

文章编号: 0258-7025(2007)Supplement-0031-05

多种功能陶瓷的激光烧结技术

季凌飞¹, 杜新宇¹, 付宗义¹, 黄雅峥¹, 王伟¹, 于振龙¹, 闫胤洲², 周智伟², 蒋毅坚¹

(北京工业大学¹ 国家产学研激光技术中心; ²应用数理学院, 北京 100022)

摘要 介绍了以 Al_2O_3 , Ta_2O_5 , BaTiO_3 , $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ (NKN) 等多种功能陶瓷为研究对象, 在功能陶瓷激光烧结技术工艺特点及其特殊烧结效应等方面的实验研究结果。研究表明, 采用激光烧结陶瓷技术的关键问题是建立合适的温度场, 需要保证烧结时陶瓷径向温度场的基本均衡稳定及合适的轴向温度梯度; 对于熔点接近 $2000\text{ }^\circ\text{C}$ 的高熔点陶瓷, 激光烧结功率密度上限为 $10^3 \sim 10^4\text{ W/cm}^2$; 此外激光波长的选择定则、样品支架的选择及功率曲线调节方式的确定也不容忽视。激光烧结陶瓷具有特殊的物相和显微结构特点: 易获得平衡相图中没有的新相, 晶粒生长易具有取向性, 可以在不添加烧结助剂的情况下通过液相传质完成高熔点陶瓷的致密烧结。该技术作为一项新型的陶瓷快速制备技术, 有律可循, 但还存在很多值得深入探究的地方。

关键词 激光技术; 激光烧结技术; 功能陶瓷; 工艺特点; 烧结效应

中图分类号 TB32 文献标识码 A

Laser Sintering Technique for Functional Ceramics

Ji Ling-fei¹, Du Xin-yu¹, Fu Zong-yi¹, Huang Ya-zheng¹, Wang Wei¹,

Yu Zhen-long¹, Yang Yin-zhou², Zhou Zhiwei², Jiang Yi-jian¹

(¹ National Center of Laser Technology, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)
(² College of Applied Science, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

Abstract The processing characterizations and the sintering effects of laser sintering were researched and presented with the tests of different functional ceramics, such as Ta_2O_5 , Al_2O_3 , BaTiO_3 , $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ (NKN). It is shown that the temperature field consisting of homogenized temperature along the radial and proper temperature gradient along the axes of the ceramics is the key point for sintering. As a rule, the laser power for sintering high melting point ($2000\text{ }^\circ\text{C}$) ceramics is up to $10^3 \sim 10^4\text{ W/cm}^2$. The absorptivity of materials for a certain value of wavelength, the material of sample stands and the power adjustment curve should also be concerned. The special structural and morphological properties of the non-equilibrium high temperature phase, grain-oriented microstructure and high density in the laser-sintered ceramics were also shown. As a progressive and effective means for preparation of functional ceramics, laser sintering technique has been shown to be worthy of extensive investigation.

Key words laser technique; laser sintering technique; functional ceramics; process characterizations; sintering effects

1 引 言

1984 年, 日本学者 Okutomi 等提出了采用大功率 CO_2 激光合成非平衡态陶瓷的新技术^[1], 其主要研究对象为高硬度、高强度及高熔点的结构陶瓷。随后国内外学者在新型钨酸铝负温度系数热敏陶瓷、介电陶瓷等激光合成制备方面做了有意义的探

索和研究^[2~5]。激光烧结陶瓷技术与选区激光烧结技术 (SLS) 的研究及应用意义不同, 它的研究目的不在于材料成形, 而是通过激光特殊的辐照作用, 改善功能材料的力、电、光、磁等性能, 来获得传统烧结方法所无法制备的高性能功能材料。

在激光烧结陶瓷的实验中, 一般首先将原料粉

基金项目: 国家自然科学基金(10674041)、北京市自然科学基金(2052003)、北京市属市管高等学校人才强教计划、北京市科技新星计划(2006B11)和北京工业大学青年科研基金(2006)资助课题。

