

圆柱形红外硫系玻璃淬冷降温模型与实验分析*

宋宝安[†] 戴世勋 徐铁峰 聂秋华 沈祥 王训四 林常规

(宁波大学信息科学与工程学院, 宁波 315211)

(2010年10月7日收到; 2011年3月14日收到修改稿)

出炉温度和冷却速率是大尺寸硫系玻璃制备过程中的关键参数. 在热传导方程理论上, 运用最小二乘拟合的方法建立计算圆柱形硫系玻璃冷却过程温度分布的理论模型. 利用该模型对硫系玻璃的出炉温度、出炉后温度分布以及冷却速率进行了仿真分析, 并将仿真分析结果与实验数据进行了比较. 研究表明: 出炉后玻璃棒的温度处于非稳态非均匀分布, 其表面降温最快, 且速率随时间呈现指数型下降; 玻璃棒温度从中心到边缘近似呈抛物线型分布; 当以高于析晶温度 50—100 °C, 表面热交换系数 $180 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ 出炉时, 玻璃最不容易析晶. 在该理论模型指导下, 实验上获得了直径为 110 mm, 高为 80 mm 的均匀透明圆柱形硫系玻璃. 该玻璃透射谱范围是 0.8—17 μm , 在 8—12 μm 的区域内, 2 mm 厚平片的平均透过率高于 65%.

关键词: 红外硫系玻璃, 淬冷降温模型, 析晶

PACS: 42.70.Km, 44.10.+i

1. 引言

硫系玻璃是一种以 VI A 族元素 S, Se, Te 为主要组分的红外光学材料. 它具有较小的热差系数, 宽光谱透过性和优良的化学稳定性等特点, 适合运用精密模压的方法批量制备各种红外镜片, 且制作成本较单晶或多晶材料低廉. 更重要的是, S, Se 及 Te 可与其他元素形成化学计量或非化学计量组成的玻璃, 使其性能具有连续可调的优势^[1,2]. 因此, 自 20 世纪 50 年代制备成功以来, 硫系玻璃已在红外光学系统中被相继采用. 随着焦平面阵列以及非冷却式探测器技术的发展, 硫系玻璃已成为可与锗、硫化锌和硒化锌等晶体共同应用于红外热像仪开发的优良候选材料, 在枪瞄、导航、星际生命探测以及车载夜视等领域具有广阔的应用前景^[3,4]. 尽管如此, 大尺寸红外硫系玻璃的性能在很大程度上却受到了制备工艺的制约. 与传统的氧化物光学玻璃相比, 硫系玻璃制备工艺具有很强的特殊性, 它需要在真空密封的圆柱形无氧石英安瓿中进行熔制, 且无法进行搅拌, 待石英安瓿出炉后才可以对

其进行淬冷及退火, 其中装有硫系玻璃熔液的石英安瓿出炉工艺(即出炉温度和冷却速率等)对材料的红外透过特性、玻璃液固化后表面的结构具有至关重要的影响. 目前, 国内外学者在硫系玻璃制备工艺方面, 鲜有尝试借助理论建模分析玻璃出炉的热效应^[5,6], 文献[7,8]是对浮法玻璃以及非晶合金温度场进行的模拟计算. 另外, 借助于工艺经验来确定出炉温度及冷却速率, 在研制新组分且不同直径的硫系玻璃时需要反复摸索工艺, 开发周期较长.

本文是在 110 mm 口径大尺寸硫系玻璃制备实践和热传导方程理论的基础上, 运用最小二乘拟合方法构建圆柱形硫系玻璃冷却过程温度分布的理论模型. 利用该模型对硫系玻璃出炉温度、出炉后的温度分布以及冷却速率进行了仿真计算, 并与实验数据进行了比对.

