

CO₂激光合成陶瓷的研究

李家镛 郑启光 陶星芝 陶兴起 李再光

(华中理工大学激光技术实验室, 430074)

李兴教 梁 凤 郑 芳

(华中理工大学固电系, 430074)

提要: 本文介绍了用 CO₂ 激光合成 Al₂O₃、Al₂O₃-5% mol Cr₂O₃ 固熔体, Al₂O₃-20% wtZrO₂ (+3% molY₂O₃) 混合体和 Al₂(WO₄)₃ 陶瓷材料的方法。激光合成的 Al₂(WO₄)₃ 为 Al₂O₃-WO₃ 二元平衡相图中不存在的新化合物。对激光合成的陶瓷材料进行了组织形貌分析, 并测量了其显微硬度, 发现用激光合成的陶瓷较用普通工艺制备的同种陶瓷有更高的硬度。

关键词: CO₂ 激光, 合成, 陶瓷, Al₂(WO₄)₃ 化合物

Investigation of oxide ceramics synthesis using high power CO₂ laser

Li Jiarong, Zheng Qiguang, Tao Xinzhi, Tao Xingqi, Li Zaiguang

(National Laser Laboratory of Huazhong University of Science and Technology, Wuhan)

Li Xingjiao, Liang Feng, Zheng Fang

(Department of Solid State Electronics of HUST)

Abstract: In this paper, Al₂O₃, Al₂O₃-5% mol Cr₂O₃ and Al₂O₃-20% wt ZrO₂ powders have been sintered to fabricate oxide ceramics with CO₂ laser. The product of Al₂(WO₄)₃ is found as a new compound which can not be found in two-dimensional equilibrium phase-diagrams. The analysis of microstructure and hardness of the laser synthesized materials have been conducted. The hardnesses of laser synthesized materials are shown to be higher than that produced with the conventional sintering method in furnace.

Key words: CO₂ laser, synthesized oxide ceramic, Al₂(WO₄)₃ compound

由于高温陶瓷具有很大的晶格能和稳定的结构状态, 质点迁移需较高的激活能才能进行, 所以高温陶瓷特别难于烧结。目前常用的制备方法有: 常压烧结法、热压烧结法、反应烧结法和热等静压法。上述四种方法, 若采用烧结助剂, 则制品的高温强度低, 而不用烧结助剂则成本又高, 工艺复杂。CO₂ 激光合成陶瓷是近年来发展起来的新方法^[1,2], 由于激光聚焦可得到高温, 它不需烧结助剂就可制备各种高熔点、高强度的陶瓷材料。

CO₂ 激光与绝缘材料的作用基本上是晶格吸收, 即光子与晶格振动(声子)相互作用所引起的吸收。激光合成陶瓷正是利用激光的热效应和这种光子与晶格的作用的。

一、实验条件及设备

激光合成陶瓷材料的实验是选用氧化铝与氧化铬、氧化铝与氧化钇(Y₂O₃)及部分稳定的氧化锆、氧化铝与氧化钨单元及二元体系为合成对象。这些材料(特别是 Al₂O₃-Cr₂O₃, ZrO₂+3% mol Y₂O₃)是应用最广泛的结构陶瓷材料。

实验选用 Al₂O₃-5% mol Cr₂O₃, Al₂O₃-50% mol WO₃ 及 Al₂O₃-20% wt ZrO₂ 等配好的粉料,先将粉料预烧成形,再进行激光烧结。

激光合成陶瓷材料实验是在 HPL-85 型横流 2kW CO₂ 激光器上进行的,使用的激光功率在 600~2000W 范围,合成后的陶瓷材料在 Rigaku 3015 型 X 射线-荧光两用仪上进行物相及结构的 X-衍射分析,用金相显微镜和 JSM-35C 型扫描电镜分析组织微观结构,在显微硬度计上测定其显微硬度。

