

红外热成像系统用硫系玻璃的熔制技术

刘永华,祖成奎,赵 华,王 琪,王衍行,韩 滨,赵慧峰,金扬利

(中国建筑材料科学研究总院,北京 100024)

摘 要: 硫系玻璃是一种理想的红外光学透过材料,在红外热成像技术领域具有显著的应用价值。红外热成像技术要求所用硫系玻璃材料具有高透过、高均匀、大尺寸等性能优势和批量化、低成本制备特点,玻璃的熔制技术是有效解决上述需求的关键所在。概括介绍了硫系玻璃的真空密封安瓿瓶熔制、真空/气氛保护坩埚熔制技术和装置,特别提出和说明了一种硫系玻璃熔制新方法——气氛保护下的二次熔制方法,详细分析了该方法对硫系玻璃的光谱性能、内在光学质量和光学均匀性的影响,研究发现:随着保护气体纯度提高到 99.999%,二次熔制后玻璃的光谱透过性能与真空密封安瓿瓶中接近,玻璃的内在光学质量和光学均匀性均显著改善。

关键词: 硫系玻璃; 熔制技术; 热成像

中图分类号: TN213 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2276(2015)05-1472-05

Melting technology of chalcogenide glass for infrared thermal imaging system

Liu Yonghua, Zu Chengkui, Zhao Hua, Wang Qi, Wang Yanhang, Han Bin, Zhao Huifeng, Jin Yangli

(China Building Materials Academy, Beijing 100024, China)

Abstract: Chalcogenide glasses is an ideal infrared transmitting optical material, were widely applied in the area of infrared thermal imaging which requires chalcogenide glasses not only have properties advantages for example larger transmission and better homogeneity and larger size, but also have processing characteristic with large volume and low cost. The key to effective satisfied above mentioned requirements is glass's melting technology. The vaccum melting technology in sealed ampoule and vacuum/atmosphere melting technology in crucible and their equipments were introduced. Specially a new chalcogenide glass melting method was mentioned and explained, which was a second melting protected with atmosphere, the influences on transmitting diagram and internal optical character and homogeneity melted with atmosphere protective were analyzed in detail. Glass's transmission was closed to those melted in sealed ampoule, in addition the internal optical character and homogeneity were improved via second melting protected with nitrogen atmosphere which purity is 99.999%.

Key words: chalcogenide glass; melting technology; thermal imaging

收稿日期:2014-09-11; 修订日期:2014-10-15

基金项目:国防配套科研项目

作者简介:刘永华(1977-),女,高级工程师,硕士,主要从事红外特种玻璃的研究。Email: liuyhua@aliyun.com

0 引言

红外热成像技术是集光、机、电等尖端技术于一体的高新技术,在侦察、监视、瞄准、射击指挥和制导等军事方面的应用要求越来越高,被许多国家纳入国防发展战略^[1-2]。此外,随着红外探测器技术的不断发展,特别是低成本、非制冷型探测器的出现,红外热成像技术在安防、消防和汽车等民用市场的应用不断扩大^[3-7]。

作为红外热成像系统的一个非常重要的组成部分,红外光学元件多由锗单晶、硒化锌、硫化锌和硫系玻璃加工而成。与晶体类红外光学材料相比,硫系玻璃是一种新型的热成像系统用光学材料,具有类似于锗单晶的红外透过性能,其透过波段可覆盖 1~3 μm , 3~5 μm 和 8~12 μm 三个大气窗口;采用熔体淬冷法获得,生产效率高、周期短、成本低;具有优良的温度—粘度特性,可采用精密模压方法在短时间内批量制备性能一致的复杂型面光学元件;最重要的是具有较低的折射率温度系数,因此在红外热成像系统的热离焦调整和色差校正中具有重要作用。近年来随着红外探测器价格的下降和红外热像仪在民用领域应用加快,硫系玻璃逐渐部分取代红外晶体,成为红外热成像仪镜头的极佳候选材料。

红外热成像技术不仅要求硫系玻璃等光学材料具有优良的红外光谱透过性能、较高的光学均匀性、较大的尺寸等性能优势,而且还要求其具有批量化、低成本的制备特点,以满足日益提高的成像质量和批量应用的发展趋势。

熔制是红外硫系玻璃光学元件制备的核心和关键,不仅决定了玻璃的品质,而且对玻璃制品的尺寸和批量化制备具有非常重要影响。硫系玻璃所用原料(S、Se等)均具有较高的蒸汽压,且极易受到环境杂质的影响, C^+ 、 H^+ 、 OH^- 、 O^{2-} 等杂质离子与玻璃组成相结合,在红外透过光谱中引起强烈的吸收,因此无法用普通的玻璃熔制技术和设备来制备。

