

激光加热在 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ 系梯度功能材料制备 过程中的作用及机理*

李克平 张同俊 李星国 段 波

(华中理工大学国家模具技术重点实验室, 武汉, 430074)

摘要: 梯度功能材料是一种界面连续化的新型复合材料, 本文研究了激光加热在合成 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ 系梯度功能材料过程中的作用和机理, 同时用激光大光斑加热方法制备出直径 11mm 厚度 3mm 完整的 FGM 试样并加以分析, 以及首次采用在试样中埋设微细热电偶成功地测出了激光加热造成的温度梯度分布。

关键词: 梯度功能材料 界面连续化 激光加热 温度梯度

Action and mechanism of laser spot heating in course of fabricating $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ functional gradient material

Li Keping, Zhang Tongjun, Li Xingguo, Duan Bo

(State Key Laboratory for Die Technology, HUST, Wuhan, 430074)

Abstract: Functional gradient material (FGM) is a new of boundary-continuous composite material. In this paper, research shows that the laser spot heating play a very important role in fabricating $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ functional gradient material. In our experiments, we utilize the thermal couples, which were installed in specimens, to successfully measure the gradient distribution of heating temperature for laser spot heating and analyze the action of laser spot heating in the course of fabricating FGM.

At the same time, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ FGM, 11mm in diameter and 3mm thick, has been fabricated.

Key words: functionally gradient material boundary-continuation laser spot heating temperature gradient

一、引 言

具有热应力缓和的梯度功能材料(Functionally Gradient Material 简称 FGM^[1~3]) 是日本航空宇宙技术研究所和东北大学等部门的研究者于 80 年代末在探讨大温度落差等极限环境下适用的超耐热材料的过程中逐步萌发的, 并由此在世界上开始研究的一种新型复合材料概念和设想。这种材料采用现代复素化合成技术, 使具有一定性能的一表面材料的成分无界面地连续变化到另一表面具有另一种性能材料的成分^[5,6]。目前, 已探索了一些基本研究方法并制备出一些基本梯度功能材料体系, 如东北大学平井敏雄教授首次用化学气相沉积法(CVD)合成了 G-SiC 系 FGM, 川崎亮等用粒子排列烧结法制备了 $\text{ZrO}_2/\text{metal}$ 系 FGM 试样, 新日铁株式会社用粒子喷射喷涂工艺合成了 $\text{ZrO}_2\text{-N}/\text{Cr}$ 系 FGM; 1990 年, 日本学者结诚正弘等又开创附加温度激光扫描烧结 ZrO-Mo 系 FGM 的新方法^[4], 率先将激光加工新技术引入

* 国家自然科学基金资助。项目号: 59281010

FGM 研究等。在这些研究方法中, 如何合成 FGM 一直是研究的重点和难点, 尤其是新的合成技术, 如激光法等。90 年代中期, 将激光应用于 FGM 研究既新又热, 而且初步展示了激光加热制备 FGM 具有温度梯度烧结、高效和无污染等独到的优点, 但激光加热在合成梯度功能材料的作用和机理研究报导还甚少^[7]。本文研究了激光加热在合成 Al₂O₃-Ti 系梯度功能材料的作用和机理, 同时用激光大光斑加热方法制备出直径 11mm 厚度 3mm 完整的 FGM 试样并加以分析, 以及首次采用在试样中埋设微细热电偶成功地测出了激光加热造成的温度梯度分布。

二、实验过程

实验材料为市售 Al₂O₃ 粉和 Ti 粉, 添加的助烧剂为: Y₂O₃ 粉, 粒径 0.03μm; MgO 粉, 粒径 0.05μm。Al₂O₃ 粉经 1350℃3.5h 转型处理, 试验用原料化学成分见表 1。按 Al₂O₃ 含量 (重量比%) 配制 0, 20, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 95, 100 共 10 种成分的混合粉

末后球磨, 见成分分布曲线图 1。含 Ti 层在真空中进行退火, 逐层均匀混合 PVA 粘结剂后依次填充到压模中压制成直径 11mm 厚度 3mm 的圆片, 成型压力 200MPa, 冷等静压 200MPa, 并埋设铂-铂铑测温热电偶, 图 2 示出双表面埋设热电偶情况(图 4 为内层埋设热电偶的烧结后完整试样)。