二、实验结果分析与讨论

2.1. 激光合成陶瓷的物相分析

用 CO₂ 激光合成 Al₂O₃-WO₃ 时有大量雾气产生。

1. 图 1 示出 Al₂O₃-50% mol WO₃ 激光合成材料的 X 衍射图,经分析(与 ASTM 卡 28-36 比较),该物相系为 Al₂(WO₄)₃,还有少许 Al₂O₃。这说明在激光作用下 Al₂O₃+3WO₃=Al₂(WO₄)₃,少量的 Al₂O₃ 为上面反应后所剩下的。Al₂(WO₄)₃ 为 Al₂O₃-WO₃ 二元相图(图 2)中没有的新化合物,在 Al₂O₃-WO₃ 二元相图中的任何组分下都没有 Al₂(WO₄)₃ 生成,这一

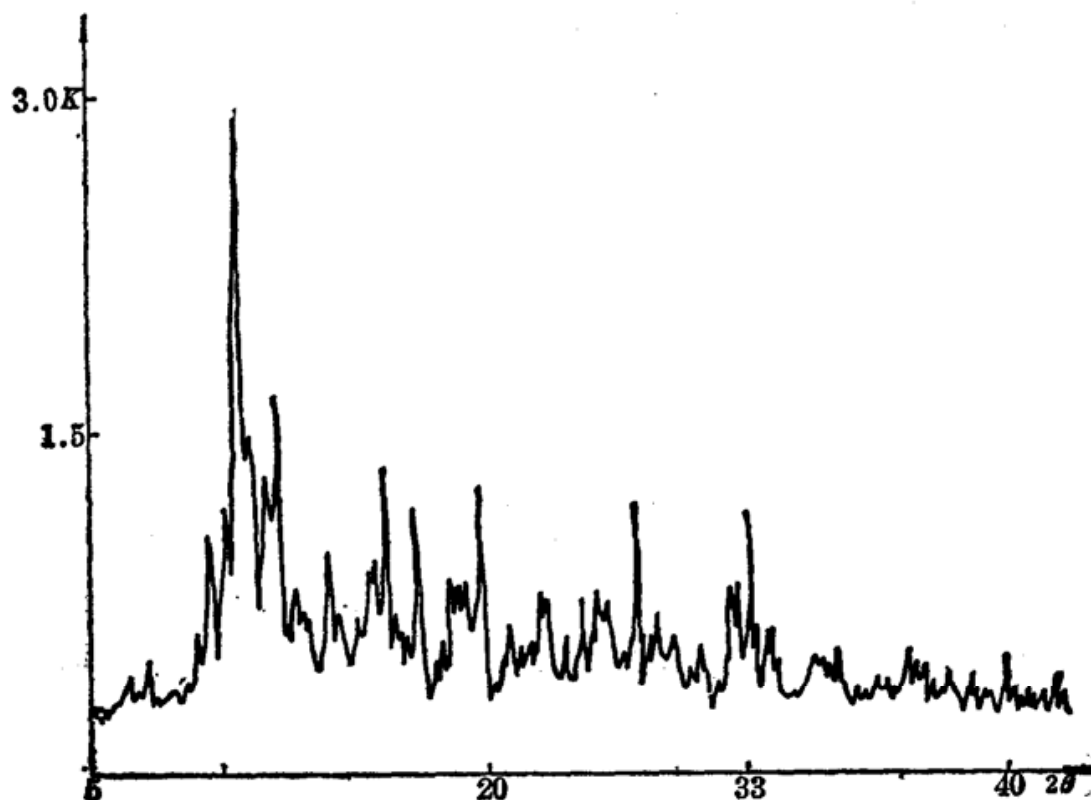


Fig. 1 X-ray diffraction analysis of Al₂O₃-WO₃ sample

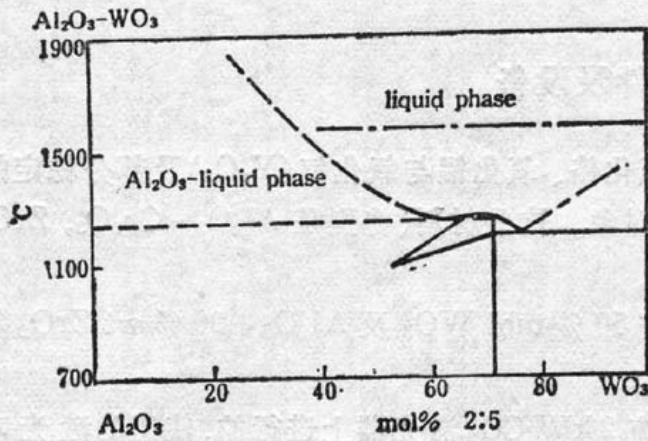


Fig. 2 Two-dimensional equilibrium phase diagrams of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ sample

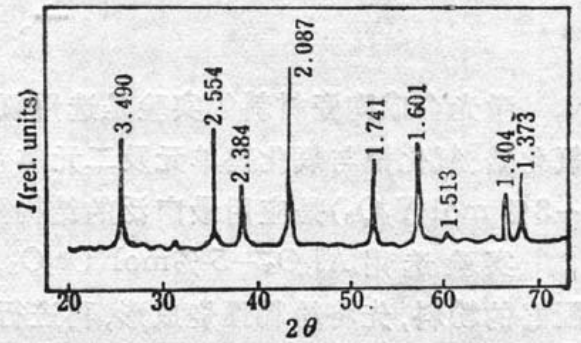


Fig. 3 X-ray diffraction analysis of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ sample

特点很有意义。图 3 示出 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-5 mol}$ 试样的 X 衍射图。图中的衍射峰均为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 峰, Cr_2O_3 的峰不存在, 这说明已形成 $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ 固溶体, Cr_2O_3 已固溶于 Al_2O_3 晶格中, 而呈 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的结构。