作者简介: 季凌飞(1971—), 女, 安徽合肥人, 助理研究员, 博士, 主要从事激光材料制备技术方面的研究。

E-mail: ncltji@bjut.edu.cn

导师简介: 蒋毅坚(1962—), 男, 江苏人, 教授, 博士生导师, 主要从事激光材料制备技术和激光拉曼光谱方面的研究。

E-mail: yjjiang@bjut.edu.cn

末与一定浓度的粘接剂混合成坯料,然后采用压模将坯料压制成片状或柱状素坯。素坯仅为粉粒粘体,必须经过高温烧结才能成为致密的多晶结构体。激光烧结按照事先制定的功率调节程序,以激光束辐照放置在试样支架上的素坯,完成由物理接触状态素坯到致密多晶陶瓷的传质过程。激光烧结效果既取决于激光的功率密度、光强分布、辐照时间等激光工艺参数,也取决于被辐照材料的物理性能,如材料对激光的吸收系数、热导率、比热容以及材料的相变温度、熔化温度和密度等。

20世纪90年代初、中期是激光烧结陶瓷技术研究发展较为集中的时期,至90年代后期略有降温。究其原因,激光烧结是一个快速的热处理过程,其中许多现象的捕捉和分析手段还不够健全,激光与非金属材料间的作用机理在很多方面还不清楚,增加了工艺控制的难度,特别是块状陶瓷的整体烧成,这在一定程度上阻碍了该项技术的推广及应用。我们在前期的研究中发现,通过工艺优化是可以有效避免激光烧结技术中因快速热效应所导致的缺陷问题,甚至可以制备出对烧成质量要求极高的透明及半透明陶瓷试样^[6]。21世纪以来,采用激光烧结技术制备具有特殊功能陶瓷的优越性正逐步得以体现,重新引起越来越多的关注^[7~9]。

对 Al_2O_3 , Ta_2O_5 , BaTiO_3 , TiO_2 , $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ (NKN)等多种功能陶瓷的系列研究中发现,激光烧结陶瓷技术工艺有律可循。同时,该技术的最大优越性不仅仅在于烧结速度快,绿色无污染,更重要的是具有独特的烧结效应,能够制备出采用宽带加热源所无法得到的具有特殊晶相结构和显微结构的新型陶瓷,为提高材料的性能开辟了一条新途径。本文将就实验所取得的相关规律性结果加以介绍。

2 激光烧结陶瓷技术的工艺研究

2.1 激光烧结陶瓷温度场的建立

激光烧结陶瓷技术的关键工艺是要建立一个合适的温度场,尤其是单晶性陶瓷的烧结,既要保证烧结时陶瓷径向温度场的基本均衡稳定,同时需要在陶瓷轴向调节合适的温度梯度,以利于陶瓷烧结中固-液界面的匀速推进,保证陶瓷的整体烧成质量。虽然激光烧结是一个快速的热处理过程,但相较于传统的陶瓷烧结工艺,激光烧结无需采用具有高保温性的厚壁烧结炉,既可在室温常压的非封闭空气环境下进行,亦可在安装有光束入射和观测窗口的烧结室中进行。因此可相应地采取红外测温仪等原

位监测设备,实时监测陶瓷表面的辐照温度,为温度场的建立及调控提供了可行条件,达到烧结过程中实时控制烧结质量的目的。

从烧结动力来说,激光作为高能量密度加热源,足够保证陶瓷烧结的热动力。但需要严格控制陶瓷在激光辐照下发生大面积的熔化或气化,否则非但会耗费过多的激光能量,还会严重影响陶瓷的成形,增加后期加工处理的复杂性。根据我们的研究结果,适于高熔点陶瓷(熔点接近 $2000\text{ }^\circ\text{C}$)烧结的激光功率密度上限范围为: $10^3\sim 10^4\text{ W/cm}^2$ 。

