

激光与陶瓷材料交互作用的研究与应用现状

刘江龙

(重庆大学, 重庆)

摘要: 陶瓷材料的激光加工是激光技术应用的新领域。它是利用激光技术从物理的或化学的角度制备特殊陶瓷材料和满足陶瓷材料的特殊加工条件。本文评述了国内外在陶瓷材料与激光交互作用方面的基础与应用研究的动态。讨论了在应用中的问题及其解决途径。

The recent study of research and application of the interaction of laser with ceramics

Liu Jianglong

(Chongqing University)

Abstract: Laser processing ceramic materials is a new application of laser technology. The laser processing technology is used to make some special ceramic materials physically or chemically, and meets some special processing conditions for ceramic materials. Advance and state of the technology are reviewed in research and application of interaction of laser with ceramics. Some problems on the application and methods for overcoming them are discussed.

一、前 言

过去,人们的主要兴趣集中在激光加工金属材料方面,实际上,激光技术对陶瓷材料也是一种极有用的加工手段,尤其是对传统技术难以胜任的精密加工。从目前国外的研究来

参 考 文 献

- [1] Eve M, Smith D W. Liquid-crystal dynamic scattering attenuator. Electron Lett, 1979; 15(5): 147
- [2] 李国华, 吴福全. 平行分束偏光镜研制. 应用激光联刊, 1988; 7(4): 215

* * *

作者简介: 李国华, 请参见本刊1990年第3期第54页。

赵明山, 男, 1960年出生。理学硕士, 讲师。现从事激光偏光技术与器件和光学测试研究。

于德洪, 男, 1962年出生。理学硕士, 讲师。现从事激光偏光技术与器件和光学测试研究。

宋连科, 男, 1962年出生。助教。现从事激光偏光技术与器件和光学测试研究。

收稿日期: 1990年2月25日。

看,陶瓷的激光加工主要包括切割、打孔、刻划、焊接、表面改性及制备特殊陶瓷等。本文着重评述国内外在激光加工陶瓷材料方面的最新研究成果,以推动激光加工技术向前发展。

二、激光与陶瓷交互作用的特点

激光与陶瓷的交互作用是一种非接触式的快速光-热转换的热作用。由于激光具有高的空间和时间分辨率,因此,对激光束的聚焦及其控制都比较容易,而且,其加工精度高。

激光加工陶瓷材料用的激光器件,主要有YAG激光器、CO₂激光器和准分子激光器三大类。其前两类,可以连续方式或脉冲方式输出激光。从发展的观点看,准分子激光器将在陶瓷激光加工的某些领域里取代YAG激光器或CO₂激光器。

激光对陶瓷加工时,材料表层的局部区域将吸收光能,然后转换成热能,使材料局部区域的温度急剧上升,从而引起固态相变、液态相变或气态相变。通过控制激光功率密度和交互作用时间,可以完成不同目的的加工内容。

激光加工陶瓷的设备由激光器件、光学系统和工件控制系统所构成。这些系统又包括了許多控制因素。在激光加工陶瓷时,应充分考虑各种控制因素对加工特性、加工精度的影响。

为提高效率,必须使材料充分吸收光能。一般来说,陶瓷对红外光能强烈地吸收,对CO₂激光的吸收率接近100%,如SiO₂、Al₂O₃、MgO、SiC等。与金属的激光加工相比较,较低的激光功率密度就能对陶瓷进行高效率加工。Chen X^[6]发现:使陶瓷表面熔化的阈值比金属的要低得多。前者约100J/cm²,后者高达2000J/cm²以上^[1]。

激光技术在陶瓷材料中的应用包括了两方面的内容。一个是利用激光技术制备特殊陶瓷,如超导材料;另一个是利用激光技术加工陶瓷材料。下面分别加以介绍。

三、激光制备特殊陶瓷材料

目前,激光制备特殊陶瓷材料主要是指制备超导材料^[2,3]、金属基陶瓷复合材料^[4~6]和陶瓷纤维材料^[7]。

1. 激光制备超导材料

激光制备超导材料的方法之一是利用激光加热基底,使晶体生长。这种方法是在提拉法生长晶体的基础上发展起来的,一种以激光为热源的无坩埚单晶纤维生长工艺。其特征是局部熔化、易于控制,以获得体材料为目的。迄今为止,是获得高临界电流密度体材料的唯一途径。

