

红外透光多晶材料不等厚压制工艺原理

陈 宁 饴

(中国科学院上海技术物理研究所)

摘要——平面型热压透光多晶透明度的不均匀问题是普遍存在的。为解决这一问题,作者提出了不等厚压制工艺原理。本文阐述这一工艺原理,并介绍基于这一工艺原理而设计的具有不等厚结构的热压模具,以及有关模具设计的经验公式。

一、引 言

热压始终是研制红外光学材料的重要手段之一。利用热压技术,可以获得一系列高强度的光学多晶材料。随着热压工艺的不断改进,借助热压手段可以压制很多品种的光学材料。

但在利用热压方法压制平面型透光多晶时,经常会遇到透明度不均匀的问题。适当改变热压条件,即改变压力或温度,有可能使均匀性得到改善,但这不是很有效的办法。因为就既定的模具材料来说,高温强度是限定的,所以,可以改变的温度-压力范围受到限制。为使模具不致损坏,热压温度升高后,压力就需相应地降低。反之,热压压力升高后,温度则需相应地降低。现有的最佳模具材料为镍基高温合金,当温度为 800°C 时,其实际使用最大压力约为 4 t/cm^2 ,基于这一强度来压制直径大于 100 mm 、厚度大于 5 mm 的平面型硫化钨和氟化镁之类的红外窗口材料时,透明度不均匀将是普遍存在的问题。

为解决平面型热压透光多晶透明度不均匀问题,本文提出不等厚压制的工艺原理,并介绍基于这一工艺原理而设计的具有不等厚结构的热压模具以及有关模具设计的经验公式。最后简单介绍有关大块氟化镁多晶的热压结果。

二、工 艺 原 理

热压过程是多晶粉末堆积成的坯块的致密化过程,它与单晶生长过程有重大区别。但是可以认为:在受压坯块转变为高密度多晶体的过程中,致密化也是先从某一小区域开始,然后逐渐扩大,直至遍及整个热压样品的。对于具有一定厚度的圆形平片热压坯块,如果致密化过程首先从坯块边缘开始,然后逐步扩大到中心区域的话,残留在粉末坯块内部的少量气体和其它挥发性杂质就难以逸出坯块,并往往集中于中心区域,它们对光辐射形成散射和

本文1982年8月31日收到。

吸收,最后导致样品中心区域不透明^[3]。反之,如果致密化过程首先从样品的中心区域开始,然后逐步扩大到样品边缘的话,则在整个热压过程中,坯块中的气体和其它挥发物就可能逸出坯块,最后获得透明度均匀的热压样品。

可以设想,如果根据热压样品的几何形状,人为地使某一区域具有类似于单晶生长过程中籽晶所起的作用,则致密化的方向就有可能控制了。不等厚压制的工艺原理就是基于这一设想而提出来的。可以证明:只需在热压模具内适当配置不等厚结构,就可以控制热压致密化的方向,从而在热压过程结束后获得透明度均匀的样品。

设有图1所示的模压装置。其中A为上压杆,A为下压杆,C为圆筒模套。上压杆的底面(施压面)为圆平面,下压杆的上平面(受压面)为阶梯面,阶梯的上、下面具有相等的面积。在上、下压杆之间松装了粉料。

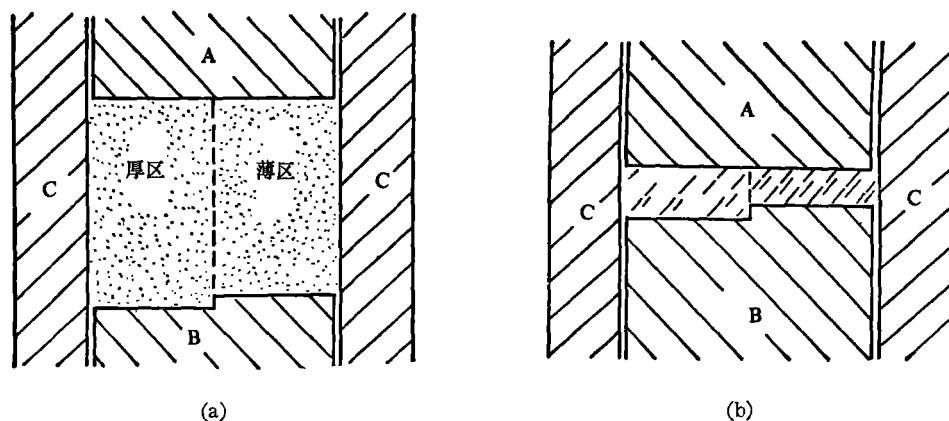


图1 不等厚压制过程示意图

(a) 受压前 (b) 受压后(薄区已完全致密,厚区未完全致密)