在激光功率密度一定的条件下,激光辐照陶瓷表面的升温具有饱和特性,即经过一定时间的辐照,陶瓷表面的温度趋于稳定。图1所示为激光辐照 Ta_2O_5 陶瓷的表面温度变化,由图可以看出在 $v=800\text{ mm/s}$,光斑半径 $r=3\text{ mm}$ 的条件下,当激光辐照 $30\sim 50\text{ s}$ 后,陶瓷表面的温度趋于稳定,直至熔融为止。类似的情况也出现在 BaTiO_3 的陶瓷烧结中。这种温度饱和性,为陶瓷烧结过程中的保温阶段提供了条件。图2所示为 NKN 陶瓷烧结的表面温度曲线,采用配有测温软件的红外测温仪实时监测记录。

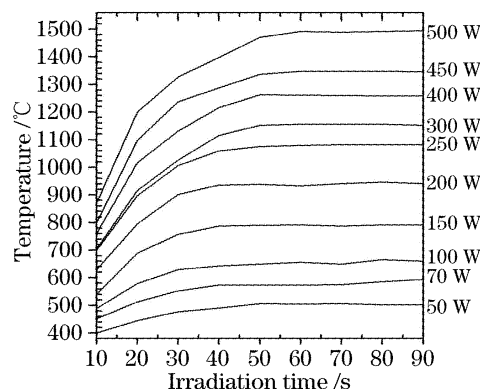


图1 激光辐照陶瓷 Ta_2O_5 表面温度变化

Fig. 1 Temperature of the Ta_2O_5 ceramic to the laser irradiation time

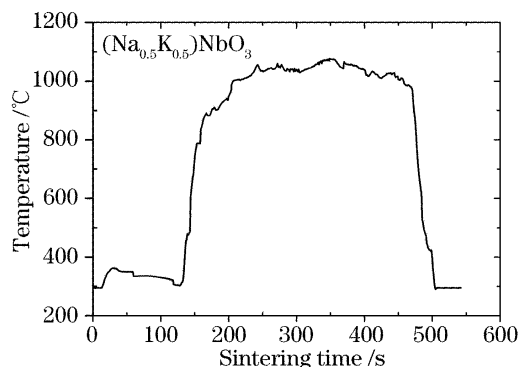


图2 激光烧结 NKN 陶瓷表面温度曲线

Fig. 2 Temperature of the ceramic during laser sintering

为了在陶瓷表面获得径向均匀温度场,最初采用旋转工作台带动辐照件的快速扫描方式,辐照中环旋转速率需要接近或高于 800 mm/s。对于直径为 8~12 mm 的陶瓷素坯,当光斑半径调节为 $r \approx 2.5 \sim 3$ mm,通过旋转扫描可以得到表面形貌较好的烧成瓷件。但从图 3 所示金相显微形貌观察,虽然陶瓷试样晶粒发育完整,该方法对个别晶粒的二次长大及陶瓷中气孔率的降低较难控制。

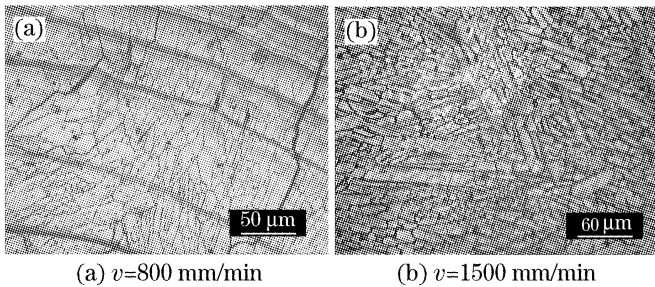


图 3 激光扫描辐照陶瓷试样的金相显微形貌
Fig. 3 Microphotograph of laser scanning irradiated ceramics

进一步研究中,采用自行设计的一套反射型正交双带式积分镜均束装置^[10],如图 4 所示,可以在陶瓷表面获得较均匀的光强分布,明显改善径向温度场的均衡性,达到提高工艺可控性和陶瓷成瓷质量的目的。该装置亦可与样品支架扫描系统匹配使用。

