

文章编号: 0258-7025(2009)05-1229-04

CO₂ 激光弯曲玻璃薄片微观结构变化分析

吴东江 牛方勇 张 强 张维哲 郭东明

(大连理工大学精密与特种加工教育部重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要 利用红外(IR)光谱、X射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)等手段研究了 CO₂ 激光扫描弯曲对硼硅酸盐玻璃微观结构的影响。结果表明激光扫描产生的熔化冷却过程使玻璃存在轻微的分相倾向, 导致玻璃中原先存在的 [BO₃] 三角体结构单元与 Na₂O 结合向 [BO₄] 四面体结构转化, 同时 Si 聚集程度提高, Si—O 键强增加。未经激光加工样品存在 SiO₂ 晶相引起的微弱衍射峰, 且晶粒呈大小不一的近似球状, 激光扫描过的样品不存在明显晶相, 呈较为均匀的玻璃态。

关键词 激光技术; 微观结构; 红外光谱; X射线衍射; 扫描电镜

中图分类号 TN249 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL20093605.1229

Influence of CO₂ Laser Bending on Glass Microstructure

Wu Dongjiang Niu Fangyong Zhang Qiang Zhang Weizhe Guo Dongming

(Key Laboratory for Precision and Non-Traditional Machining Technology, Ministry of Education, Dalian University of Technology, Dalian, Liaoning 116024, China)

Abstract Influence of CO₂ laser bending on glass microstructure are studied by means of infrared (IR) spectra, X-ray powder diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). Test results show that slight phase separating tendency occurs during the laser bending process, and the original triquetrous elements of [BO₃] change into the tetrahedral elements of [BO₄] by combining Na₂O. Meanwhile, aggregation extent of Si increases and leads an enhancement of the Si—O bond intension. There is SiO₂ crystal phase in the un-irradiated specimen with no obvious crystal phase in the irradiated one. And irregular globular grains of different dimension could be observed in the original specimen. On the contrast, the processed one presents a character of uniform glass-phase.

Key words laser technique; microstructure; infrared spectra; X-ray powder diffraction; scanning electron microscope

1 引 言

激光弯曲是一种基于热态积累的成形技术, 它利用高能激光束对板材表面局部加热诱发不均匀热应力, 使板材产生塑性变形以获得所需要的目标形状。该技术无需模具与外力、生产周期短、柔性大等特点使其在塑性材料成形领域得到广泛研究与应用^[1~3]。近几年随着制造技术与材料科学的发展, 脆性材料如陶瓷、玻璃、硅片在信息、通信、原子能、电子技术和生物化学等领域有着越来越广泛的应用, 相应的激光弯曲技术在脆性材料成形领域的研究也逐步得到研究与发展。J. Frühauf 等^[4~6] 在上

世纪末对硅片在高温情况下塑性变形的可行性进行了实验研究, 提出了采用激光技术对脆性材料进行弯曲的想法, 初步确定了硅片弯曲机理和金属材料弯曲机理的相似性。Richard X. Zhang 等^[7,8] 利用小功率 CO₂ 连续激光(最大功率 10 W)对玻璃弯曲进行尝试, 以 0.28 W 的功率和 12 mm/min 的扫描速度实现了 SiO₂ 玻璃薄片的微弧度量级弯曲, 并指出进一步增大功率和扫描次数可以得到以度为量级的弯曲角。此外, 对陶瓷和硅片弯曲也进行了实验及数值模拟研究。Andrew C. Tam 等^[9] 利用激光实现了微小陶瓷件的弯曲, 并将其应用于磁盘驱动器中磁头滑片的批量生产。吴东江等^[10~12] 分别利

收稿日期: 2008-05-20; 收到修改稿日期: 2008-09-26

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金(20070141002)和辽宁省自然科学基金(20062178)资助课题。

作者简介: 吴东江(1964—), 男, 教授, 博士, 主要从事激光精密微细加工领域研究工作。E-mail: djwudut@dlut.edu.cn

用 Nd:YAG 长脉冲激光与 CO₂ 激光对硅片和玻璃弯曲进行了研究,讨论了激光参数对样品弯曲角度的影响,并对硅片弯曲样品进行了表面形貌以及晶相等特性分析。

目前,国内外对脆性材料激光弯曲的研究主要集中在加工工艺及数值模拟方面,对弯曲加工后材料微观结构变化的研究鲜有报道。而材料微观结构变化是材料性能变化的内因,直接关系到弯曲器件的应用并对激光弯曲加工工艺具有重要的指导作用。本文利用红外(IR)光谱仪、X射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)分别对激光弯曲前后玻璃样品的微观结构进行了观测分析,从分相、析晶等角度给出了激光扫描对玻璃微观结构的影响。