当任一激光功率保持不变进行照射时, 炉内试样一般在 20s ~ 30s 内持续升温到一定温度后同氩气流动等失热达到热平衡, 直到激光照射功率增加温度才会继续升高, 热电偶即测试此时热平衡值。试样经真空脱脂和预烧后, 置入通 Ar 气屏蔽保护的自制炉内的石墨烧结台上, 进行激光大光斑加热烧结, 光斑直径 48mm。最高输出功率 1000~ 1200W, 保持 60s, 输出功率速度 90~ 115W/min, 基础炉温 900℃。激光设备为 HGL-85 型 2kW-CO₂ 激光器。

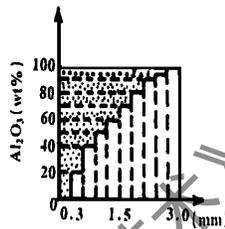


Fig. 1 Pre-designed profile of constitution distribution of Al₂O₃-Ti FGM



Fig. 2 Photographs of FGM specimens with thermocouple

Table 1 Chemical composition and characteristics of raw powders in weight percentage(wt%)

| material | purity | chemical composition and characteristics | | | | | |
|--------------------------------|-----------|--|-------|-------------------|------------|----------|----------------------------|
| | | powder diameter (μm) | Fe | solution in water | chlorinate | sulphate | weight loss during burning |
| Al ₂ O ₃ | remainder | 0.8 | 0.005 | 0.03 | 0.01 | 0.03 | 0.3 |
| Ti | 99% | 2.7 | 0.06 | 0.025(Si) | 0.05 | 0.052(C) | 0.77(O) |

三、实验结果及分析讨论

1. 激光加热在 Al₂O₃/Ti 系 FGM 制备过程中的作用及机理

(1) 激光加热在 Al₂O₃/Ti 系 FGM 制备过程中的作用 试样经激光加热一段时间后, 激光照射的氧化铝陶瓷表面首先收缩, 随着激光功率加大和时间延续, 烧结收缩将沿氧化铝陶瓷表面经过渡层向金属钛表面方向传递。另外, 金属钛表面产生的收缩与前者传波方向相反且滞后, 二者在过渡层相遇并消失, 试样完成收缩。不同功率下的直径收缩率见表 2, 烧结时温度

分布见表3。

Table 2 Diameter shrinkage ratio (shrinkage/ diameter) of Al_2O_3 -Ti FGM under the condition of different laser power (the adjusting speed: 90~ 115W/ min)

| thickness(mm) (from Al_2O_3 face to Ti face) | 0 | 0.3 | 0.6 | 0.9 | 1.2 | 1.5 | 1.8 | 2.1 | 2.4 | 2.7 | 3.0 |
|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| shinkage ratio (763W/60s) | 0.08 | 0.06 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.01 |
| shinkage ratio (916W/60s) | 0.13 | 0.09 | 0.05 | 0.03 | 0.02 | 0.02 | 0.01 | 0.02 | 0.02 | 0.03 | 0.04 |
| shinkage ratio(1000W/60s) | 0.20 | 0.19 | 0.18 | 0.18 | 0.18 | 0.17 | 0.16 | 0.16 | 0.16 | 0.18 | 0.19 |
| shinkage ratio (1200W/60s) | 0.23 | 0.22 | 0.21 | 0.21 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.19 | 0.19 | 0.19 | 0.19 |

Table 3 The temperature measurement of sintering Al_2O_3 -Ti FGM (°C, error range: 10°C~ 13°C, the highest laser power/ holding time: 1200W/60s, power adjustment speed: 100W/ min)

| gradient layer (mol%, Al_2O_3) | 0 | 10.5 | 23.8 | 32.0 | 41.3 | 52.3 | 65.3 | 80.9 | 89.9 | 100 |
|--------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| temperature value (0W) | 900 | 900 | 900 | 900 | 900 | 900 | 900 | 900 | 900 | 900 |
| temperature value (360W) | 1040 | 910 | 910 | 910 | 900 | 920 | 941 | 945 | 980 | 1280 |
| temperature value (763W) | 1210 | 1110 | 1009 | 980 | 1003 | 1055 | 1120 | 1237 | 1391 | 1645 |
| temperature value (916W) | 1304 | 1262 | 1249 | 1180 | 1241 | 1288 | 1390 | 1618 | 1737 | 1786 |
| temperature value (1000W) | 1550 | 1532 | 1480 | 1459 | 1565 | 1617 | 1700 | 1740 | 1778 | 1797 |
| temperature value (1200W) | 1562 | 1615 | 1668 | 1700 | 1726 | 1740 | 1752 | 1771 | 1796 | 1809 |