2. 淬冷降温模型的建立

硫系玻璃出炉时, 全面考虑热辐射、石英安瓿边界条件以及玻璃熔融体的晃动等, 将使得理论建

* 国家自然科学基金(批准号:60878042, 60978058)、浙江省杰出青年基金(批准号:R1101263)、浙江省高等学校科研计划(批准号:Y200907654)、宁波市科技创新团队计划(批准号:2009B21007)、宁波市自然科学基金(批准号:2011A610187)、宁波大学王宽诚幸福基金和宁波大学人才工程(批准号:010011201)资助的课题.

[†] E-mail: songbaoan@nbu.edu.cn

模非常复杂,几乎无法获得解析解,即使数值求解有时能获得一些精确数据,但是其物理意义已不明确. 这样既不利于对物理问题的理解,也不利于工艺流程的改善. 仿照在激光器中工作物质的温度建模^[9,10],首先简化边界条件,因石英安瓿的热扩散率远大于硫系玻璃,故忽略其对硫系玻璃温度分布的影响. 另外,由于圆柱形石英安瓿是均匀轴对称分布,且两端绝热,可视为无限长圆棒的冷却问题,故硫系玻璃出炉后,其淬冷降温的热传导方程为^[11]

$$\frac{\partial T(r,t)}{\partial t} = \frac{k}{c\rho} \left(\frac{\partial^2 T(r,t)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T(r,t)}{\partial r} \right) \quad (0 \leq r < R, t > 0), \quad (1a)$$

$$T(r,0) = T_0 \quad (0 \leq r < R, t = 0), \quad (1b)$$

$$\frac{\partial T(R,t)}{\partial r} = -HT(R,t) \quad (r = R, t > 0). \quad (1c)$$

这里 T_0 是玻璃出炉温度, k 是玻璃热传导系数, H 是玻璃棒表面热交换系数 ($H = h/k$, h 是棒表面对流热交换系数), c 和 ρ 分别是玻璃比热容和密度, r 是玻璃棒径向位置, t 是时间, R 是玻璃棒半径. 本文为了计算方便,初始温度取为 0°C . 用分离变量法求解方程(1)可得

$$T(r,t) = \frac{2}{R^2} \sum_{m=1}^{\infty} e^{-\alpha\beta_m^2 t} \frac{\beta_m^2 J_0(\beta_m r)}{(\beta_m^2 + H^2) J_0^2(\beta_m R)} \times \int_0^R r T(r,0) J_0(\beta_m r) dr. \quad (2)$$

表2 Ge₂₈Sb₁₂Se₆₀ 硫系玻璃的一些参量在计算中的取值

参量	$k/\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$	$h/\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\text{K}^{-1}$	$T_0/^\circ\text{C}$	$c/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$	R/m	$\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\alpha/10^{-6}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
取值	0.5	180	600	0.56	0.02	4670	0.191

由表1中的数据可知,当玻璃棒的半径为30, 50和80 mm时,理论计算所得的数据要大于实验测量值. 根据表1中的数据,通过最小二乘拟合的方法可以得到热辐射的修正函数

$$f(R) = -0.22R^2 + 0.82R + 0.73. \quad (4)$$

由(3)和(4)式可得硫系玻璃淬冷降温的修正模型如下:

$$T(r,t) = \frac{2f(R)HT_0}{R} \sum_{m=1}^{\infty} e^{-\alpha\beta_m^2 t} \frac{J_0(\beta_m r)}{(\beta_m^2 + H^2) J_0(\beta_m R)} = \left(-0.44R + 1.64 + \frac{1.46}{R} \right) \times HT_0 \sum_{m=1}^{\infty} e^{-\alpha\beta_m^2 t} \frac{J_0(\beta_m r)}{(\beta_m^2 + H^2) J_0(\beta_m R)}. \quad (5)$$

