

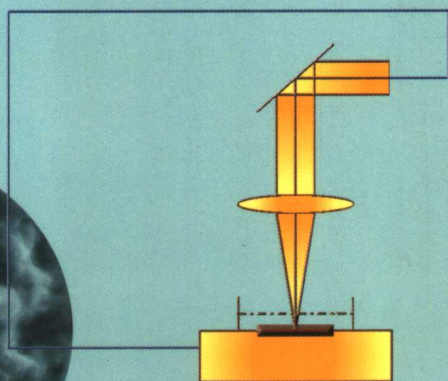
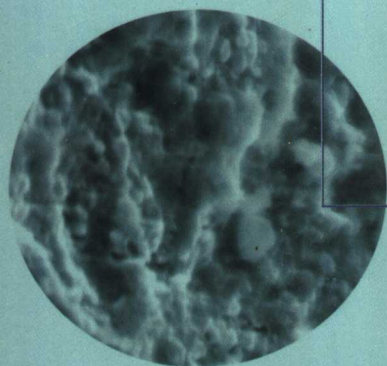
Laser Synthesis and Processing of Materials

材料的激光制备

与

处理技术

陈岁元 刘常升 著



冶金工业出版社

<http://www.cnmp.com.cn>

材料的激光制备与处理技术

陈岁元 刘常升 著

北 京
冶金工业出版社
2006

内 容 提 要

激光是一种具有单一波长、抗干扰能力强、传播性和集光性好且具有高能量密度等特点的光波。激光技术在工业、农业、医学、军工、科学研究及人们的现代生活中得到了广泛的应用,特别是在材料制备与处理研究和应用领域成绩斐然,进展神速。

本书在介绍了激光的基本理论和常用激光器的结构与原理的基础上,详细介绍了激光表面改性、激光诱导铁基非晶带表面纳米晶化、激光液相法合成纳米颗粒和铜合金表面先进功能涂层制备等激光新技术的原理、方法、工艺、最新科研成果和相关应用背景。

本书可作为从事激光技术应用、材料制备与处理技术教学和科研工作的广大师生、工程技术人员教材和参考书。

图书在版编目(CIP)数据

材料的激光制备与处理技术/陈岁元等著. —北京:
冶金工业出版社, 2006. 12

ISBN 7-5024-4165-4

I. 材… II. 陈… III. 激光应用—纳米材料—
制备 IV. TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 154171 号

出 版 人 曹胜利(北京沙滩嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009)

责任编辑 刘小峰 美术编辑 李 心

责任校对 石 静 李文彦 责任印制 牛晓波

北京百善印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2006 年 12 月第 1 版, 2006 年 12 月第 1 次印刷

850mm×1168mm 1/32; 8 印张; 213 千字; 241 页; 1~3000 册

25.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100711) 电话:(010)65289081

(本社图书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

前 言

光是人类赖以生存的基本条件之一,从原始社会人类就已开始并学会应用光来提高生活的质量。但长期以来,人们对光的研究仅限于照明、取暖、观察、成像等范围内。直到1960年5月激光的发明,才使古老的光学焕发出勃勃生机并且推动着光学理论和技术的发展。

激光是一种具有单一波长、抗干扰能力强、传播性及集光性好且具有高能量密度等特点的光波。激光从一诞生就受到了很高的科学评价和良好的应用预期,其后,随着激光理论的成熟,激光器件的逐步完善,半导体激光的连续振荡和低损耗光件的相继实现,以及对激光加工的需求,激光的应用领域也不断地得到拓宽,应用规模逐渐扩大,生产企业获得了更多的经济效益和社会效益。如今,激光技术已在工业、农业、医学、军工、科学研究及人们的现代生活中得到广泛的应用。

我国在激光研究和应用领域一直处于世界的先进行列。1961年,中国科学院长春光学精密机械研究所造出了我国第一台红宝石激光器。上海光电机机械研究所建立的一兆瓦(10^{12}W)大型高功率激光系统——神光装置,集中代表了我国激光技术的物理基础研究和工程技术水平。国内高校、研究所和企业的几千项研究成果,部分达到世界水平。以武汉团结、武汉楚天、沈阳大陆等为代表的公司生产了具有世界水平的各类激光器,促进了国内激光技术的应用和发展。仅国家自然科学基金每年资助的激光研究项目就有十多项,各类推广应用项目也取得了良好的经济效益和社会效益。