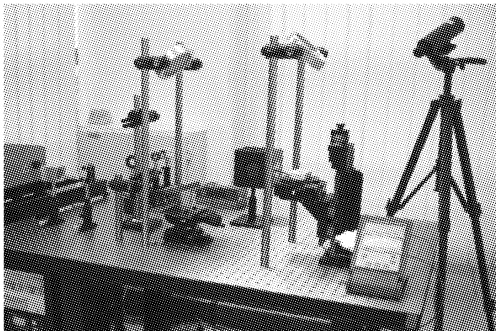


图 4 激光烧结系统均束光路装置图
Fig. 4 Assemble photo of the homogenizing system

根据 Al_2O_3 (直径 8 mm, 厚度 6 mm) 陶瓷烧结实验的数据采集,并通过计算机模拟获得不同功率激光辐照下、不同时间陶瓷温度场与应力场的分布情况。图 5(a), (b) 所示为功率密度 $P=1.1 \text{ kW/cm}^2$ 激光辐照 37 s 后陶瓷温度场及应力场的分布图(截图为沿圆柱素坯半径做纵切面)。可以看到激光烧结陶瓷表面存在较均衡的温度分布,体内存在可控的纵向温度梯度。模拟结果显示应力最大处集中在陶瓷柱体约 3 mm 的外侧处,因此易导致此处裂纹的产生。这与激光烧结实验中陶瓷柱体极易首先出现侧裂纹的现象相吻合,这种侧裂纹的出现会阻碍厚度超出

3 mm 陶瓷块体的激光整体烧成。

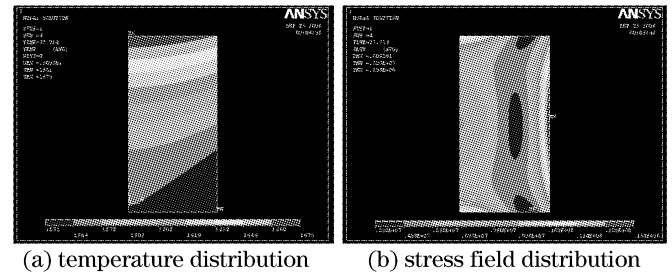


图 5 激光烧结陶瓷温度场及应力场分布图
Fig. 5 Temperature and stress field distribution of ceramics during laser sintering

2.2 激光波长的选择定则

不同材料的陶瓷对不同波长激光的能量吸收具有选择性。采用激光陶瓷烧结技术时,首先应明确所制备材料对相应波长激光的吸收率,以确定合适的激光器类型。对于大多数氧化物陶瓷,准分子激光 193~351 nm 范围内的短波长特征会使改性区域局限于浅表层,极易使材料表面在极短的时间内发生烧蚀,无法完成陶瓷的整体烧结。实验证明,大多数氧化物陶瓷对 CO_2 激光的吸收率要高于 YAG 激光,当 YAG 激光以 898 W/cm^2 的功率密度照射 Ta_2O_5 基陶瓷表面超过 10 s 后,会因强烈反射造成光路中保护镜的损毁。因此, CO_2 激光成为氧化物陶瓷烧结工艺中的主要加热源。

2.3 激光烧结系统中试样支架的选择

已有文献中,很少提及烧结试样支架的选择。通过实验,我们发现激光烧结功能陶瓷的技术中,必须考虑对试样支架的选择。通常不使用金属夹具,以避免因还原反应造成金属阳离子的价位变化,保障烧成陶瓷化学配比的稳定。选用熔点高于辐照件的多孔氧化物材料作为支架,其粗糙的表面能够在激光加热过程中有效吸收能量,对所接触的陶瓷素坯下表面起到一定的保温作用,在一定程度上减少快速烧结过程中的热应力效应。疏松多孔的支架材料还可有效防止支架本身破裂,降低制备成本。此外,对于含有易挥发性元素的陶瓷或厚度超出 2~3 mm 的陶瓷,还需要考虑选用具有相应抑制效果或加热附件的支架。

2.4 功率曲线调节方式的选择

不同种类的功能陶瓷需要采用不同的功率增大调节方式,图 6 为两种典型的功率增大调节方式^[11,12]:连续匀速增大功率和突跃瞬时($t_r = 0$)增大功率。