2 实 验

2.1 玻璃样品的制备

实验用样品为 150 μm 厚硼硅酸盐玻璃盖玻片,主要化学组成(质量分数)为 SiO₂ 74.8%, B₂O₃ 14.7%, Na₂O 4.5%, BaO 2.0%, K₂O 0.5% 其他 3.5%。样品在 CO₂ 激光器上进行弯曲成形加工,实验中采用 18 W 的激光功率,光束直径 0.3 mm,对玻璃薄片往返扫描 20 次,得到检测用弯曲样品。图 1 为弯曲样品照片。

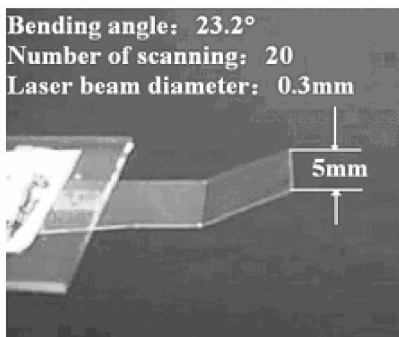


图 1 弯曲样品照片

Fig. 1 Bending samples by CO₂ laser

2.2 检测手段

2.2.1 红外吸收光谱分析

分别取激光加工样品与未加工样品经充分干燥研磨过筛,与 KBr 压片后,采用德国布鲁克公司 EQUINOX55 型傅里叶变换红外光谱仪进行测试,研究玻璃样品网络结构的变化。其分辨率优于 0.5 cm⁻¹,波数精度优于 0.01 cm⁻¹,测试范围为 4000~400 cm⁻¹。

2.2.2 X 射线衍射法物相分析

采用日本岛津公司 XRD-6000 型 XRD 分别对经过激光加工与未加工的样品进行 X 射线衍射分析,判断物相变化。衍射条件为 CuKα 辐射,所用电压为 40 kV,电流为 30 mA,DS 狭缝为 1.0 mm,SS 狭缝为 1.0 mm,RS 狭缝为 0.3 mm,扫描范围: 20°~100°。

2.2.3 显微结构分析

将所制备样品浸入体积分数为 1% 的 HF 酸溶液中腐蚀 0.5~1 min,用清水充分清洗后,对激光加工样品与未加工样品横断面进行喷银处理,用日本电子公司 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜观察样品横断面形貌。设备分辨率 3.5 nm,加速电压 0.5~30 kV,放大倍数 18~30 万倍。

3 结果分析与讨论

3.1 样品的红外光谱性质

钠硼硅酸盐玻璃网络结构由硅酸盐、硼酸盐单元组成。人们通常引入摩尔比 $R = \text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ 作为组成参数,从而研究网络结构与 R 的关系。Bray 等^[13]做了大量的工作,用核磁共振波谱(NMR)结果证实 Na₂O-B₂O₃-SiO₂ 玻璃在 $R < 0.5$ 的范围内, Na₂O 优先与 [BO₃] 结合形成 [BO₄] 而不是与 [SiO₄] 结合破坏 [SiO₄] 的网络, Na₂O-B₂O₃-SiO₂ 三元玻璃有如 Na₂O-B₂O₃ 二元玻璃被 SiO₂ 稀释,结构单元分布与 Si 含量无关。

为研究激光扫描前后玻璃微观结构的变化,分别对激光加工样品与未加工样品进行红外光谱测试。表 1 所示为硼硅酸盐玻璃常见的各种结构基团的红外吸收特征谱线^[14]。图 2 为样品红外吸收光谱图,其中 1600 cm⁻¹附近的振动属于 [BO₃] 三角结构单元中 B—O—B 的伸缩振动。其次,在 1000 cm⁻¹附近宽大的振动峰应该属于 Si—O—Si 反对称伸缩振动峰与 [BO₄] 反对称伸缩振动峰的合峰。此外还存在 770 cm⁻¹处 O—Si—O 伸缩振动峰与 470 cm⁻¹处 Si—O—Si 弯曲伸缩振动峰。