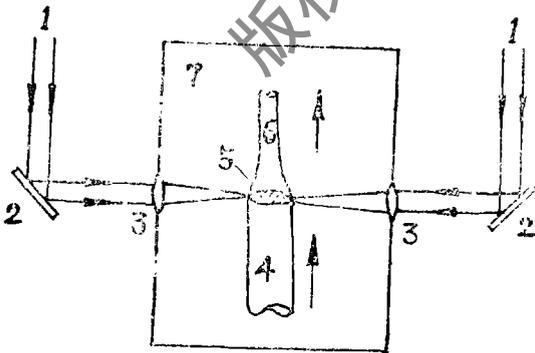


图1 激光制备超导材料的装置示意图

1—激光束 2—平面镜 3—聚焦镜 4—母料
5—熔滴 6—生长纤维 7—真空系统

生长晶体的基础上发展起来的,一种以激光为热源的无坩埚单晶纤维生长工艺。其特征是局部熔化、易于控制,以获得体材料为目的。迄今为止,是获得高临界电流密度体材料的唯一途径。

图1为激光制备超导材料的装置简图。热的稳定性和对称性是控制晶体直径、获得单晶和定向结晶组织的关键。

高能量密度的激光聚焦在很小的焦点上,在母料顶端,熔滴与生长界面之间存在很陡的温度梯度,这种既不需坩埚,又不必特殊冷却,在激光照射瞬间就同时开始晶体生长,是激光加热基底晶体生长技术

的独到之处。

1988年5月, Stanford大学用激光加热基底晶体生长工艺在 Bi-Sr-Ca-Cu 系中得到了临界电流密度为 $30000\text{A}/\text{cm}^2$ 的结果。同年底, 中国科学院用激光加热基底生长法在 Bi-Sr-Ca-Cu-O 高温超导中, 制备出直径 0.5mm 的丝材。在液氮温度下, 临界电流密度达到 $1800\text{A}/\text{cm}^2$ 。这是当时国内外铋系超导材料在液氮温度区所达到的最高数值。浙江大学采用激光基座加热法生长的二种 $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_x$ ($x=0.3$ 和 0.5) 超导纤维的转变温度分别为 80°K 和 170°K 〔8〕。

用激光加热基座生长法生长的具有织构组织的超导材料, 不仅从微观上消除了导致颗粒弱连接的各种因素, 而且增加材料致密性, 提高强度, 改善韧性。在大幅度提高临界电流密度的同时, 显著改善了机械性能, 使其更具有实用性。现在人们正在对激光加热基座生长法的凝固结晶过程与特性, 原料对生长晶体的显微结构及其性能的影响, 生长环境, 对流过程等因素的作用进行深入探讨, 使该技术实用化。

2. 激光制备超导膜材料

激光制备超导材料的方法之二是直接用激光照射在能形成超导材料的表面, 通过溅射〔9〕或急冷〔10〕形成超导薄膜, 以获得膜材料为目的。

采用激光溅射方法制备超导薄膜的实验装置如图2所示。在激光溅射法制备超导薄膜中, 多采用准分子激光器。这主要是因为准分子激光波长短, 光子能量大, 脉宽窄。高能量密度的短波长紫外光轰击在靶材上时, 除了产生热效应外, 还伴随着强烈的光激发、光电离、光致分子键断等一系列特有反应。正是由于这些原因, 准分子激光器能够直接制备与靶材成分完全相同的薄膜。