由于 $T(r,0) = T_0$,所以(2)式可以简化为

$$T(r,t) = \frac{2T_0}{R} \sum_{m=1}^{\infty} e^{-\alpha\beta_m^2 t} \frac{\beta_m J_0(\beta_m r) J_1(\beta_m R)}{(\beta_m^2 + H^2) J_0^2(\beta_m R)} = \frac{2HT_0}{R} \sum_{m=1}^{\infty} e^{-\alpha\beta_m^2 t} \frac{J_0(\beta_m r)}{(\beta_m^2 + H^2) J_0(\beta_m R)}. \quad (3)$$

这里 β_m 是本征方程 $\beta_m J_1(\beta_m R) = H J_0(\beta_m R)$ 第 m 个根; J_0, J_1 分别是零阶和一阶贝塞尔函数.

推导(3)式时,忽略了热辐射的影响. 实际上,由于硫系玻璃红外透过率较高,处于高温的玻璃棒端面和内部热量可以通过电磁辐射的方式释放出来. 根据黑体辐射规律,温度处于 $200\text{--}600^\circ\text{C}$ 的硫系玻璃辐射电磁波为 $3\text{--}16\ \mu\text{m}$. 辐射换热相对比较均匀,仅影响降温的速率,不影响温度的分布. 通过理论计算结果和实验数据的比对,可以修正热辐射对降温速率的影响. 利用(3)式理论计算得出的硫系玻璃出炉后温度下降到一半时所需的时间 $t_{\text{thl}/2}$ 、实验中实际测量得到的温度下降到一半时所需时间 $t_{\text{expl}/2}$ 以及玻璃棒半径 R 一并列于表1. 理论计算过程中所使用的参量取值列于表2,表中 α 是硫系玻璃的热扩散系数.

表1 冷却到出炉温度的一半时所需时间

R/mm	$t_{\text{expl}/2}/\text{min}$	$t_{\text{thl}/2}/\text{min}$
30	3.5	3.5
50	5.0	6.0
80	7.5	11.5

3. 实 验

实验中硫系玻璃组分为 $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$,采用熔融急冷法制备. 样品的制备须经过石英安瓿的预处理、原料的称量、真空封接、熔制、退火、切割、抛光等过程. 玻璃在特制摇摆熔炉中熔制,在 950°C 下熔制15 h,确保玻璃液体均匀熔化后,使其降温并从摇摆炉中取出安瓿瓶,再用压缩空气流进行急冷,使熔融液降温凝固成玻璃态物质. 温度下降至约为出炉温度的 $1/2$ 时,将安瓿瓶放入退火炉中进行退火. 急冷时间采用秒表记录,出炉温度从摇摆炉中读取并记录,急冷后玻璃的温度用手持式红外测温

仪记录. 硫系玻璃棒经过切片、粗磨、精抛后采用美国尼高力公司生产的 380 型傅里叶红外光谱仪测量红外透射谱.

硫系玻璃从摇摆炉中取出时的温度及压缩空气流的急冷速率决定了其冷却所需时间,同时也会影响玻璃的均匀性以及红外透过特性. 本文主要目的是从理论上建立硫系玻璃出炉后的淬冷降温模型,用以指导不同直径的硫系玻璃棒的制备,以期获得具有良好性能的大尺寸硫系玻璃.

4. 结果分析

4.1. 温度分布

由理论模型计算可得,硫系玻璃棒冷却时,温度 T 随时间 t 和径向位置 r 的变化如图 1 所示,由图 1 可知,玻璃棒出炉后,其表面降温速率最快且随时

间呈现指数型下降,玻璃棒温度从中心到边缘近似呈抛物线型分布. 随着玻璃棒半径的增大,玻璃棒中心降温速率逐渐变慢,冷却所需时间逐渐变长. 理论上,当玻璃棒的半径大于 80 mm 时,棒中心将析晶失透.