激光与普通光有相同之处,但有更多的不同,激光属于强光学的范畴。本书旨在使从事激光研究和对激光技术应用有兴趣的读者,更好地了解激光的基本理论和在材料研究方面的一些进展,达

到学术交流、促进激光技术在材料科学研究方面的进步和加速研究具有自主知识产权的激光应用新技术的目的。本书在综合国内外同行相关研究成果的基础上,结合近年作者承担的国家自然科学基金、省市科技计划和技术开发项目的科研成果,主要介绍有代表性的、有应用价值的和较成熟的一些原理、常用激光器和激光在材料研究和应用领域的新技术、新方法。

本书共分12章。第1~3章主要内容是激光的基本理论和常用激光器的原理与结构方面的知识,力求使读者能够达到对激光的了解和理解,掌握基本知识。第4~6章主要介绍激光表面技术的知识和应用及热轧辊高速钢、GCr15钢等材料的表面激光淬火工艺原理、方法和技术。第7、8章主要介绍在铜合金表面利用激光熔覆镍基涂层的技术和激光诱导原位反应制备先进抗热耐磨功能涂层新技术的相关知识,着重研究、分析和讨论技术路线的可行性、先进性和实验取得的技术成果。第9、10章系统介绍了激光诱导液相中固体靶生成纳米碳、铁、硅和激光诱导化学反应合成微细银粉的理论、实验方法、技术路线、原位分散和相关制备机理与实验技术。第11章介绍脉冲激光诱导铁基非晶软磁材料的表面纳米晶化技术,主要包括技术背景、激光表面纳米化的特点、方法、制备技术、纳米相的超精细结构和材料的性能变化等内容。第12章介绍脉冲激光直写金属银线的制备技术和研究成果。

在此,作者真诚感谢国家自然科学基金(59972004,50574020,50274028)、中国博士后科学基金(20060390298)和沈阳市科技计划基金(1032040-1-01)对本书相关研究内容的资助。同时真诚感谢为本书出版付出过心血和劳动的所有人员。

由于作者学识所限,书中不足之处热忱希望读者批评、指正。

陈岁元 刘常升
2006年6月于东北大学

目 录

1 激光理论学说的发展过程	1
1.1 光理论学说的建立	2
1.1.1 光的“微粒说”和“波动说”	2
1.1.2 光的电磁理论	2
1.1.3 光的波粒二象性学说	2
1.2 光波的定义与数学描述	3
1.3 激光的发展过程	4
参考文献	5
2 激光的产生与理论基础	6
2.1 激光的产生	6
2.1.1 原子的结构和能级	6
2.1.2 物质的发光过程	6
2.2 激光的物理基础	9
2.2.1 光的基本性质	9
2.2.2 激光与物质相互作用的主要特点	10
2.3 激光器的基本结构	12
2.3.1 激励源	12
2.3.2 工作物质	14
2.3.3 谐振腔	16
2.4 激光的特殊性质	18
2.4.1 单色性	18
2.4.2 方向性	19
2.4.3 相干性	20
2.4.4 能量集中性	20

2.5 激光与材料的交互作用·····	21
参考文献 ·····	22
3 激光器·····	23
3.1 固体激光器·····	23
3.1.1 红宝石激光器·····	24
3.1.2 钕玻璃激光器·····	24
3.1.3 脉冲激光器·····	25
3.2 气体激光器·····	27
3.2.1 CO ₂ 激光器的结构与应用·····	28
3.2.2 CO ₂ 激光器原理·····	28
3.2.3 2 kW 横流 CO ₂ 激光器简介 ·····	30
3.2.4 10kW CO ₂ 激光成套系统简介 ·····	31
3.3 液体激光器·····	34
3.4 半导体激光器·····	34
参考文献 ·····	35
4 激光表面技术·····	36
4.1 激光表面强化技术的种类、特点及应用 ·····	36
4.1.1 激光相变硬化·····	36
4.1.2 激光表面合金化·····	37
4.1.3 激光熔凝·····	38
4.1.4 激光冲击硬化·····	39
4.2 其他激光表面技术特点及应用·····	40
4.2.1 激光气相沉积技术·····	40
4.2.2 激光化学热处理·····	41
4.2.3 激光非晶化·····	41
4.2.4 激光毛化技术·····	42
4.2.5 激光清洗技术·····	44
参考文献 ·····	48