比较激光作用前后样品的红外谱图可以看出,玻璃结构并没有太大的变化。[BO₃] 三角体结构单元中 B—O—B 的伸缩振动峰从 1633.42 cm⁻¹ 偏移至 1627 cm⁻¹,以及 O—Si—O 伸缩振动峰从 770.64 cm⁻¹ 偏移至 776.14 cm⁻¹。此外,激光加工样品的红外谱图中,1000 cm⁻¹ 附近振动峰与 1600 cm⁻¹ 附近振动峰的峰强比明显大于未加工过的样品。

表 1 硼硅酸盐玻璃常见红外吸收光谱特征振动

Table 1 IR characteristic spectrum of borosilicate glasses

Wave number /cm ⁻¹	Corresponding groups
460	Si—O—Si bended stretching vibration band
760	O—Si—O stretching vibration band
1020	Si—O—Si asymmetrical stretching vibration band
950~1080	[BO ₄] asymmetrical stretching vibration band
1400~1650	[BO ₃] bended stretching vibration band

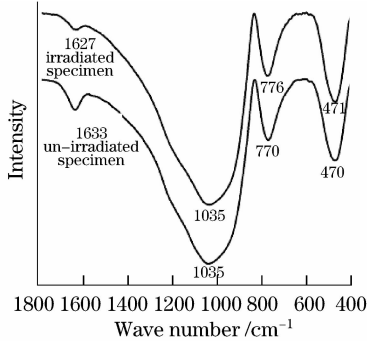


图 2 硼酸盐玻璃红外吸收光谱

Fig. 2 IR spectrum of borosilicate glasses

分析认为,激光扫描样品导致玻璃产生轻微分相,在玻璃中生成二硼酸盐或四硼酸盐基团,致使其中三角体[BO₃]与四面体[BO₄]直接相连。因为[BO₃]中的B—O键强大于[BO₄]中的B—O键强,因此这种直接相连的结果导致[BO₃]中B—O键的弱化,造成1600 cm⁻¹附近处峰向低波数方向偏移,同时1000 cm⁻¹处峰强度相对增强。此外激光扫描导致的轻微分相使玻璃内部具有形成富硅相和富硼相的趋势,在R<0.5的情况下Na₂O会优先与[BO₃]结合生成[BO₄],钠离子进入富硼相,同时Si聚集程度提高,O—Si—O伸缩振动增强,导致其振动峰位向高波数方向偏移^[15]。

激光弯曲加工导致的玻璃结构的微不均匀性,会在一定程度上降低玻璃的强度。在微相与微相之间结合力比较薄弱,在微相与均匀玻璃相之间因成分不均,膨胀不一致,产生应力,造成强度的下降。不过由于激光加工只是导致玻璃轻微分相,其对玻璃强度的影响非常有限。

3.2 激光加工后的晶相

玻璃常温下为非晶态材料,但其熔体在冷却过程中有可能形成局部晶体,这与熔体的化学组成及温度有关,当晶核形成温度低于晶体生长温度时,析晶便会发生^[16]。为检测激光加工后玻璃样品是否存在局部析晶,分别对加工与未加工的样品进行X射线衍射分析。

图3为样品的XRD图谱,由图中观察,未经激光加工过的玻璃样品图谱中存在强度不大的衍射峰。通过与PDF卡片对照,可以确定原始样品中存在的晶体晶相为SiO₂晶相,但含量较少。激光加工过的样品图谱中只有代表玻璃相特征的弥散衍射峰,表明样品中没有明显的晶相存在,基本为无定形的玻璃相。分析认为,原始玻璃样品由于生产工艺等原因,熔体在冷却过程中产生少量局部析晶缺陷。激光扫描将极少的玻璃材料瞬间加热至熔化温度,该区域内玻璃相与晶相均达到熔融状态,而周围材料仍然保持较低的室温,由于热传导的作用,被加热区域材料过冷硬化形成均匀的玻璃态物质。这表明激光加工骤冷骤热的过程不利于晶体的析出,反而使玻璃中原有的晶相转化为玻璃态。

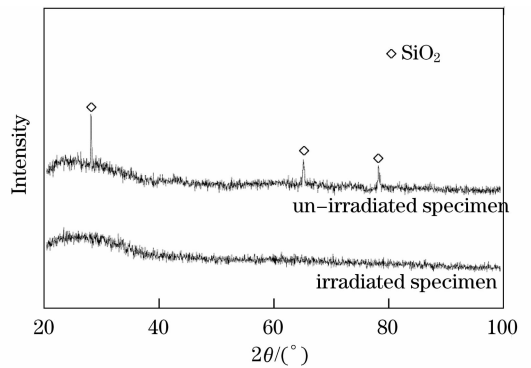


图 3 硼硅酸盐玻璃 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of borosilicate glasses