4.2. 出炉温度与析晶时间

硫系玻璃的析晶区域是 400—550 °C,利用模型仿真分析了半径为 20 mm 的玻璃棒中心冲过析晶区所需时间 t 与出炉温度 T_0 之间的关系,结果如图 2 所示. 从图 2 可以看出,在初始阶段,出炉温度的升高可以显著降低冲过析晶区域的时间,但是当硫系玻璃棒以高于析晶温度 150 °C 以上出炉时,冲过析晶区所需时间 t 与出炉温度 T_0 的关系曲线变化就比较平缓. 玻璃刚出炉时,由于玻璃棒整体温度相等,故棒中心的温度保持不变. 当玻璃棒侧面对流换热使其形成一定的温度梯度后,棒中心开始

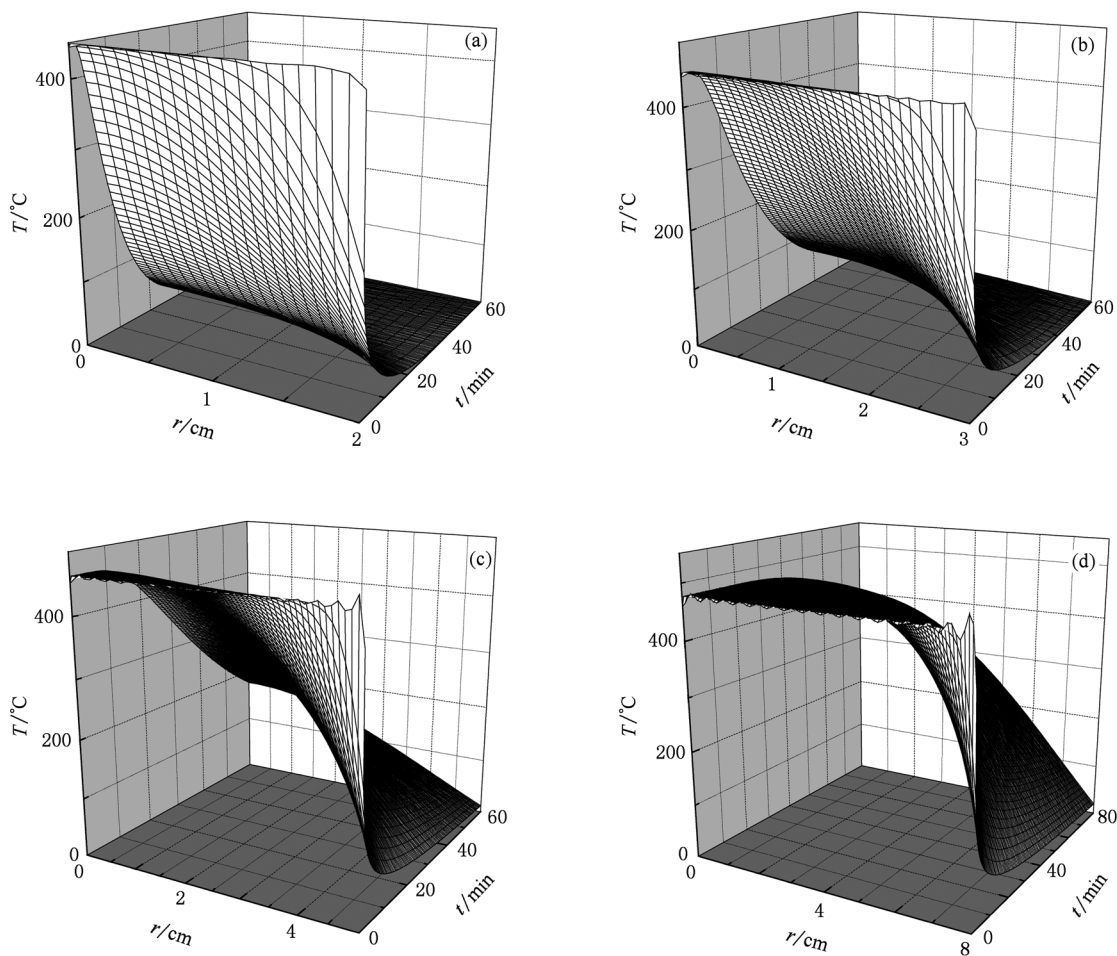


图 1 硫系玻璃棒出炉后温度 T 随时间 t 和径向位置 r 的变化 (a) $R = 20$ mm, (b) $R = 30$ mm, (c) $R = 50$ mm, (d) $R = 80$ mm