文中以红外热成像系统用硫系玻璃的熔制技术为研究对象,概括介绍了硫系玻璃的真空密封安瓿瓶熔制、真空/气氛保护坩埚熔制等两种不同的熔制技术。在此基础上,详细说明了硫系玻璃的二次气氛保护熔制方法,以及采用该方法生产的产品

的光谱透过性能、内在光学质量和光学均匀性等技术指标。

1 硫系玻璃的熔制技术

1.1 安瓿瓶摇摆炉熔制技术

为了避免环境对硫系玻璃性能(特别是红外透过性能)的影响,有效控制成分的挥发,最广泛采用的硫系玻璃熔制技术(如图1所示)是将原料放置在石英安瓿瓶瓶内,抽真空到 10^{-2} ~ 10^{-4} Pa 后用火焰进行封接,然后将石英安瓿料瓶在摇摆炉内进行高温长时间熔制,待熔化均匀后,将安瓿瓶取出在冷介质中进行淬冷,完成玻璃的成型^[8-10]。

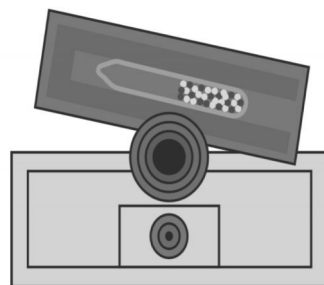


图1 真空安瓿瓶摇摆炉熔制技术示意图

Fig.1 Sketch map of melting used vacuum ampoule in rock furnace

随着硫系玻璃制备技术的进步,国内外许多研究机构对上述技术进行了改进。其中,美国的AMI公司对该技术进行了改进,发明了一种集提纯—化合—铸型为一体的封闭式硫系玻璃制备装置^[11],如图2所示。该装置包括合成室和铸型室,在两室的连接处还设有过滤器。利用该装置,单炉产量可达到 9 kg,玻璃的光学均匀性达到 1×10^{-4} 。

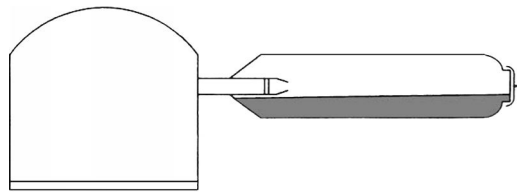


图2 AMI公司的封闭式硫系玻璃化合浇铸装置

Fig.2 AMI closed chalcogenide glass compounding and casting units

具体使用过程如下,(1)首先将硫系玻璃原料装入合成室,对装置内的原料进行纯化处理,然后再用一个盖子将合成室的开口封死,使之成为一个密闭的装置。(2)装置放在一个双温区的水平加热炉内,首先对合成室进行加热,并施加垂直运动使原料反

应。(3)经过一段时间之后,运动停止,对合成室升温使玻璃由过滤装置蒸馏到铸型室。(4)待蒸馏完成后,再次启动垂直运动,充分混合铸型室内的玻璃。(5)最后将铸型室降温到稍高于玻璃的转变温度,打开炉子对铸型室吹空气冷却,使内部的玻璃液形成直径为 8 in(1 in=2.54 cm)的玻璃柱体。(6)待玻璃液充分冷却后,打破装置取出玻璃,进行精密退火。

1.2 坩埚真空/气氛熔制技术

2004年,Umicore公司在专利中首次公布了硫系玻璃的真空/气氛坩埚熔制技术^[2]。该技术发明了一种特殊的熔制装置(如图3所示),装置主要包括石英反应器10(即坩埚),用来承载硫系玻璃原料和玻璃液;石英反应器的底部设有一个漏料口19,可将玻璃液漏到指定模具内;搅拌棒16,用来混合反应器中的原料;热电偶17,用来测量反应器内的温度;反应仓11,用来存放石英反应器。

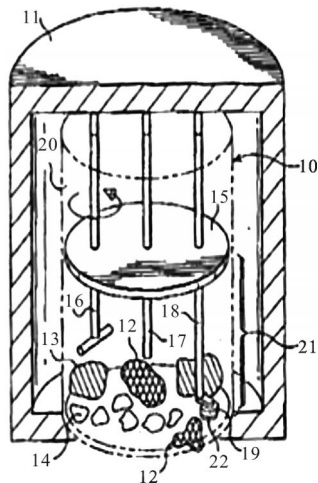


图3 Umicore公司的气氛保护制备装置

Fig.3 Atmosphere protecting preparation system of Umicore

具体的制备工艺分为以下步骤:将硫系原料装到反应器内,加热硫系原料使反应器温度升高到至少一种成分的熔点之上;搅拌反应原料;保持正压使之高于反应熔体一个大气压;将反应熔体降温到浇铸温度;浇铸玻璃形成平片或其它要求形状。