图 4 示出 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-20 wt}\%$ ZrO_2 的激光合成陶瓷材料的衍射图, 图中的衍射峰由 2 套峰组成。标号 1 的峰为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的衍射峰(与 ASTM 卡 10-173 相应)。标号 2 的峰为四方 ZrO_2 的峰(与 ASTM 卡 17-923 相应), 这说明该试样为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和四方 ZrO_2 的混合物。

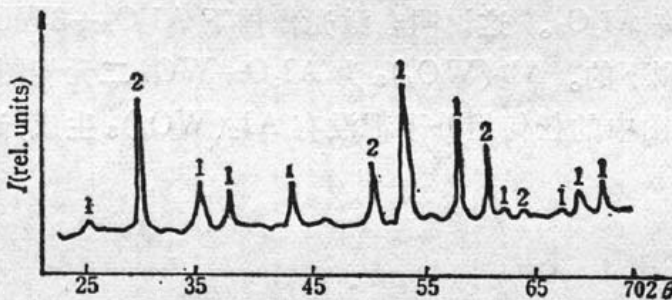


Fig. 4 X-ray diffraction analysis of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_3$ sample



Fig. 5 Transverse cross micrograph of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-50 mol}\%$ WO_3 sample (magnification 20 times)

2.2 激光合成陶瓷材料的组织结构

图 5 示出 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-50 mol}\%$ WO_3 的激光合成试样的断面照片, 从图中看到激光熔化层的结晶状态成一定取向生长的胞状晶。这是因为激光辐照材料时, 温度升高到熔点, 使其熔化, 而当激光停止作用后被熔化的材料迅速冷却下来而结晶, 熔化层的厚度在激光功率密度一定情况下随激光照射时间的增长而增加, 熔化层部分的结晶组织与未熔化部分不相同。熔体的结晶过程是经历成核和生长过程。在激光烧结的试片中, 在固-液界面处, 最初的结晶以未熔的固态界面作为核心基底, 然后沿一定方向向熔区中生成, 这种结晶过程是外延性的长大。