局部析晶是玻璃结构中最常见的一种宏观缺陷,常常因性能与玻璃主体不一致而造成内应力,并使微观缺陷在晶体处集中,是影响玻璃强度及透明度等性能的最主要因素之一。激光弯曲加工工艺使玻璃结构中的局部析晶转化为均匀的玻璃态,则由析晶引起的诸多缺陷将得到明显改善,玻璃的强度与透明度等也相应得到显著提高。

3.3 扫描电镜观测

为直观观测激光扫描对玻璃微观结构的影响,分别对样品加工区域及未加工区域的横断面进行扫描电镜观测。图4(a)所示为未加工样品横断面形貌,图中白亮点为不易被HF酸腐蚀而突出的晶粒,其结构为近似不规则球体且尺寸大小不一。这可能是由于玻璃熔制过程中失控结晶的产物,一般会对玻璃的机械性质、光学性质、热稳定性等产生一定的不利影响^[15]。图4(b)所示为激光加工样品横断面形貌,由图可见玻璃结构中不存在明显的晶粒,呈现比较均匀的玻璃态。这是由于激光骤冷骤热的加工过程对玻璃结构起到了一定的改善作用,这与XRD的检测结果相吻合。

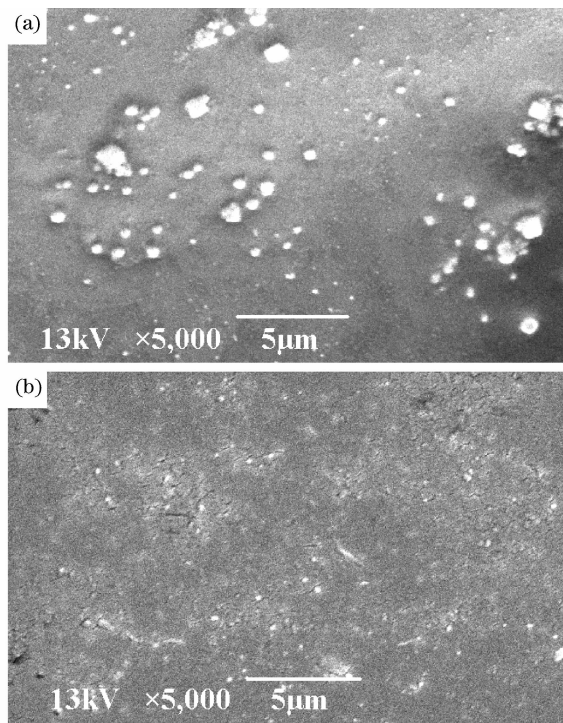


图 4 硼硅酸盐玻璃横断面扫描电镜图像

(a)未扫描样品;(b)激光扫描样品

Fig. 4 SEM image of borosilicate glasses cross section

(a) un-irradiated specimen;(b) irradiated specimen

4 结 论

利用红外光谱及 X 射线衍射、扫描电镜对激光扫描弯曲后的硼硅酸盐玻璃薄片微观结构变化进行了检测分析。

红外光谱结果显示激光扫描样品导致的轻微分相使玻璃内部具有形成富硅相和富硼相的趋势,在 $R < 0.5$ 的情况下 Na_2O 会优先与 $[\text{BO}_3]$ 结合向 $[\text{BO}_4]$ 转变,并使三角体 $[\text{BO}_3]$ 与四面体 $[\text{BO}_4]$ 直接相连,进而导致 $[\text{BO}_3]$ 三角体结构单元中 B—O—B 伸缩振动峰位向低波数方向偏移,同时钠离子进入富硼相, Si 聚集程度提高,导致 O—Si—O 伸缩振动增强,峰位向高波数方向偏移。轻微分相会在一定程度上导致玻璃强度的降低,但影响有限。

X 射线衍射结果表明未经激光加工过的玻璃样品存在以 SiO_2 为主晶相的析晶缺陷。激光骤冷骤热的加工特点使熔化材料过冷硬化为均匀的玻璃态,析晶缺陷消失,同时由析晶引起的诸多缺陷将得到明显改善,玻璃的强度与透明度等也会相应得到显著提高。