发明中采用了以下五种措施来控制硫系玻璃原料Se的损耗,即:(1)在玻璃液面加一保护层,用物理方法防止Se从玻璃熔体向外迁移,该保护层可以是一种不与硫系玻璃发生反应,同时密度小于

Se,如石英玻璃片等,(2)反应仓内保持0.2 MPa的正压,由氮气、氦气或氩气等惰性气体形成,(3)反应仓壁整体加热,防止挥发的Se在仓壁上冷凝,(4)采用多种方式进行温度测量,控制加热器的加热效率,进而控制相变过程的热平衡,(5)利用搅拌工艺控制反应速率,在测温装置探测到放热反应时,降低搅拌速度来控制温度升高速率,保证反应充分进行。

2 气氛保护二次熔制技术

由于硫系玻璃敏感的军事应用价值,巨大的市场前景以及制备技术的独特性,直到20世纪初,硫系玻璃制备的关键技术和市场完全被美国的AMI公司、比利时的Umicore公司和德国的VITRON公司所垄断。

中国建筑材料科学研究总院多年来致力于大尺寸、高均匀硫系玻璃制备技术研究,在2013年发明了硫系玻璃的二次气氛保护熔制技术^[3],该技术首先在安瓿瓶内获得充分反应的玻璃熟料,然后将熟料在自行设计、制造的真空/气氛炉内进行二次熔制。这一技术的优点在于:在充分的机械搅拌作用下,玻璃液的均匀性大幅提高,可采用浇铸和漏料等多种成形方式,制品尺寸达200 mm×200 mm;使用硫系玻璃熟料为原料,在熔制过程中的少量挥发不会对玻璃性能造成显著影响;对二次气氛熔制设备要求较低,过程工艺简单、操作方便,但生产效率大幅提高,以6~8 kg的单坩埚玻璃液量为例,二次熔制的一个生产周期约8~12 h。

2.1 红外光谱透过性能

原料纯度、熔制环境是影响硫系玻璃光谱性能的两个关键因素。为了排除原料纯度对硫系玻璃光谱性能的影响,笔者在熔制之前对原料进行了纯化处理,并适当引入50~100 ppm(1 ppm=10⁻⁶)的除氧剂。一次熔制后获得的玻璃熟料保存于惰性气体环境下,避免受到二次污染。在二次熔制过程中,环境气氛对玻璃的光谱透过性能具有重要影响。图4为不同熔制环境下制备的硫系玻璃样品的红外透过光谱。图中,a为在密封安瓿瓶内制备;b为在高纯氮气保护下二次熔制;c为在普通氮气保护下二次熔制。由图4可以看出:通过采用高纯度的保护气体

($\geq 99.999\%$), 二次熔制后玻璃的红外透过性能与普通密闭安瓿瓶制备的指标基本一致, 仅在 $12.8 \mu\text{m}$ 附近略有下降。但是如使用的保护气体纯度不够, 由于气体中杂质分子的存在, 将极大地影响玻璃的红外透过性能, 甚至可能使红外透过截止波长前移至 $12 \mu\text{m}$ 附近。

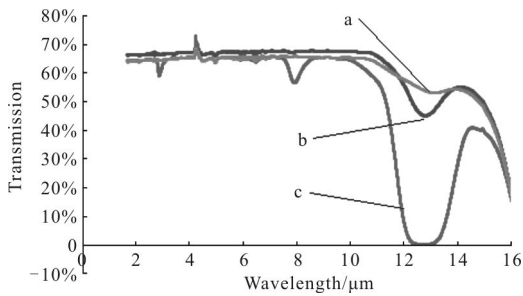


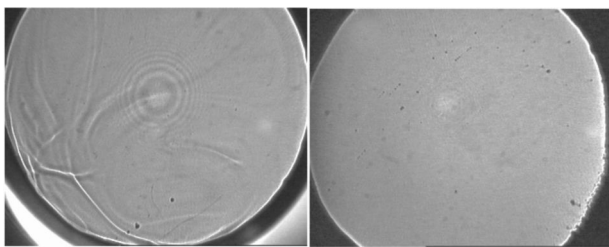
图 4 不同熔制环境下玻璃的红外光谱

Fig.4 IR spectrum of glasses melted under different melting atmosphere

2.2 内在光学质量

以 $110 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ 的玻璃样品为考核对象, 对比了二次气氛保护熔制前后玻璃的内在光学质量。