激光加热烧结梯度功能材料粉末压体的过程实质就是粉末粒子的集合体在吸收热能,集合体的表面能下降,促使晶粒长大,而使集合体整体结合成块状,提高集合体的强度和各种物理机械性能的一种物理化学过程。激光照射表面为 Al_2O_3 陶瓷粉集合体, Al_2O_3 陶瓷粉集合体有效地吸收激光辐射能量并转化为热能加热自身形成热层,FGM 内部通过导热机制将相邻梯度层材料加热;激光光斑尺寸大于试样尺寸,激光照射到石墨试样台,表面粗糙的石墨有效地吸收激光能量,即形成外径 48mm 内径 11mm 的环形“热层”, Al_2O_3 陶瓷的激光吸收率较石墨的高,因而“热源”较强烈,粉体的导热系数一般相差不大,因此,“热层”首先引起的收缩,即氧化铝陶瓷表面“热层”温度最高首先达到烧结温度而收缩,随激光功率加大和时间延续,“热层”以下各相邻层不断达到自身的烧结温度收缩,钛达到烧结温度收缩并加热相邻层使其达到烧结温度而收缩,最后完成收缩的一层温度 1590°C,根据热电偶埋设位置,在 50% 的混合层,正是收缩运动消失的位置,与所观察到的现象相吻合。

(2)激光加热在 Al_2O_3 /Ti 系 FGM 制备过程中的机理 激光加热烧结添加氧化钇和氧化镁助烧剂的梯度功能材料粉坯是多元系烧结,烧结体烧结时在高温的作用下使粉粒接触面上更多的原子进入原子作用力范围,接触面因表面能作用发生粘结对使粘结点扩大,而且随着烧结的继续进行,界面向晶粒内部移动,导致晶粒长大;另外,烧结体内的孔隙体积、数目以



Fig. 3 The microstructure photo of sintered Al_2O_3 -Ti FGM specimen ($\times 400$)

及形状的变化也充斥整个烧结过程。图 3 示出激光加热合成 Al₂O₃/Ti 系梯度功能材料梯度层的显微组织, 随成分的变化, 组元的分布形态相应变化, 从陶瓷侧到金属侧, Ti 从基体连续相经网状逐渐变为分散相, 陶瓷相则相反, 且烧结体内孔隙率从陶瓷侧到金属侧相对增多; 由于基础炉温和烧结过程激光加热热扩散作用, 陶瓷和金属两组元少量原子扩散使成分连续过渡。图 4 示出激光加热合成的 Al₂O₃/Ti 系梯度功能材料。



Fig. 4 The composited Al₂O₃-Ti FGM specimen by laser spot heating (the highest laser power 1200W, holding time 60s)

2. 激光加热合成 Al₂O₃/Ti 系 FGM 的性能分析

(1) 显微硬度分布 激光加热合成 Al₂O₃/Ti 系 FGM 显微硬度大体呈梯度变化, 见表 4, 距钛表层约 0.04mm 厚钛的显微硬度值稍增高, 是因为激光烧结时, 试样仅靠吹 Ar 气保护, 由于作用时间达数分钟而被氧化成氧化物所致, 从显微组织也可看出, 钛层表面的显微组织是非钛组织, 激光功率高到 1200W, 保持 60s 时的显微硬度, 在 70% ~ 0% 梯度层范围内, 明显高于激光功率高到 1000W, 保持 60s 时的显微硬度。

Table 4 Data summary of vickers hardness of each gradient layer of Al₂O₃-Ti FGM (1200W/60s)

| gradient layer (mol%, Al ₂ O ₃) | 100 | 89.9 | 80.9 | 65.3 | 52.3 | 41.3 | 32.0 | 23.8 | 10.5 | Ti layer | |
|--|-----------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|----------|---------|
| | | | | | | | | | | 0.026mm | 0.04mm |
| Vickers hardness (HV) | 1050/1047 | 871/870 | 814/815 | 773/762 | 715/687 | 617/592 | 594/573 | 580/542 | 576/518 | 433/445 | 706/738 |