采用连续匀速增大功率方式时,功率调节速率

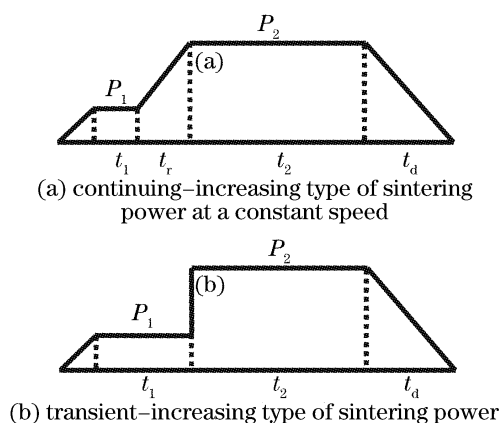


图 6 激光烧结陶瓷功率调节曲线

Fig. 6 Power adjustment curve for laser sintering

与瓷件的大小和厚薄存在很大关系,对于直径约 8~10 mm 的片状陶瓷素坯,可在 30~60 s 的时间内匀速提高激光功率值至最高烧结保温值。对于某些陶瓷,突跃瞬时增大功率方式可能会带来特殊的功能效应。如调节激光功率密度使 PbTiO_3 的辐照温度由 500~600 °C 左右,突升至 1100~1200 °C,可以获得具有优异阻温特性的正温度系数热敏电阻瓷。

结晶能力比较强的陶瓷其烧成温区(最高烧结温度相应的激光功率可调范围)都比较窄,例如 BaTiO_3 的烧成温区约为 0.65~0.75 kW/cm^2 , Ta_2O_5 基陶瓷的烧成温区约为 1.5~2.2 kW/cm^2 。当激光烧结功率低于烧成温区时,陶瓷素坯只在表面层(厚度)出现局部晶化现象,瓷体内部仍处于生烧状态,试样用手即可掰碎。超出烧成温区,就可能出现大量粗晶,致使瓷件物理性能劣化。

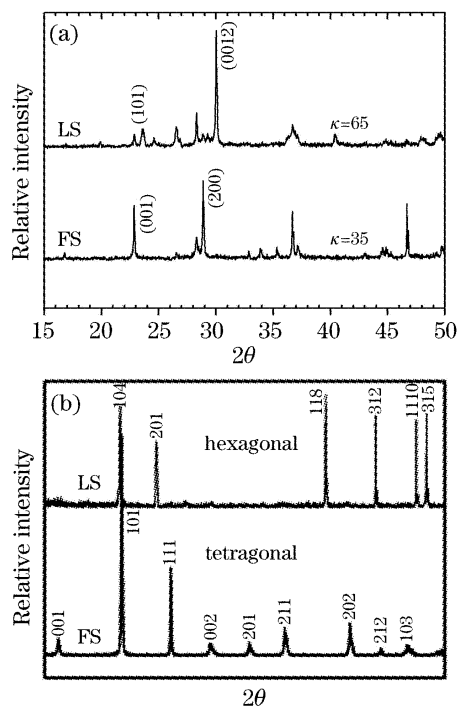
3 激光烧结陶瓷的特殊效应

3.1 激光烧结陶瓷的物相特征

激光烧结陶瓷是一种快速相变的非平衡过程。功能陶瓷大多具有多晶型,而且各种晶相只有在一定条件下才能存在。快速的热处理过程可以使陶瓷中的某些非平衡相在烧结过程中得以保留。采用激光作为辐照加热源,其瞬时开关的易控性为陶瓷烧结的快速升温 and 降温提供了保障条件。激光辐照可以使烧结温度迅速达到 2000 °C 以上,为陶瓷体从低温相向高温相的转变提供足够的烧结动力。温度变化足够快,就会在相变温度前后由于无法满足转变条件而出现明显的热滞,特别是在激光烧结的快速降温阶段,陶瓷中某种高温稳定结构就会以一种介稳的高自由能方式得以长期保存下来。