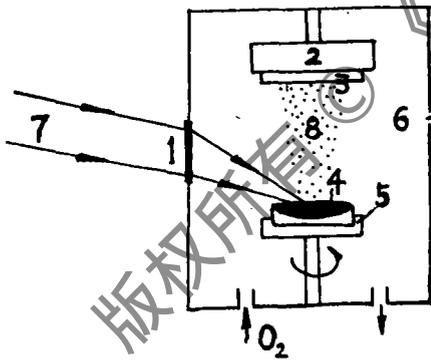


图2 激光制备超导膜材料的装置示意图

- 1—聚焦镜 2—基片加热器 3—基片
4—靶材 5—工作台 6—真空系统
7—激光束 8—溅射物

迄今为止, 已有大量关于采用 KrF、ArF、XeCl 准分子激光成功地在 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 SrTiO_3 、 MgO 等不同基片上制备 Y-Ba-Cu-O、Bi-Sr-Ca-Cu-O、Ti-Sr-Ca-Cu-O 高温超导薄膜的研究报导。

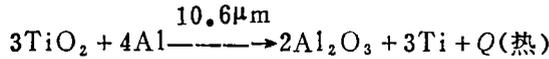
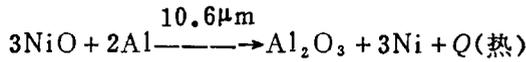
超导膜材料目前难以在微电子工业中获得广泛应用, 其主要原因在于其力学性能较差。激光技术的发展为克服这些问题提供了可能的途径, 人们对此格外关注。

3. 激光制备陶瓷复合材料

为改善金属的表面特性, 可以用强激光熔化金属表面, 同时引入陶瓷微粒, 以形成陶瓷与金属的复合层, 即表层金属基陶瓷复合材料。J H Abboud〔11〕成功地在钛及其合金表面,

用 1.75kW 的 CW CO_2 激光注入了尺寸为 $150\mu\text{m}$ 、显微硬度 $>2000\text{HV}$ 的 SiC 质点。这种复合材料的显微硬度高达 $600\sim 650\text{HV}$, 而原始材料的显微硬度约 $200\sim 350\text{HV}$ 。由于 SiC 有局部溶解现象, 因而 SiC 与基体的结合良好。

I Ursu〔5〕利用激光在钢表面通过铝热反应制备出 $\text{Ti} + \text{Al}_2\text{O}_3$ 复合层和 $\text{Ni} + \text{Al}_2\text{O}_3$ 复合层。其反应如下:



实际上,在金属表面用激光制备陶瓷复合材料的关键是解决陶瓷微粒与金属基体之间的润湿性或接合性。当然,陶瓷质点的粒度与纯度对其复合结果影响很大。按照界面组织学的观点,在高温下进行的接合,必须考虑界面扩散与界面反应。金属与陶瓷间的界面扩散与界面反应结果对其复合效果有决定性的影响。

四、激光加工陶瓷材料

激光加工陶瓷材料主要指利用激光技术对陶瓷材料进行切割、焊接、划线和表面改性。

1. 陶瓷材料的激光切割

通常,对陶瓷这类硬脆材料的切割,多采用金刚石砂轮,且只能切割直线,对曲线的切割和精密切割无能为力。上述技术还存在切缝大,工具磨损快,效率低和成本高的弊病。如利用激光加工为一种非接触式加工的特点,采用激光切割陶瓷,则不需要刀具。在数控多维加工机配合下,可切割各种曲线,且其精度高,切缝窄,切割速度快。

激光切割目前主要采用CO₂激光器件,特别是对SiO₂系列的陶瓷材料,如玻璃、石英等,只能采用CO₂激光。表1给出了CO₂激光切割各种陶瓷的特性。

表1 CO₂激光切割陶瓷的实例

材料	激光功率(W)	辅助气体	板厚(mm)	切割速度(m/min)	资料来源
氧化铝	500	空气	1.0	9.0	[14]
氧化铝	1700	氩气	10.0	0.013	[15]
石英玻璃	500	氧气	3.0	0.4	[14]
氮化硅	1600	氩气	7.12	—	[16]
氧化锆	1700	氧气	10.0	0.5	[15]