降温. 由此可知,当高于析晶温度约 50—100 °C 出炉,玻璃最不容易析晶,温度过高或过低均不利于获得均匀透明的硫系玻璃棒. 玻璃棒刚出炉时,棒中心温度高于析晶温度,当中心温度处于析晶区域时,玻璃棒中心降温加快,故以高于析晶温度 50—100 °C 出炉时,易获得均匀透明的硫系玻璃棒.

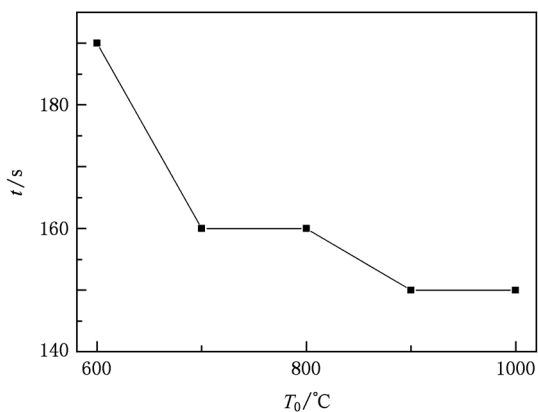


图2 玻璃棒中心冲过析晶区所需时间 t 与出炉温度 T_0 的关系

4.3. 辐射换热的影响

采用(3)式计算所得和实验测得的硫系玻璃出炉后温度下降一半所需时间 t 与半径 R 之间的关系如图3所示. 从图3可以看出,随着半径的增大,理论计算值将大于实验测量值. 这是因为随着玻璃棒半径的增大,端面热辐射所占比例随之增大. 玻璃棒出炉时,玻璃管上方是真空,下方为绝热材料,由对流引起的玻璃两端的热交换可以忽略,但是端面热辐射引起的热交换会随着玻璃棒半径的增大而增大. 玻璃棒侧面采取冷空气对流急冷的方法使其冷却,温度下降较快. 由于辐射换热速率近似与温

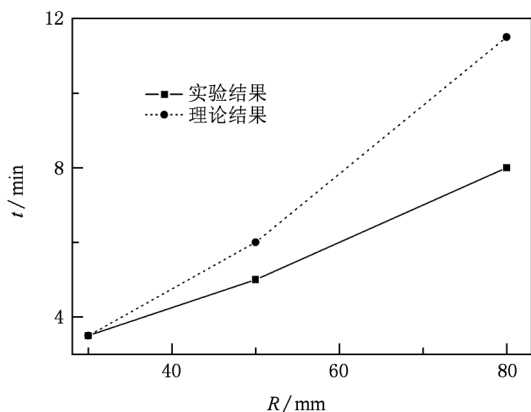


图3 硫系玻璃出炉后温度下降一半所需时间 t 与半径 R 的关系

度的4次方成正比,所以玻璃棒侧面辐射换热随着温度降低而迅速减小,与对流换热相比几乎可以忽略. 由此可知,辐射换热主要发生在玻璃棒的两个端面,并且随着玻璃棒半径的增大,端面辐射换热所占比例增大,结果如表3所列. 表3中 Q 是总的热流量, Q_1 是对流热流量, Q_2 是辐射热流量, η 是 Q_2 与 Q 之比,表中数据是在表面对流热交换系数 $h = 180 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \text{K}^{-1}$ 、出炉温度 $T_0 = 600 \text{ } ^\circ\text{C}$ 时获得的.