从激光烧结陶瓷试片的断面放大照片中看到尽管这些激光合成的材料不相同, 但结晶方向却基本趋于一致, 即沿着激光入射方向, 这说明各试样的熔化层结晶(晶粒生长)方向与具体试样成份关系不大。这种结晶取向主要是试片中的温度梯度方向造成的(当然也与原晶粒位向

有关)。在激光照射时,试样的表面温度最高,内部温度的升高主要是靠热传导进行的。所以在试样内部建立了从表面到内部温度呈现降低的趋势,该温度梯度平行光束方向,但胞状晶的方向并不是完全平行光束方向。有的胞状晶偏离了这个方向,这是因为试样中除了存在平行于光束方向的温度梯度外,还存在其它方向的温度梯度。例如激光光斑中的光强分布不均匀,这就导致了试样中横向温度梯度。故在实际试样中温度梯度严格地说应是这两种梯度的矢量叠加,但由于横向温度梯度相对纵向温度梯度的偏离,试样中各处的结晶方向实际上主要是反映出该处的温度梯度方向。

对激光合成 Al₂O₃ 瓷的结晶状态,我们初步认为是镶嵌组织。从晶体熔体生长理论中知道,熔体中存在温度梯度时就会导致熔体的对流运动,形成二维密排点阵或二维正方点阵的对流胞(所谓 Benard 胞)。在激光熔融的 Al₂O₃ 的熔体中就可能形成一定形式的对流胞。对流胞的分布及其大小与激光功率密度和照射时间有关。

在 Al₂O₃ 试样的断面照片中看到有貌似长方体的结晶胞,这长方体的结晶胞可能是对流胞的记录。由于激光作用时间短,所以对流胞的分布还很不规则。随着激光作用的时间加长,对流胞的分布趋于有规则的排列的趋势。

图 6 示出 Al₂(WO₄)₃ 试样的表面照片,从图中看到有二种不同的相,白色的相连成网状将黑色的相分离。对这两种相进行电子能谱分析,结果列于表 1。

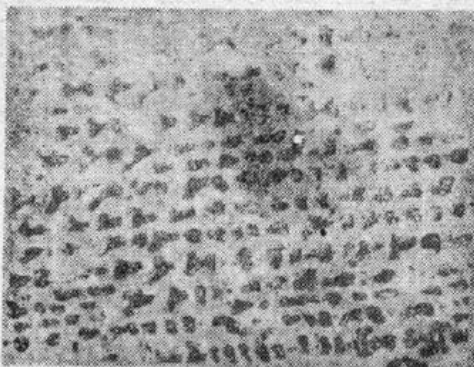


Fig.6 Plane macrograph of laser synthesized Al₂(WO₄)₃, 100× (I=700W/cm², t=10s)

Table 1 Electron spectrum of Al₂(WO₄)₃ sample

	wt(%)	at(%)	%S. E (σ=√N/N)
Al	44.74(B)	84.65(B)	1.09(B)
	10.04(W)	43.19(W)	5.56(W)
W	55.26(B)	15.35(B)	2.19(B)
	89.96(W)	56.81(W)	2.7(W)

B: Black; W: white

2.3 激光合成陶瓷的显微硬度

激光合成陶瓷的硬度与其显微结构有关,即受相分布、晶粒尺寸和形状杂质、晶界等影响。表 2 列出了激光合成陶瓷材料的硬度与常规烧结工艺获得的硬度(括号内数据)的比较。可看到用激光合成工艺制得的陶瓷材料较同组分材料用常规方法制得的硬度高。因为激光合成的陶瓷材料具有更小的晶粒尺寸和更低的气孔率^[3]。

Table 2 Hardness of laser synthesized ceramics

Materials	Hardness(Hv)
Al ₂ O ₃	2664(2500 ^[4])
Al ₂ O ₃ -5% mol Cr ₂ O ₃	2756(2025 ^[5])
Al ₂ O ₃ -20% wt ZrO ₂	2195(1102)