激光切割陶瓷时,在切缝周围可能产生微裂纹,其原因是陶瓷材料吸收激光后,在其加工区域内产生了陡的温度梯度所致,因此,防止裂纹的产生是极其重要的。当前,国内外普遍采用以下方法来防止裂纹的产生。①辅助冷却法。用外加气流来冷却激光切割部位,以防止或减轻热冲击;②预热法。对待切割区域进行预热,以减缓在激光作用过程中的温度梯度;③激光脉冲法;④激光快速扫描法。③和④的目的都在于减少激光与陶瓷材料的交互作用时间,从而减缓切割区的温度梯度。

2. 陶瓷材料的激光划线

由于近年来微电子工业的迅速发展,对半导体集成线路的划线要求越来越高。以往的划线是采用机械划线法,使用金刚石刀具划线。这种方法划线精度差,成材率不高。利用激光的高空间分辨率,可以很容易地解决这一问题。

激光划线使用的激光为高重复率(1000Hz以上)的脉冲YAG激光或CO₂激光。YAG脉冲激光主要用于Si片划线,CO₂激光主要用于其它陶瓷划线。

目前,国外正在开发准分子激光划线技术。对于商业准分子激光器,它主要有四种波长,193nm(ArF)、248nm(KrF)、308nm(XeCl)和353nm(XeF)。这些紫外光波被陶瓷材料强烈地吸收。由于准分子激光的空间分辨率更高,因此,它很适合半导体材料的精密划线要求,容易使划线尺寸更细,甚至达到亚微米尺度。J Sercel预言“激光划线将让

位于准分子激光器”〔12〕。这应引起国内的重视。

3. 陶瓷材料的激光焊接

激光作为唯一的热源,可以直接将同种陶瓷材料或异种陶瓷材料焊在一起,而不用任何辅助剂。这一点引起了人们的极大兴趣。池田正幸〔13〕和丸尾大〔14,15〕等人分别开展了这方面的开拓工作。目前,国外已对氧化铝(99.5% Al_2O_3),富铝红柱石(59% Al_2O_3 + 38% SiO_2)等进行了同种陶瓷激光焊接试验,其激光输出功率1000W,陶瓷预热至1200℃,焊接速度0.2~5.0m/min,焊接深度达1~5mm。

激光焊接时,为了避免焊区周围产生热裂纹,通常采用激光散焦法、双束激光法、电炉预热法来防止热裂纹。激光散焦时,利用散聚光束的边缘部分的能量预热和冷却。而双束激光法则是用一束未经聚焦的激光预热待焊部位,另一束聚焦激光起焊接作用。

激光焊接陶瓷时,由于陶瓷熔化不充分或焊接处残留有气泡,将会降低焊接处的焊接强度。这是激光焊接陶瓷必须解决的课题之一。

4. 陶瓷材料的激光表面改性

陶瓷材料的激光表面改性是近几年才开始的一个研究领域。它正吸引着许多人的注意力。陶瓷激光表面改性主要包括激光重熔、激光涂复和激光气相沉积等研究方向。这里着重介绍前两个研究方向。

陶瓷材料的激光重熔目前主要是利用激光束对在各种金属表面上涂复的陶瓷涂层进行重熔,以提高陶瓷表面的密度,消除或封闭陶瓷层的孔隙,从而提高陶瓷涂层的耐蚀性、耐磨性、耐热性、减摩性等性能指标。

激光重熔陶瓷热障涂层是提高涂层的耐蚀性能的一种非常有前途的方法。R Sivakumar〔16〕在激光重熔Nimonic75材料上等离子喷涂的 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 等热障涂层的实验中,发现陶瓷材料的激光重熔对于陶瓷的局部熔化和封闭孔隙而言是一种可行的技术。I Zaplatynsky〔17〕对激光重熔 ZrO_2 基的热障涂层的研究结果表明:激光重熔能封密涂层中的小孔而获得平滑的表面。这对材料的空气动力学性能是有益的,而对燃烧涂层的台架循环氧化的寿命没有什么影响。I Zaplatynsky在含有100ppm Na的燃料情况下,进行的燃烧台架循环热腐蚀的实验表明经激光重熔后的陶瓷涂层的寿命至少提高了四倍。