(2) 断口形貌分析 图 5 示出激光加热合成 Al₂O₃/Ti 系 FGM 的断口形貌, 其中图 a 为 FGM 的金属钛表层附近断口形貌, 图 b 和图 c 分别为 FGM 的中间过渡层和氧化铝陶瓷层的断口形貌。



Fig. 5 SEM photographs show fracture surface characteristics of Al₂O₃-Ti FGM by laser spot irradiation temperature gradient sintering

a 图断口形貌具有明显的波纹状, 断裂属韧性断裂, 说明了 Al₂O₃/Ti 系 FGM 材料在钛的区域附近具有优越的金属机械性能; c 图断口形貌呈小颗粒状形貌, 即整个断口呈岩石状形貌, 属于脆性断裂, 烧结后的氧化铝陶瓷层的组织成为陶瓷脆性相的缘故; b 图断口形貌表现为小颗粒状和波纹状形貌共存, 说明既有脆性断裂又有韧性断裂, 与 b 图是中间过渡层其中既有陶瓷脆性相又有塑性好, 韧性亦好金属相一致。

四、结 论

1. 采用大光斑激光加热烧结工艺可获得无界面、连续变化的 Al₂O₃/Ti 系梯度功能材料。
2. 压埋热电偶动态测量激光加热合成 Al₂O₃/Ti 系 FGM 烧结过程, 揭示了激光加热在合成 FGM 过程中的温度梯度烧结作用机理。
3. FGM 试样的收缩率随激光最高输出功率越高, 照射时间越长而越大, 直至烧结完成。

Ar⁺ 激光器用于电阻微调的研究

秦水介 张正平

(贵州大学物理系, 贵阳, 550025)

摘要: 本文讨论并研究了 Ar⁺ 激光器用于电阻微调的优越性。结果表明, 在比常用的 Nd:YAG 激光功率小得多的情况下, 可得到与之相当的刻线宽度和阻值稳定性。

关键词: Ar⁺ 激光器 电阻微调

Utilization of Ar⁺ laser for resistance trimming

Qin Shuijie, Zhang Zhengping

(Department of Physics, Guizhou University, Guiyang, 550025)

Abstract: The resistance trimming often use a CO₂ laser or Nd:YAG laser as a light source. And the Ar⁺ laser has shorter wavelength than Nd:YAG and CO₂ laser. The reflection index of melt film is smaller for 514.5nm wavelength and it is easy to build a better optical system to provide precise resistance trimming. This paper described the trimming system and summarized much practical data.

Key words: Ar⁺ laser resistance trimming

4. 采用大光斑激光加热烧结工艺合成的 Al₂O₃/Ti 系梯度功能材料显微硬度呈梯度分布, 大体满足线性复合法则; 且随激光最高输出功率提高, 照射时间加长, 远离激光照射面的梯度层显微硬度值提高。

5. 在大气环境下, 仅靠氩气屏蔽保护进行激光加热合成 Al₂O₃/Ti 系梯度功能材料难以完全避免钛金属的氧化问题。

参 考 文 献

- 1 渡边龙三, 川崎亮. 粉体および粉末冶金, 1992; 39(4): 229
- 2 李克平. 激光加热合成 Al₂O₃/Ti 系梯度功能材料的研究及有限元分析. 华中理工大学硕士论文. 1995: 3
- 3 Watanabe R, Kawasaki A. Recent development of functionally gradient materials for special application to space plane. In: Composite materials, 1992; 39(4): 197
- 4 结成正弘, 川崎亮. 粉体および粉末冶金, 1990; 37(7): 21
- 5 新野正之. 宇宙² 原子力の融合領域を目指して (FGM パース (E) の展望). 第五回傾斜機能材料ミール講演集. 日本傾斜機能材料研究会, 东京: 1992: 11
- 6 Matsunawa A, Katayama S. Laser welding machining and materials processing, Proceedings of the international conference on applications of the lasers and electro-optics-ICALEO85, San Francisco, CA USA, 1985: 205
- 7 李克平, 张同俊, 胡镇华 *et al.* 激光与光电子进展, 1996(增刊): 118

* * *

作者简介: 李克平, 男, 1967 年出生。硕士。现从事激光与梯度功能材料作用和有限元分析等研究。

收稿日期: 1996-02-26 收到修改稿日期: 1996-05-28