假设松装后粉粒的分布是均匀的,而且粉料具有较大的比表面,所以粉粒间的楔合是良好的。

因此可以认为,在图1(a)中的薄区尚未完全致密(相对密度 $D < 1$)的一段时间内,薄区与厚区的粉料不增减,即

$$|\Delta m_1| = |\Delta m_2| = 0, \quad (1)$$

这里 m_1 代表薄区的粉料质量, m_2 代表厚区的粉料质量。

$$\text{再令} \quad m_1 = C m_2, \quad (2)$$

其中 C 为小于1的常数。

于是,在热压开始后的一段时间内,由于上压杆的施压位移,薄区和厚区粉块的致密速率分别为

$$\text{薄区:} \quad \frac{dD_1}{dt} = -\frac{m_1}{V_1^2 d_0} \frac{dV_1}{dt}, \quad (3)$$

$$\text{厚区:} \quad \frac{dD_2}{dt} = -\frac{m_2}{V_2^2 d_0} \frac{dV_2}{dt}, \quad (4)$$

其中 V_1 和 V_2 分别为薄区和厚区的体积, D_1 和 D_2 分别为薄区和厚区的相对密度, d_0 为热压材料的理论密度。

在上压杆为直圆柱的条件下,有

$$\frac{dV_1}{dt} = \frac{dV_2}{dt} = \frac{dV}{dt}, \quad (5)$$

由式(2)-(5)得

$$\frac{dD_1}{dt} = \frac{CV_2^2}{V_1^2} \frac{dD_2}{dt}, \quad (6)$$

由于

$$\frac{D_1}{D_2} = \frac{CV_2}{V_1},$$

所以有

$$CV_2^2 = \frac{V_1^2}{C(D_2/D_1)^2}. \quad (7)$$

设上压杆位移施压的初始时刻为 t_0 , 在 $t=t_0$ 时, 粉料的分布是均匀的, 即

$$D_1|_{t_0} = D_2|_{t_0}, \quad (8)$$

而 $C < 1$, 所以由式(7)和式(8)得

$$CV_2^2|_{t_0} > V_1^2|_{t_0}, \quad (9)$$

由式(6)和式(9)得

$$\left. \frac{dD_1}{dt} \right|_{t_0} > \left. \frac{dD_2}{dt} \right|_{t_0}. \quad (10)$$

在 $t_1 = t_0 + \Delta t_1$ 时, 如果在 Δt_1 时间间隔内薄区仍未完全致密 ($D < 1$), 于是薄区和厚区的粉料不增减, 据式(8)、(10), 并在式(5)的条件下得

$$D_1|_{t_1} > D_2|_{t_1}, \quad (11)$$

由式(7)得

$$CV_2^2|_{t_1} > V_1^2|_{t_1}, \quad (12)$$

由式(6)和式(12)得

$$\left. \frac{dD_1}{dt} \right|_{t_1} > \left. \frac{dD_2}{dt} \right|_{t_1}, \quad (13)$$

同理, 得

$$\left. \frac{dD_1}{dt} \right|_{t_n} > \left. \frac{dD_2}{dt} \right|_{t_n}, \dots, \left. \frac{dD_1}{dt} \right|_{t_n} > \left. \frac{dD_2}{dt} \right|_{t_n}. \quad (t_n = \Delta t_n + t_{n-1}, n = 1, 2, 3, \dots) \quad (14)$$

以上结果表明: 如果在热压模具中设置有不等厚的结构件, 则在薄区完全致密之前, 薄区受压坯块的致密速率将始终大于厚区坯块的致密速率。于是热压过程中的致密化将从薄区开始, 在薄区完全致密之后, 再向毗邻的厚区逐步扩展。因此, 为使热压致密化首先从圆片样品的中心区域开始, 只要围绕圆平面的中心设置微凸小圆面就可以了。

在平面型热压模具的一定部位上适当配置不等厚结构, 控制热压过程中致密化的起始位置和方向, 使残留在坯体内的残余气体和挥发性杂质始终可自坯体逸出, 最后就能获得透明度均匀的样品。这就是不等厚压制的工艺原理。

三、平面型热压模具的不等厚结构和模具设计的经验公式

附有不等厚结构件的平面型热压模具(底模)如图2所示。其中 ϕ_{Δ} 即微凸面的直径, H_{Δ} 为微凸面的高度。微凸区域的侧面与圆平面 AA' 的截角约 135° 。图3为图2的俯视图。

设微凸面周围的同心环带 I、II、III、IV……的面积分别为 S_I 、 S_{II} 、 S_{III} 、 S_{IV} ……, 而且

$$S_I = S_{II} = S_{III} = S_{IV} = \dots,$$

其中 S_I 为微凸面的面积。则根据式 (14) 所示的结果可以推知：在 I 区(薄区)完全致密之前，图 3 中 I 区的致密速率将大于 II 区的致密速率。所以致密化是从 I 区首先开始的。当 I 区完全致密后，由于上压杆继续施压，因而 I 区的部分物质将向 II 区迁移，这种迁移可借助于范性流变^[2]或扩散蠕变^[3]来实现。因此，当 I 区完全致密后($D_I=1$)，再经历一定的过程，II 区也完全致密($D_{II}=1$)。

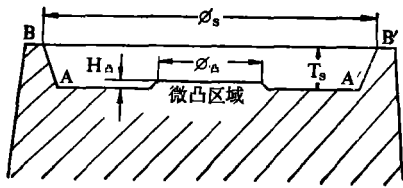


图 2 具有不等厚结构的热压模具(底模)