图 7 所示分别为普通烧结与激光烧结 Ta_2O_5 和 BaTiO_3 陶瓷的粉末 X 射线衍射(XRD)谱。普通烧结

Ta_2O_5 试样为正交晶系的低温相($L_{\text{ort}}-\text{Ta}_2\text{O}_5$),而激光烧结的陶瓷试样则显示了以(101),(0012)等为衍射特征峰的高温单斜相($H_{\text{mon}}-\text{Ta}_2\text{O}_5$)。激光烧结的 BaTiO_3 也由传统固相反应烧结试样的低温四方相转变为高温六方相,以瓷件的实际结构在室温下保留下来。

图 7 Ta_2O_5 (a) 和 BaTiO_3 (b) 陶瓷传统烧结(FS)与激光烧结(LS)的 X 射线衍射Fig. 7 XRD patterns of Ta_2O_5 (a) and BaTiO_3 (b) for conventional furnace sintering (FS) and laser sintering (LS)

3.2 激光烧结陶瓷的显微结构特征

激光烧结技术所制备陶瓷的晶粒取向生长特点出现在多种陶瓷的显微结构中(图 8),这种特殊的显微结构特征对功能陶瓷性质的改善非常有意义。

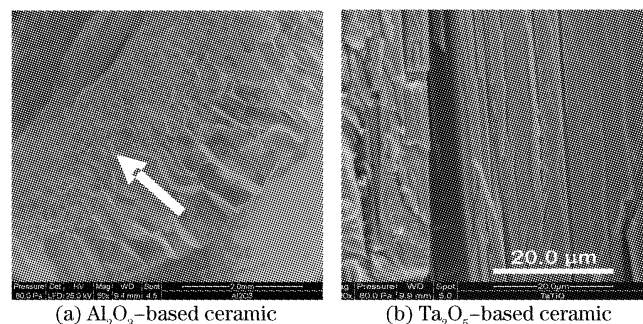


图 8 激光烧结功能陶瓷的断面扫描电子显微镜图(箭头所指为激光辐照方向)

Fig. 8 Fractured surface SEM of laser-sintered Al_2O_3 -based ceramic (the arrow shows the direction of laser irradiation)

陶瓷虽然是多晶,但在晶粒成长时,激光束的定向辐照会诱导陶瓷中的晶粒沿某一晶轴取向生长。其在陶瓷体内所产生的纵向温度梯度使得固液界面

前沿液体几乎没有过冷,界面以平面方式向前推进,从而获得一种侧向生长受到抑制的超细柱晶或片晶组织。普通陶瓷中随机取向的等轴晶会转变为沿激光入射方向紧密排列的柱晶或片晶,这种结构上的有序排列导致陶瓷在物理性能上具有类似于单晶的各向异性,成为一种制备织构化陶瓷的有效方法。

3.3 激光烧结陶瓷的高致密度特征

由于陶瓷素坯对激光能量的快速吸收和表面能量的迅速释放,会引起素坯颗粒表面温度在极短时间内急剧提高,出现局域熔化,产生液相。由液相所引起的表面张力作用会使得颗粒更加拉近,通过黏性流动和塑性流动两种传质机理促进体系自由能的降低,达到陶瓷烧结的高致密化。

此外,随着晶界在温度梯度诱导之下的迁移延伸,晶界上的物质不断向气孔扩散填充,导致晶界气孔的快速消除,仅有极少量迁移速率显著低于晶界迁移速率的气孔被包裹到晶粒内部残留下来。因此,激光烧结陶瓷中气孔率极低,晶界较薄且清晰平滑。

对于NKN等含有易挥发碱金属原子的陶瓷来说,采用普通陶瓷烧结工艺难以得到高致密性的试样,而激光烧结所制备样品的致密度得到改善,气孔率很小(图9)。压电系数 d_{33} 目前可达55.7 pC/N。