5 高速钢轧辊的激光表面改性	50
5.1 高速钢轧辊材料的激光表面淬火工艺	51
5.1.1 实验材料及设备	51
5.1.2 激光工艺参数的确定	52
5.1.3 激光工艺处理	53
5.2 激光表面改性后高速钢试样的硬化层组织与 显微硬度	53
5.2.1 激光处理后高速钢试样的组织结构变化	53
5.2.2 激光处理后高速钢试样的硬化层显微 硬度变化	59
5.3 激光表面改性后高速钢试样的耐磨性能	61
5.4 激光表面改性后高速钢试样在 100% 水蒸气 中的氧化行为	63
5.5 高速钢激光表面改性强化机理	69
5.6 高速钢轧辊材料激光改性实验技术总结	71
参考文献	71
6 GCr15 轴承钢的脉冲激光表面淬火	73
6.1 脉冲激光对 GCr15 钢表面进行淬火的工艺	74
6.1.1 实验设备和材料	74
6.1.2 试样制备工艺技术	74
6.2 脉冲激光淬火后的相变组织	75
6.3 脉冲激光淬火后表面硬度的提高	81
6.4 GCr15 钢脉冲激光表面淬火强化机理	83
6.4.1 沿激光加热层深度方向上的显微组织 分布的不均匀性	83
6.4.2 超细晶马氏体强化	84
6.4.3 脉冲激光对 GCr15 轴承钢激光淬火的影响	84
6.4.4 淬硬层深度机理分析	86

6.5 GCr15 钢脉冲激光表面淬火强化效果与技术特点·····	87
参考文献·····	87
7 铜合金表面的激光熔覆·····	89
7.1 概述·····	89
7.1.1 激光熔覆技术的发展·····	89
7.1.2 激光熔覆技术分类方法·····	91
7.1.3 材料表面激光熔覆技术研究与应用·····	92
7.2 铜合金表面镍基涂层的激光熔覆工艺·····	92
7.2.1 实验材料·····	92
7.2.2 激光熔覆工艺·····	93
7.3 铜合金表面激光熔覆结果·····	93
7.3.1 单道激光熔覆层的显微组织结构·····	93
7.3.2 单道激光熔覆层的性能变化·····	96
7.3.3 多道搭接激光熔覆层的显微组织结构与 耐磨性能·····	96
7.4 铜合金表面激光熔覆镍基合金的机理·····	100
参考文献·····	100
8 结晶器表面抗热耐磨涂层的激光原位反应制备·····	102
8.1 结晶器及其表面制备涂层技术的发展·····	102
8.2 结晶器用铜合金表面激光诱导原位反应制备涂层 新技术·····	103
8.3 结晶器用铜合金激光诱导原位反应制备涂层工艺·····	105
8.3.1 基体 CuCr 合金铜板的处理·····	105
8.3.2 粉末的成分设计·····	106
8.3.3 混粉和预涂层的制备·····	107
8.4 脉冲激光诱导原位反应制备的参数·····	107
8.5 脉冲激光诱导原位反应制备涂层的结果·····	107
8.5.1 基体与涂层的组织结构·····	107