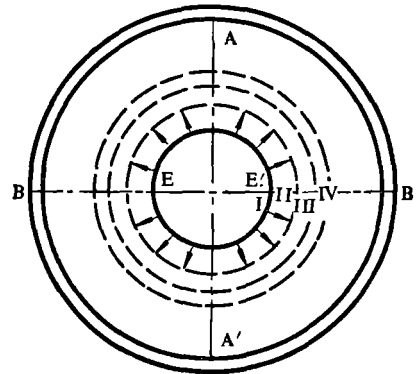


图 3 具有不等厚结构的热压底模上样品致密化的方向

依次类推，III 区继 II 区，而 IV 区又继 III 区之后……，终至实现完全致密。这样，在底模上设置了同心微凸圆平面后，就可以预期热压致密化的方向从微凸区开始，然后如图 3 所示呈辐射状向外扩展。这样，在整个热压过程中，粉料坯块中的气体和挥发性杂质就可以被“驱赶”出去，使最后获得的热压多晶具有均匀的透过率。

值得注意的是：微凸面的高度 H_A 和直径 ϕ_A 必须仔细选择。显然， H_A 和 ϕ_A 与图 2 中的样品厚度 T_s 及样品直径 ϕ_s 有最直接的联系。一般说来，随着 T_s 和 ϕ_s 的增大， H_A 和 ϕ_A 也需要相应地增大。经验表明：对于硫化锌、氟化镁之类的重要热压红外透光材料，

$$\left. \begin{aligned} H_A &= \alpha T_s, \\ \phi_A &= \beta \phi_s, \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

其中 $\alpha \approx 0.05$, $\beta \approx 0.3$ 。

H_A 和 ϕ_A 的数值除依赖于 T_s 和 ϕ_s 以外，还与粉料的比表面有关。比表面愈小，粉粒间的楔合就愈弱，从而与式(1)的偏离也愈大。这样一来， H_A 的作用也愈小。为使致密化有预期的位置和方向， H_A 的值也需相应地增大；反之，比表面愈大，粉末颗粒间的楔合程度也愈高，从而 H_A 的作用也愈大，所以 H_A 的值可适当减小。

四、大块氟化镁多晶透过率均匀性的测量结果

实验表明，不等厚压制的工艺原理对于解决平面型氟化镁、氟化钙和硫化锌等重要热压红外光学材料的透明度不均匀问题是有效的。对于其他多晶或陶瓷的类似情况，不等厚压制的工艺原理也可能普遍适用。

采用具有不等厚结构的热压模具，已压制成直径 190 mm、厚度为 10 mm 的大块氟化镁和硫化锌红外窗口材料。用 IR-27 型红外分光光度计对氟化镁大窗口的透射均匀性进行

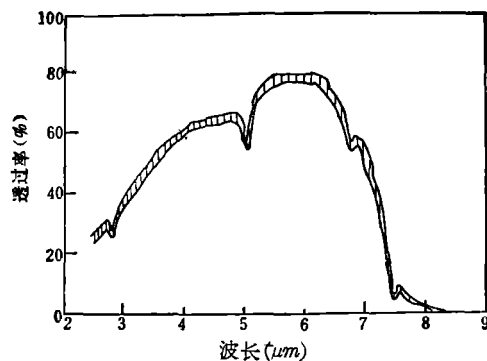


图4 在十四个对称位置上测得的大块氟化镁多晶的红外透过率曲线

了测量,结果如图4所示。可以看出,大块平面型热压氟化镁透过率的均匀性是良好的。在 $2.5\sim 7\mu\text{m}$ 波段内,从平面型样品十四个对称位置上测得的透过率的平均差值约 $\pm 2\%$,与仪器本身的测量误差十分接近。

致谢——作者衷心感谢汤定元所长对热压材料研制工作的指导。

参 考 文 献

- [1] 陈宁锵,红外物理与技术, (1978), 6:1.
- [2] Murray P. and Livery D. T, *Ceramic Fabrication Processes*, Ed. W. D. Kingery, Technology press, Cambridge, Mass., and John Wiley & Sons, Inc., New York, 1958.
- [3] Coble R. L, *J. Appl. Phys.*, **41**(1970), 4798.

THE TECHNOLOGICAL PRINCIPLE OF THE UNEQUAL THICKNESS HOT-PRESSING OF IR OPTICAL MATERIALS

CHEN NINGCHIANG

(Shanghai Institute of Technical Physics, Academia Sinica)

ABSTRACT

The problem of transparency inhomogeneity in plate-type hot-pressing IR optical materials is commonly existent. The author has developed the technological principle of the unequal thickness hot-pressing to resolve this problem. In this paper the technological principle is expounded and the die of hot-pressing with unequal thickness structure, and the empirical formula about the die design are recommended.

Practice shows that the technological principle of unequal thickness hot-pressing is effective for resolving the problem of transparency inhomogeneity of plate-type hot-pressing optical materials. Based upon it, the author has successfully pressed the optical blanks of MgF_2 and ZnS with diameter of 190 mm with good performances. In many similar cases other than optical materials, this technological principle may be valid universally.