图9 激光烧结NKN陶瓷的激光扫描共聚焦金相图

Fig.9 LEXT photograph for laser-sintered NKN ceramic

4 结 论

激光烧结陶瓷技术是一种新型的快速烧结方法,可用来制备具有特殊物相和显微结构的功能陶瓷材料,在制备新型功能陶瓷领域具有较强的可开发性。但由于激光烧结过程比较复杂,其中所发生

的物理化学反应等机制尚不清楚,因此,对于激光烧结陶瓷机理及可应用材料体系等各方面还有许多值得尝试和探索的工作要做。

参 考 文 献

- 1 M. Okutomi, M. Kasamatsu, K. Tsukamoto *et al.*. Sintering of new oxide ceramics using a high power cw CO₂ laser [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1984, **44**(12): 1132~1134
- 2 M. Okutomi. Sintering and coating of ceramics using carbon dioxide laser [J]. *J. Mater. & Manufacturing Procddses*, 1991, **6**(1): 139~159
- 3 Li Jiarong, Zheng Qiguang, Tao Xinzhi *et al.*. Investigation of oxide ceramics synthesis using high power CO₂ laser [J]. *Chinese J. Lasers*, 1991, **18**(10): 770~774
李家镛,郑启光,陶星芝等. CO₂激光合成陶瓷的研究[J]. *中国激光*, 1991, **18**(10): 770~774
- 4 Zheng Fang, Li Xingjiao, Su Wuda *et al.*. Investigation on linear negative thermal coefficient aluminium tungstate ceramics synthesized by high power CW CO₂ laser [J]. *Chinese J. Lasers*, 1993, **A20**(8): 616~621
郑芳,李兴教,苏武大等. 大功率CO₂激光器合成新型钨酸铝热敏材料的研究[J]. *中国激光*, 1993, **A20**(8): 616~621
- 5 Lingfei Ji, Yijian Jiang, Wei Wang *et al.*. Enhancement of the dielectric permittivity of Ta₂O₅ ceramics by CO₂ laser irradiation [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**(9): 1577~1579
- 6 Lingfei Ji, Yijian Jiang. Laser sintering of Ta₂O₅ transparent dielectric ceramics [J]. *Mater. Lett.*, 2006, **60**(12): 1502~1504
- 7 Z. S. Macedo, M. H. Lente, J. A. Eiras *et al.*. Dielectric and ferroelectric properties of Bi₄Ti₃O₁₂ ceramics produced by a laser sintering method [J]. *J. Phys: Condens. Matter.*, 2004, **16**(16): 2811~2818
- 8 Z. S. Macedo, A. C. Hernandez. A quantitative analysis of the laser sintering of bismuth titanate ceramics [J]. *Mater. Lett.*, 2005, **59**(27): 3456~3461
- 9 M. Okutomi, H. Nomura, T. Tsukamoto *et al.*. Surface modification and characterization of functional oxide ceramics using CO₂ laser [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 2000, **169**(1~4): 6~11
- 10 Jiang Yijian, Huang Yazheng, Ji Lingfei *et al.*. Design of crossed double strip integrators for high power laser beam homogenizing [P]. P. R. C. Patent ZL200520127504. 6
蒋毅坚,黄雅峥,季凌飞等. 实用新型专利,一种用于获得大面积均匀方形光斑的激光均束装置[P]. 专利号:200520127504. 6
- 11 Jiang Yijian, Ji Lingfei. Preparing of Ta_xO_y with high permittivity by laser sintering technique with continuity-type adjusting of power[P]. P. R. C. Patent ZL 03148244. 9
蒋毅坚,季凌飞. 国家发明专利,采用功率连续调控的激光制备高介电常数Ta_xO_y基陶瓷的方法[P]. 专利号:ZL03148244. 9
- 12 Jiang Yijian, Ji Lingfei. Preparing of Ta_xO_y with high permittivity by laser sintering technique with transience-type adjusting of power[P]. P. R. C. Patent ZL03148245. 7
蒋毅坚,季凌飞. 国家发明专利,高介电常数Ta_xO_y基陶瓷的瞬时调控功率激光制备方法[P]. 专利号:ZL03148245. 7