表3 热辐射所占比例

R / mm	Q / W	Q_1 / W	Q_2 / W	$\eta / \%$
30	240	231	9	3.75
50	280	231	49	17.5
80	560	433	127	22.7

4.4. 红外透过特性

在该理论模型指导下,成功制备了直径为 110 mm 的大口径均匀透明 Ge28 硫系玻璃,该玻璃与德国 Vitron 公司生产的 IG5 玻璃组分相近. 我们对比测量了厚度为 2 mm 的 Ge28 玻璃和 IG5 玻璃平行平片的红外透射谱,结果如图4所示. 从图4可以看出,在 3—15 μm 区域透射谱线比较平坦,Ge28 玻璃相对于 IG5 玻璃在 12.8 μm 处的 Ge—O 吸收峰较小,在 4.5 μm 处的 Se—H 吸收峰较大. 通过采用特殊的工艺可以进一步减小杂质元素 H 和 O 的含量,进而减小 Ge—O 和 Se—H 吸收峰的影响. Ge28 玻璃在 10.6 μm 的折射率是 2.60,2 mm 厚的平片在 8—12 μm 区域内的平均透过率高于 65%,镀膜后平均透过率可达 98%,温度为 20 °C 时,热差系数约为 $50 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$,该玻璃能较好地应用在枪瞄、导航、星际生命探测和车载夜视等领域.

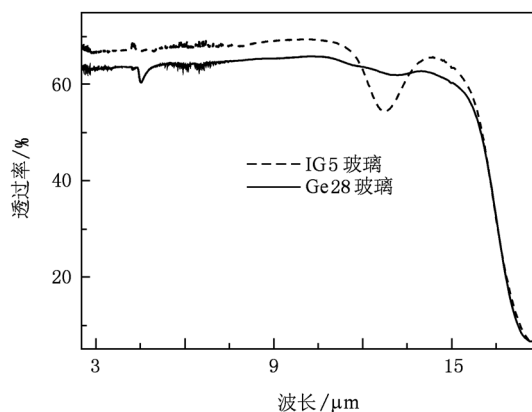


图4 硫系玻璃的红外透射谱

5. 结 论

通过理论推导与实验比对的方法,构建了硫系玻璃棒出炉后淬冷降温理论模型,并利用该模型对玻璃的出炉情况进行了仿真分析.研究表明:玻璃出炉后淬冷降温时,其温度处于非稳态非均匀分布,表面降温最快,且随时间呈现指数型下降;玻璃棒从中心到边缘的温度近似呈抛物线型分布;最佳出炉温度高于析晶温度 50—100 °C,温度过高或过低都不利于获得均匀透明的玻璃样

品;随着半径的增大,热辐射所占比例增大,需要利用修正函数来近似表征热辐射的影响,本文运用最小二乘拟合的方法,获得了表面热交换系数是 $180 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ 的硫系玻璃棒出炉后温度分布的修正模型.在该理论模型指导下,实验上获得了直径为 110 mm、截止波长大于 $15 \mu\text{m}$ 的均匀透明 Ge28 硫系玻璃.该玻璃在 $10.6 \mu\text{m}$ 处的折射率是 2.60,在 8—12 μm 区域内 2 mm 厚平片的平均透过率高于 65%,镀膜后可达 98%,在枪瞄、导航、星际生命探测以及车载夜视等领域具有广阔的应用前景.