通过扫描电镜可以观测到未经激光加工的原始样品横断面存在近似球状、大小不一的晶粒结构,激光加工样品则呈现较均匀的玻璃态,没有明显的晶

粒存在,这与 XRD 的检测结果吻合。

参 考 文 献

- Liu Shunhong, Hu Qianwu, Zhou Longzao *et al.*. Investigation on microstructure and property of laser bent Ti-7Al-2Zr-2Mo-2V [J]. *Chinese J. Lasers*, 2002, **A29**(11): 1049~1053
- 刘顺洪, 胡乾午, 周龙早 等. 激光弯曲成形 Ti-7Al-2Zr-2Mo-2V 的组织及性能研究[J]. *中国激光*, 2002, **A29**(11): 1049~1053
- M. Geiger, M. Merklein, M. Pitz *et al.*. Laser and forming technology—an idea and the way of implementation [J]. *J. Materials Processing Technology*, 2004, **151**: 3~11
- M. Merklein, M. Geiger. New materials and production technologies for innovative lightweight constructions [J]. *J. Materials Processing Technology*, 2002, **125**: 532~536
- J. Frühauf, E. Gärtner, E. Jansch. New aspects of the plastic deformation of silicon-prerequisites for the reshaping of silicon microelements [J]. *Appl. Phys.*, 1999, **A68**: 673~679
- U. Löschner, H. Exner, E. Gärtner *et al.*. Laser bending of silicon [C]. *SPIE*, 2003, **4977**: 86~93
- H. Exner, U. Löschner. Contactless laser bending of silicon microstructures [C]. *SPIE*, 2003, **5116**: 383~392
- Richard X. Zhang, Xianfan Xu. Finite element analysis of pulsed laser bending: the effect of melting and solidification [J]. *J. Appl. Mechanics*, 2004, **71**(3): 321~326
- Richard X. Zhang, Xianfan Xu. Laser bending for high-precision curvature adjustment of micro cantilevers [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**(2): 021114
- Andrew C. Tam, Chie C. Poon, Linden Crawforth. Laser bending of ceramics and application to manufacture magnetic head sliders in disk drives [J]. *Analytical Sciences*, 2001, **17**(Special Issue): 419~422
- Wu Dongjiang, Ma Guangyi, Zhou Qiuju *et al.*. Experimental study of bending silicon chip with long pulse width laser [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2007, **15**(9): 1361~1365
- 吴东江, 马广义, 周秋菊 等. 长脉宽脉冲激光硅片弯曲成形试验 [J]. *光学精密工程*, 2007, **15**(9): 1361~1365
- Wu Dongjiang, Ma Guangyi, Cao Xiansuo *et al.*. Analysis of silicon surface profile of pulsed laser bending processing [J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(11): 1589~1593
- 吴东江, 马广义, 曹先锁 等. 脉冲激光弯曲成形技术中硅片表面的形貌分析 [J]. *中国激光*, 2007, **34**(11): 1589~1593
- Ma Guangyi, Wu Dongjiang, Niu Fangyong *et al.*. Influence of dislocation on the laser bending process of thin silicon [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(5): 772~775
- 马广义, 吴东江, 牛方勇 等. 位错对薄硅片激光弯曲过程的影响 [J]. *中国激光*, 2008, **35**(5): 772~775
- Ren Hailan, Yue Yong, Ye Chaohui. Microstructure of phase separation in sodium borosilicate glasses as studied by NMR [J]. *J. Inorganic Chemistry*, 1998, **14**(2): 185~188
- 任海兰, 岳勇, 叶朝辉. 钠硼硅酸盐玻璃分相微结构的 NMR 研究 [J]. *无机化学学报*, 1998, **14**(2): 185~188
- Peng Lin. Studies on the structure and properties of aluminumborosilicate glasses [D]. Zhejiang: Zhejiang University, 2005
- 彭琳. 铝硼硅系玻璃结构与性能的研究 [D]. 浙江: 浙江大学, 2005
- Song Xiaolan, Yang Guangzhong. Infrared absorption spectra on the structure of titanium barium borosilicate glass [J]. *J. Hunan University*, 1998, **25**(4): 45~50
- 宋晓岚, 杨贯中. 钛钡硼硅酸盐玻璃结构的红外光谱研究 [J]. *湖南大学学报*, 1998, **25**(4): 45~50
- Wang Chengyu, Chen Min, Chen Jianhua. Manufacturing Technology of Glass [M]. Beijing: Chemical Industrial Press, 2006
- 王承遇, 陈敏, 陈建华. 玻璃制造工艺 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006