8.5.2	激光原位反应生成的陶瓷颗粒	113
8.6	激光诱导工艺参数对样品涂层硬度的影响规律	115
8.7	激光诱导原位反应制备抗热耐磨涂层机理	117
8.7.1	裂纹问题的解决方法	117
8.7.2	涂层气孔问题的解决方法	118
8.7.3	加入附加元素对多道次原位反应制备的 涂层结构的影响	118
8.8	结晶器铜合金表面激光制备涂层技术分析	119
	参考文献	120
9	激光诱导液相法制备纳米颗粒	123
9.1	纳米材料的性质以及制备方法	123
9.1.1	纳米材料的性质与特征	124
9.1.2	纳米材料的应用研究及其前景	126
9.1.3	纳米材料的常见制备方法	128
9.1.4	激光法制备纳米材料的国内外现状和 发展方向	130
9.1.5	激光诱导液相法生成纳米材料概况	131
9.2	纳米颗粒的生成原理、工艺与技术	135
9.2.1	纳米颗粒与液相体系材料	135
9.2.2	激光诱导液相生成纳米颗粒实验装置	136
9.2.3	激光诱导等离子体的原理与机制	137
9.2.4	激光诱导液相纳米粒子生成原理与成核 生长机理	137
9.2.5	原位分散表面活性剂的应用原理	140
9.3	激光诱导液相纳米碳、硅颗粒的生成	141
9.3.1	材料与制备工艺过程	142
9.3.2	纳米碳颗粒的形貌与结构	143
9.3.3	纳米硅颗粒的结构与形貌	147
9.3.4	纳米碳颗粒的结构与晶型	150

9.3.5	表面活性剂对纳米碳的原位分散作用	152
9.3.6	脉冲激光诱导液相生成纳米碳、硅颗粒的 机理	154
9.4	脉冲激光诱导液相纳米铁颗粒的生成与原位分散 ..	154
9.4.1	材料与制备工艺过程	155
9.4.2	激光诱导液相生成纳米铁颗粒的结构	156
9.4.3	影响纳米铁颗粒生成的几个因素	165
9.4.4	液相中原位分散和团聚的改善机理	166
9.5	外加磁场作用下激光诱导生成纳米铁的结构	168
9.5.1	外加磁场影响下激光诱导生成纳米铁颗粒 形貌	168
9.5.2	外加磁场对脉冲激光诱导液相生成纳米铁 颗粒的影响分析	170
9.6	激光诱导液相法制备纳米颗粒技术总结与 发展方向	173
	参考文献	174
10	脉冲激光诱导液相化学法制备微细银粉	179
10.1	微细银粉的应用	179
10.2	微细银粉的现有制备技术	180
10.3	脉冲激光诱导液相化学法制备微细银粉的 技术路线	180
10.3.1	脉冲激光液相法	180
10.3.2	制备技术设计	181
10.4	脉冲激光诱导液相化学法制备微细银粉的 理论和工艺	181
10.4.1	激光化学反应原理	181
10.4.2	制备工艺	183
10.5	脉冲激光诱导液相化学法制备微细银粉的结果	184
10.6	激光诱导液相化学法制备微细银粉的技术分析	185

10.6.1	脉冲激光的光热作用·····	185
10.6.2	脉冲激光的光化学作用·····	186
10.6.3	脉冲激光的超声冲击波的破碎颗粒作用·····	186
	参考文献·····	187
11	脉冲激光诱导铁基非晶软磁材料的表面纳米晶化·····	189
11.1	铁基非晶合金的晶化·····	190
11.2	激光诱导铁基非晶软磁材料的表面纳米晶化·····	191
11.3	激光诱导铁基非晶纳米晶化工艺·····	194
11.3.1	材料与设备·····	194
11.3.2	制备工艺过程·····	194
11.4	激光诱导 $\text{Fe}_{75}\text{Si}_2\text{B}_{16}\text{Ni}_4\text{Mo}_3$ 非晶带表面纳米晶 化的结果·····	195
11.4.1	纳米晶化组织结构和相结构·····	195
11.4.2	激光辐照铁基非晶带的表面晶化层变化·····	201
11.4.3	激光表面晶化对相变的影响·····	204
11.4.4	激光纳米晶化的相组成和超精细结构·····	207
11.4.5	纳米晶化率与激光参数的关系·····	214
11.4.6	超精细结构与激光参数的关系·····	217
11.4.7	激光诱导纳米化后材料显微硬度与激光 参数的关系·····	219
11.4.8	激光辐照对磁性能的影响·····	221
11.5	激光诱导非晶带材料纳米化机理·····	222
11.6	激光诱导铁基非晶带材料纳米化技术总结 和展望·····	224
	参考文献·····	225
12	脉冲激光诱导硝酸银溶液反应直写金属银线·····	227
12.1	激光直写技术·····	227
12.1.1	激光直写技术概述·····	227