- [1] Liao Y B, Xu L, Yang F, Liu W Q, Liu D, Xu J, Ma Z Y, Chen K J 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 6563 (in Chinese) [廖远宝、徐岭、杨非、刘文强、刘东、徐骏、马忠元、陈坤基 2010 物理学报 **59** 6563]
- [2] Zhang T, Song Z T, Liu B, Liu W L, Feng S L, Chen B 2007 *Chin. Phys. B* **16** 2475
- [3] Valentina F K 1996 *Glasses for Infrared Optics* (New York: CRC Press) p77
- [4] Chen G R, Zhang X H 2004 *Bull. Chin. Ceram. Soc.* **23** 3 (in Chinese) [陈国荣、章向华 2004 硅酸盐通报 **23** 3]
- [5] Petrovic A F, Lukic S R, Strbac D D 2004 *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **6** 1167
- [6] Sez nec V, Ma H L, Zhang X H, Nazabal V, Adam J L, Qiao X S, Fan X P 2006 *Opt. Mater.* **29** 371
- [7] Zhang Q, Chen Z J, Li Z X 2009 *J. Eng. Thermophys.* **30** 1009 (in Chinese) [张勤、陈泽敬、李志信 2009 工程热物理学报 **30** 1009]
- [8] Wang Z Y, Yang Y S, Tong W H, Li H Q, Hu Z Q 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1953 (in Chinese) [王珍玉、杨院生、童文辉、李会强、胡壮麒 2006 物理学报 **55** 1953]
- [9] Wang M Z, Duan W T, Cao D X, Zheng J G, Jiang X Y, Li M Z, Tan J C, Yu H W, Jing F 2010 *High Power Laser and Particle Beams* **22** 36 (in Chinese) [王明哲、段文涛、曹丁象、郑建刚、蒋新颖、李明中、谭吉春、於海武、景峰 2010 强激光与粒子束 **22** 36]
- [10] Yang H, Zhang Y K, He Y P 2010 *Chin. J. Lasers* **37** 49 (in Chinese) [杨浩、张引科、贺艳平 2010 中国激光 **37** 49]
- [11] Yang S M, Tao W Q 1998 *Heat Transfer* (Beijing: Higher Education Press) p26 (in Chinese) [杨世铭、陶文铨 1998 传热学 (北京:高等教育出版社) 第 26 页]

Model of quench cooling and experimental analysis of cylindrical infrared chalcogenide glass^{*}

Song Bao-An[†] Dai Shi-Xun Xu Tie-Feng Nie Qiu-Hua Shen Xiang Wang Xun-Si Lin Chang-Gui

(Faculty of Information Science and Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

(Received 7 October 2010; revised manuscript received 14 March 2011)

Abstract

The tapping temperature and the cooling rate are the key parameters during the development process of chalcogenide glass. Based on the theory of heat conduction equation, a model for calculating the temperature distribution of cylindrical chalcogenide glass is established using the least square fitting method in this paper. The tapping temperature, the temperature distribution and the cooling rate are simulated by using the model. The simulation results are compared with experimental data. The results show that the glass temperature stays in a non-steady non-uniform distribution, the surface cooling is the fastest, and the temperature decreases exponentially with time when the glass is tapped off from the furnace; the temperature of glass rod from the center to the edge is approximately of parabola distribution; the crystallization is the most difficult when the glass is tapped off at 50—100 °C higher than crystallization temperature and a surface heat exchange coefficient of $180 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \text{ K}^{-1}$. Under the guidance of the theoretical model the uniform and transparent chalcogenide glass with a diameter of 110 mm and height of 80 mm is obtained. The glass transmission spectrum range is 0.8—17 μm . The 2 mm thick flat sheet has the average transmittance higher than 65% in a 8—12 μm range.

Keywords: infrared chalcogenide glass, model of quench cooling, crystallization

PACS: 42.70.Km, 44.10.+i

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60878042, 60978058), the Foundation for Distinguished Young Scholars of Zhejiang Province, China (Grant No. R1101263), the Scientific Research Program of Institution of Higher Education of Zhejiang Province, China (Grant No. Y200907654), the Science and Technology Innovation Research Team Program of Ningbo, China (Grant No. 2009B21007), the Natural Science Foundation of Ningbo, China (Grant No. 2011A610187), the K. C. Wong Magna Foundation of Ningbo University, China and the Talent Program of Ningbo University, China (Grant No. 010011201).

[†] E-mail: songbaoan@nbu.edu.cn