图 7(a) 示出了 Al₂O₃-Cr₂O₃ 激光合成的显微硬度分布,从图中看到,激光合成的 Al₂O₃-5% mol Cr₂O₃ 材料尽管合成的具体工艺条件有所不同,其硬度都较高,而且冷却速度大的对应着大的 Hv 值。这是因为激光合成具有较常规合成更高的冷却速率,高的冷却速率使合成后的陶瓷材料的晶粒尺寸更小。

图 7(b) 示出 Al₂O₃-Cr₂O₃ 试样的硬度随深度变化,从图中看到两条曲线变化的趋势基本

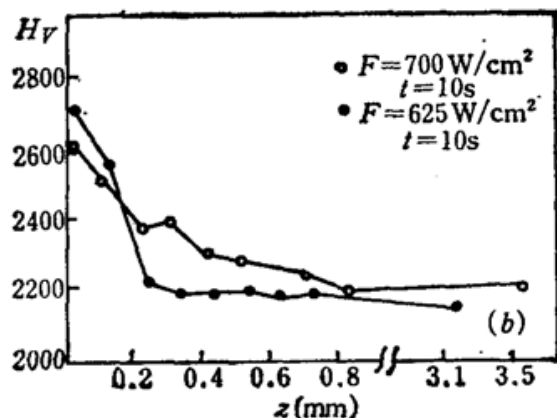
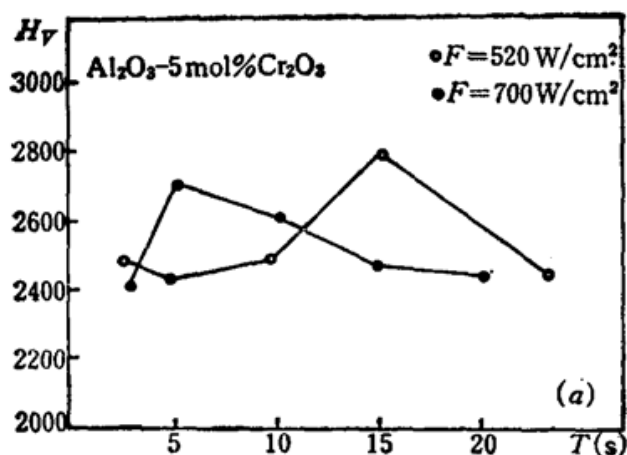


Fig. 7 (a) Profile of hardness variation with the acting time of laser for Al_2O_3 -5 mol % Cr_2O_3 sample

(b) Profile of hardness variation with the depth for Al_2O_3 -5 mol % Cr_2O_3 sample

一致,在表面层 0.2 mm 之内硬度高,大于 0.2 mm 后的硬度值降低至试样底部的硬度值基本保持不变,这是由于表面冷却速率比内层更快,所得的组织及晶粒尺寸不相同的缘故。John. P. Pollinger^[5]研究了 Al_2O_3 的微观结构随冷却速率的变化,发现随着冷却速度的增加,材料的微观结构从粗糙的枝晶结构变化到微细晶粒结构。电镜扫描分析表明,当试样表面层放大 $1000\times$, $2000\times$ 时还观察不到任何晶粒,而对试样内部扫描,在放大倍数很低时就观察到明显的晶粒,可见熔体内部的冷却速率比表面低,得到的晶粒也大些,从而导致硬度也有差异。

参 考 文 献

- 1 M. Okutomi, K. Tsukamoto *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **44**, 15(1984)
- 2 奥富卫, 机能材料, 1987, 11~24
- 3 R. O. Bradt, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **50**(1), 54(1967)
- 4 P. J. Jorgensen, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **47**, 334(1964)
- 5 P. John, *Mater. Sci. Rev.*, **17**, 505(1984)