12.1.2	各类激光直写技术的现状·····	228
12.1.3	激光直写技术存在问题和发展方向·····	230
12.2	激光诱导硝酸银溶液反应直写银线工艺·····	231
12.2.1	实验设备与材料·····	231
12.2.2	制备工艺·····	231
12.3	脉冲激光直写金属银线的结果·····	232
12.3.1	硝酸银溶液浓度的确定·····	232
12.3.2	脉冲激光参数的优化与沉积银线的形貌·····	233
12.4	脉冲激光诱导液相直写银线技术机理·····	236
12.4.1	脉冲激光对基体的影响·····	236
12.4.2	硝酸银溶液对沉积银线的作用·····	237
12.4.3	脉冲激光对沉积银线的作用·····	237
12.4.4	脉冲激光参数对沉积银线的影响规律·····	239
12.5	技术总结·····	240
	参考文献·····	240

1 激光理论学说的发展过程

激光是 20 世纪人类最伟大的发明之一^[1]。自从 1960 年美国科学家发明了世界上第一台红宝石激光器后,激光技术和应用的研究就一直是世界范围的热点课题。在各种各样科研成果的推动下,激光已经成为人们认识世界和改造世界的重要技术工具之一。激光技术的应用可谓日新月异,取得的经济成就举世瞩目,已成为全面影响人们日常生活和促进现代工业发展的技术。

材料的激光制备与处理技术的研究,始于 19 世纪炸药在武器中的应用。而激光本身所产生的特有的高压、高温、高速率和高能量等特点,使它对材料科学技术的研究工作产生重大影响。从 20 世纪 70 年代开始,激光成形、焊接、涂层、合成、固化等一系列新的工艺相继进入材料学领域。因而激光在材料中所引起的高速率的应变、裂断和损伤;在材料中所产生的各种物理的、化学的和冶金学的效应以及相变;还有对材料的组织结构、性能的影响等各方面的研究也得到相当迅猛的发展^[2~5]。

目前,激光与新材料的研究和发展更加具有深度和广度,随着科学技术的进步,新材料的激光制备与处理技术的发展非常迅速,国内外的科研成果大力促进着激光应用的发展。不断研究激光处理和制备新材料的理论、方法和先进技术,是从事激光技术应用和科学研究人员的工作重点和方向,也是推动我国材料科学研究领域创新科研成果、获得具有国际水平的激光制备与处理技术、发展激光应用产业的必由之路。

激光的发明,首先是建立在激光理论学说的发展基础上的。要了解激光、认识激光和应用好激光,必须全面学习激光的理论学说和激光的内涵。

概括地讲,激光(Laser)在理论上它是传统的光学、近代的电

学和无线电电子学不断发展的结晶;在技术上它是精密机械、精密光学加工、各种分析测量手段不断进步的产物。

1.1 光理论学说的建立

1.1.1 光的“微粒说”和“波动说”

我们知道太阳是万物之源,光合作用是生物产生的基础,没有了太阳光,也就没有了人类的生存和发展。有了光,人们才能看到物体,才能研究物质和世界,才能有人类文明的发展。

光的理论学说最早是 17 世纪同时建立的“微粒说”和“波动说”。英国科学家牛顿 1669 年提出了光的“微粒说”,即光是从光源发出的一种光微粒流,具有直线传播的性质,光速约为 3×10^8 m/s。而荷兰物理学家惠更斯(C. Huygens)于 1678 年提出了光的“波动说”,即光从一处传播到另一处,实际上是和水波类似的波。

人们在实践中发现,“微粒说”能圆满地解释光的直线传播、反射等现象,但后来人们又在实验室中发现,微粒说不能解释光的干涉、衍射等现象。这两种学说相互对立,促使科学家不断探索和发展新的理论,以便能够正确解释实验和自然现象。