采用红外透视成像分析系统对内在光学均匀性进行定性评价。使用密闭安瓿瓶制备的硫系玻璃样品, 玻璃均化效果不好, 最终制品中有一定的条纹, 如图 5(a)所示。二次气氛保护熔制之后, 通过充分的机械搅拌, 玻璃液得以完全均化, 玻璃透视成像照片中无可见的条纹, 如图 5(b)所示。



(a) 安瓿瓶制备的硫系玻璃 (b) 气氛保护熔制的硫系玻璃

(a) Chalcogenide glass processed in the ampoule (b) Chalcogenide glass processed under atmosphere

图 5 二次熔制对玻璃内在光学质量的影响

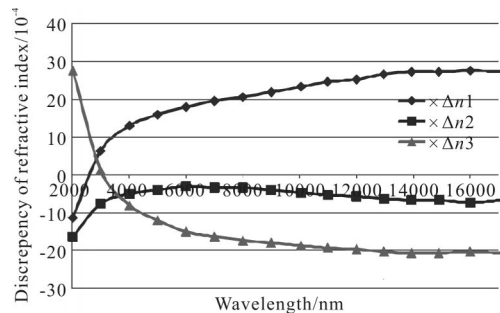
Fig.5 Influence of second-melting on glass's inner optical characters

2.3 光学均匀性

以 $110 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ 的玻璃样品为考核对象, 采用椭圆仪和红外激光干涉仪对比分析了二次气氛保护熔制前后玻璃的光学均匀性。

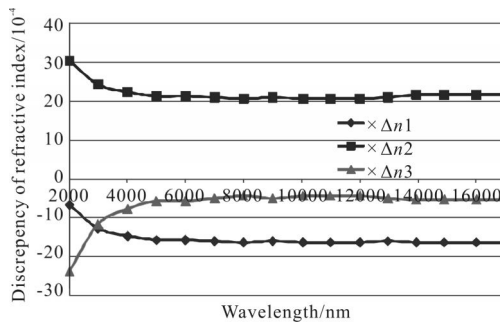
首先采用椭圆仪对玻璃的折射率及分散性进行

测试, 测试自试样中心至边缘均匀选取三个测试点, 对测试结果取平均值, 然后计算每个测试点的折射率与平均值的差值, 得出折射率分散性分析结果, 如图 6 所示。由图 6(a)可以看出: 采用安瓿瓶法制备的硫系玻璃, 各测试点与折射率平均值的分散性随波长变化, 由 $-20.3 \times 10^{-4} \sim 27.6 \times 10^{-4}$; 采用气氛保护二次熔制方法制备的硫系玻璃, 各测试点的折射率分散性变化范围在 $-20.3 \times 10^{-4} \sim 29.3 \times 10^{-4}$, 从该对比可以发现: 折射率分散性差异不明显。



(a) 安瓿瓶制备的硫系玻璃

(a) Chalcogenide glass processed in the ampoule



(b) 气氛保护熔制的硫系玻璃

(b) Chalcogenide glass processed under atmosphere

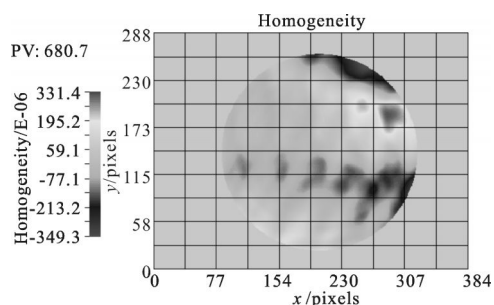
图 6 二次熔制对玻璃折射率分散性的影响

Fig.6 Influence of second-melting on dispersion of glass's index of refraction

为了进一步地明确气氛保护二次熔制方法对玻璃光学均匀性的影响, 采用红外激光干涉仪对玻璃的均匀性进行测试, 测试结果如图 7(a)、7(b)所示。采用安瓿瓶方法获得的硫系玻璃, 光学均匀性为 6.8×10^{-4} ; 而二次气氛保护熔制之后, 光学均匀性大幅改善, 可达到 1.4×10^{-4} , 光学均匀性提高了近 80%。

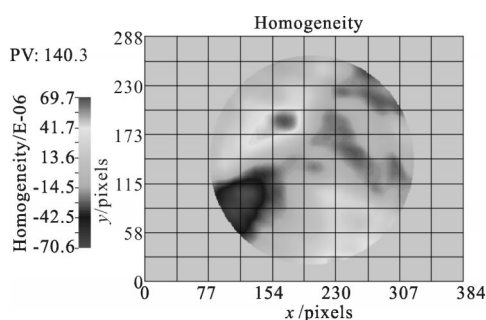
激光干涉仪与椭圆仪在分析玻璃光学均匀性方面存在较大差别, 其原因在于椭圆仪法的测试精度有限, 且为点状测试, 选取的区域有限, 所以分析结