最近, K I Schmatjko〔18〕利用准分子激光器件直接对陶瓷材料(Al_2O_3 、 ZrO_2 、 Si_3N_4 、 AlN)的表面进行重熔改性。其研究表明:陶瓷材料的表面粗糙度从激光改性前的10~15 μm 下降到~4 μm ,且其孔隙率大大下降。A Petitbon〔19〕的重熔方法可使表面裂纹和孔隙至少下降50%。

陶瓷材料在激光重熔时,有时会产生明显的气化现象,在激光重熔层存在气孔、龟裂和表面波纹等缺陷。目前,对此尚无系统研究。金属材料在激光重熔后,也会出现气孔、微裂纹或表面波纹等缺陷。两类材料的这些问题是否有相同之处,其产生机理有何异同,也值得进一步探讨。解决金属材料激光重熔组织区的缺陷问题的思路也值得陶瓷材料借鉴。

陶瓷材料的激光表面涂复主要是利用激光在各种材料表面上直接涂复一层所需特性的陶瓷涂层。其目的在于获得致密、无裂纹、高硬度和组织细化的涂层,且该陶瓷涂层与基体结合良好。E Vandenaar〔20〕在AISI4140钢和Udimet700合金钢上激光涂复 ZrO_2 和 Al_2O_3 热障涂层的实验表明陶瓷的激光涂复是完全可能的。其 ZrO_2 层的厚度可达5~10 μm 。该层的显微硬度为800~1700HV (kgf/mm^2),而且, ZrO_2 层与钢基体结合紧密。

激光对于陶瓷材料涂复的主要缺点在于涂复层厚度受到严格限制,一旦涂层太厚,可能导致开裂、分层、与基体结合不良等。如果采用预热的方法,可以减轻上述问题的程度。

综上所述,陶瓷材料的激光加工是一个正在兴起和拓宽的激光技术的应用研究领域。人们期待用激光加工技术开发出各种耐热、减摩、耐蚀、耐磨的优良陶瓷膜及新的功能材料和各种特殊的激光加工工艺。

参 考 文 献

- [1] Chen X. Laser modification of Al_2O_3 - TiO_2 plasma sprayed ceramic coating. In: CEMUL ed. Surface engineering with high energy beams, 2nd international seminar of the IFHT, Lisbon, Portugal, 1989; 381
- [2] Bohandy J. J A P, 1989; 65(11): 4447
- [3] Liou S H. A P L, 1989; 54(8): 760
- [4] Ursu I. J A P, 1987; 61: 3110
- [5] Ursu I. Surface Engng, 1988; 4(3): 233
- [6] Narendra B. J A P, 1989; 65(12): 5072
- [7] Paul N. PCT Int Appl WO8801204, Feb 1988
- [8] 卢子宏. 浙江大学学报, 1989; 23(6): 930
- [9] Venkatesan T. A P L, 1988; 52(14): 1193
- [10] 刘克俭. 西安交通大学学报, 1988; 22(3): 213
- [11] Abboud J H. Mat Sci & Tech, 1989; 5(7): 725
- [12] Sercel J. L & O, 1988; 7(9): 69
- [13] 池田正幸. 溶接技术, 1982; 30(8): 28
- [14] 丸尾大. 溶接学会誌, 1982; 51(2): 182
- [15] 丸尾大. 溶接学会誌, 1982; 51(8): 672
- [16] Sivakumar R. Surface Engng, 1988; 4(2): 127
- [17] Zaplatynsky I. Thin Solid Films, 1982; 95(3): 275
- [18] Schmatjko K J. Surface modification of ceramics by excimer laser irradiation. In: Hugel H ed. Proceedings of the 5th international conference on laser in manufacturing, West Germany, 1988, UK, IFS Publications, 1988; 145
- [19] Petitbon A. Method of surface treating ceramic workpieces using a laser. U S Pat 4 814 575, 1989 Mar 21
- [20] Vandelaar E. Surface Engng, 1988; 4(2): 159

收稿日期: 1990年1月5日。 收到修改稿日期: 1990年5月5日。