1.1.2 光的电磁理论

经过了漫长的研究,1863 年英国物理学家麦克斯韦(I. C. Maxwell),在库仑、安培、法拉第等电学发明的基础上,建立了光的电磁波理论^[6]。即变化的电场产生磁场,变化的磁场又产生电场,二者交替产生,并由近及远地传播即电磁场。德国科学家赫兹于 1887 年用实验的方法证明了麦克斯韦的电磁波理论的正确性^[7],从而使光的理论发展更进了一步。

1.1.3 光的波粒二象性学说

1905 年,爱因斯坦(A. Einstein)提出了光是粒子以光速流动

的粒子流的设想,这些光粒子称为光量子,简称“光子”。他认为光子既是粒子,同时又是波,因为它具有频率、位相等波动性,即光与物质相互作用时粒子性明显,光在传播中则波动性突出。人们把光的粒子性和波动性相互对立又并存的性质,叫做光的波粒二象性。这一学说很好地解释了光与物质相互作用出现的黑体辐射、光的吸收与发射、光电效应、光化学反应等现象。光的波粒二象性成为光学理论里最重要和最著名的理论学说,使人们对光有了科学的认识 and 正确的理解。

1.2 光波的定义与数学描述

光是一种电磁波,光波所具有的动量和能量完全由它的电场强弱和磁场强弱来决定。由于电磁波是一种横波,所以电场与磁场的振动方向彼此相互垂直而又都垂直于光的传播方向^[8]。可以用图 1-1 进行描述:设光沿 Ox 方向传播,电场 E 垂直于 Ox 振动,磁场 H 在垂直 Ox 的方向上振动。关于光波可以用波长、振幅和位相(相位)等参数来表述,如图 1-2 所示。

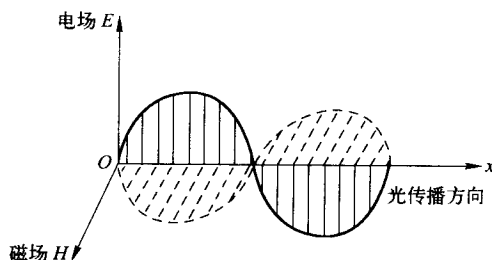


图 1-1 光波的描述

周期是指光波位移 λ 距离所经历的时间;光速 c 指光在 1 s 行进的距离;频率 ν 是单位时间内通过一定点的波长的数目,其数学关系式为: $c = \nu\lambda$ 。

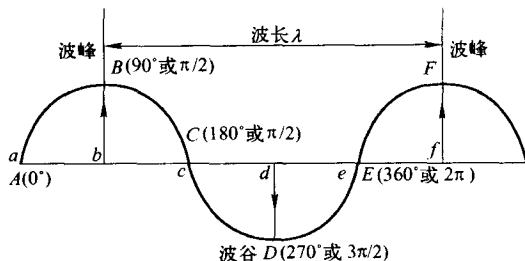


图 1-2 光波的波长、振幅和相位

1.3 激光的发展过程

任何科学研究的发展和进步,都是在继承和发扬前人研究成果的基础上取得的,而激光的发展正是遵循了这一发展过程。1917年,爱因斯坦在研究光的辐射过程时,提出了受激辐射概念,从而奠定了激光的理论基础。1958年,美国科学家肖洛(A.L.Schawlow)和汤斯(C.H.Townes)提出了实现受激辐射的必要条件:在光源中的发光粒子出现能级粒子数反转,即处在高能级的粒子数比处在低能级的还多的反常现象。这一研究结果发表以后,开阔了人们的研究思路,大大促进了激光的研究和发展,在全世界范围内,一种以受激辐射为主的新型光源的研究已成为科学研究的热点,并得到众多科学家的关注。结果美国人捷足先登,在1958年8月,肖洛和汤斯的“红外和光子激光器”在美国贝尔公司完成注册。1960年5月15日美国科学家梅曼(T.H.Maiman),利用红宝石晶体做发光材料,用发光强度很高的脉冲氙灯做激发光源,宣布获得了波长为 $0.6943\mu\text{m}$ 的激光;1960年7月,休斯公司隆重宣布世界第一台激光器诞生了。

仅一年后的1961年8月,中国第一台激光器“小球照明红宝石”在中国科学院长春光学精密机械研究所研制成功,证明我国在激光领域的研究处于世界先进水平。