果不能反映整块玻璃的均匀性。



(a) 安瓿瓶制备的硫系玻璃

(a) Chalcogenide glass processed in the ampoule



(b) 气氛保护熔制的硫系玻璃

(b) Chalcogenide glass processed under atmosphere

图7 二次熔制对玻璃光学均匀性的影响

Fig.7 Influence of second-melting on glass's optical homogeneity

3 结论

作为硫系玻璃制备的核心和关键工序，熔制技术和装备决定了硫系玻璃在红外热成像技术领域的应用范围，为此国内外相关研究机构对硫系玻璃的熔制技术进行了大量研究，论文概括介绍了国内外硫系玻璃广泛采用的真空密封安瓿瓶熔制技术和真空/气氛保护坩埚熔制技术。在此基础上提出了硫系玻璃的气氛保护二次熔制方法，并对比分析了该方法对光谱透过性能、内在光学质量和光学均匀性等技术指标的影响规律，研究发现：二次熔制所使用的气体纯度对玻璃光谱性能具有非常重要的影响，当气体纯度足够高时，硫系玻璃的光谱透过性能与真空密封安瓿瓶中的相当；二次熔制后，玻璃的内在光学质量和光学均匀性均大幅改善。

参考文献：

[1] Wang Ruifeng, Yang Xianjiang, Wu Weidong. Development

of infrared thermal imaging technology [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2008, 37(S): 699-702. (in Chinese)

王瑞凤, 杨宪江, 吴伟东. 发展中的红外热成像技术[J]. *红外与激光工程*, 2008, 37(S): 699-702.

[2] Xing Suxia, Zhang Junju, Chang Benkang, et al. Recent development and status of uncooled IR thermal imaging technology[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2004, 33(10): 441-444. (in Chinese)

邢素霞, 张俊举, 常本康, 等. 非制冷红外热成像技术的发展与现状[J]. *红外与激光工程*, 2004, 33(10): 441-444.

[3] Luo Shoujun, Huang Fuyuan, Zhan Daojiao, et al. Development of chalcogenide glasses for infrared thermal imaging system [J]. *Laser & Infrared*, 2010, 40(1): 9-13. (in Chinese)

骆守俊, 黄富元, 詹道教, 等. 硫系玻璃在红外成像系统应用进展[J]. *激光与红外*, 2010, 40(1): 9-13.

[4] Dai Shixun, Chen Huiguang, Li Maozhong, et al. Chalcogenide glasses and their infrared optical applications[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2012, 41(4): 847-852. (in Chinese)

戴世勋, 陈惠广, 李茂忠, 等. 硫系玻璃及其在红外光学系统中的应用[J]. *红外与激光工程*, 2012, 41(4): 847-852.

[5] Shi Guangwei, Zhang Xin, Wang Lingjie, et al. Application of the new chalcogenide glass in design of low cost thermal imaging systems [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2011, 40(4): 615-619. (in Chinese)

史广维, 张新, 王灵杰, 等. 新型硫系玻璃在低成本热成像系统设计中的应用 [J]. *红外与激光工程*, 2011, 40(4): 615-619.

[6] Guimond Y, Bellec Y. IR moulded optics for thermal imaging[C]//SPIE, 2003, 5074: 807-813.

[7] Amy Graham, Richard A LeBlanca, Ray Hilton Sr. Low cost infrared glass for IR imaging applications [C]//SPIE, 2003, 5078: 216-224.

[8] Peter J Melling, Osama H ElBayoumi. The processing of infrared transmitting glasses[C]//SPIE, 1992, 1761: 298-308.

[9] Seddon A B. Chalcogenide glasses: a review of their preparation, properties[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1995, 184: 44-50.

[10] Lezal D, Pedlikova J, Zavadi J. Chalcogenide glasses for optical and photonics applications[J]. *Chalcogenide Letters*, 2004, 1(1): 11-15.

[11] A Ray Hilton. Chalcogenide Glasses for Infrared Optics[M]. New York: The McGraw-Hill Companies, Inc, 2010: 77-87.

[12] Umicore. System for preparing chalcogenide glass: European Patent, EP 1 775 268 A1[P]. 2004-04-06.

[13] 中国建筑材料科学研究总院. 一种 Ge-Sb-Se 系统红外玻璃的制备方法及设备: 中国, 201310160825.5[P]. 2013-05-06.