

武漢工業大學

研究生暨青年科技工作者
學術交流會論文集

A Collection of Theses on the Academic Conference
for the Postgraduates & the Young Scientists and Engineers
of Wuhan University of Technology



主辦單位 武漢工業大學研究生處
武漢工業大學研究生會

一九九三年十月 武漢

序 言

科学技术是社会进步和人类文明最重要的推动力之一。有着悠久历史和灿烂文化的中华民族,曾经为全人类的进步有过伟大的贡献,而现代中国在自己的社会主义建设和科学技术事业中也取得了举世瞩目的辉煌成就。当前,我们处于有利的但又是严峻的国际竞争环境中,而这种竞争关键是高科技的竞争和人才的竞争,我国的年青一代科技人员肩负着重大的历史责任。

可喜的是,在我们武汉工业大学这片园地上,随着研究生教育和重点学科建设的发展,一批优秀的青年科技人员正脱颖而出,许多在校博士、硕士研究生以自己的勤奋学习和刻苦钻研的精神及新的学术思想,活跃在各个学科领域,并取得了丰硕的成果。他们为庆祝武汉工业大学建设三十五周年开展了一系列学术活动,并编辑了这本论文集,这是一件很有意义的事情,也是他们勤奋和智慧的结晶。

学校寄希望于青年一代的科学技术工作者,相信他们能对武汉工业大学的发展有出色的贡献,并能通过自己的不懈努力和探索,成长为二十一世纪的栋梁。

武汉工业大学校长

袁翔

武汉工业大学研究生处

江宽庆

前 言

为庆祝武汉工业大学建校三十五周年,在校博士、硕士研究生筹办了一系列学术活动,并将收到的 50 多篇论文结集成册,以作为向全校师长的汇报,作为献给校庆的一份郑重的礼物。

我校是一所有一定影响的全国重点大学。近年来,在重点学科建设、研究生教育这样一些标志高等学校办学水平的工作上,都有较快的发展和显著的成绩。我校是全国第一批具有博士学位和硕士学位授予权的单位之一,现在已有 20 个博士、硕士点,在校博士和硕士研究生达 480 人。我校还有一批国家级和部(局)级重点学科,有国家重点实验室和博士后流动站,有一批学术造诣深厚、治学严谨的教授、专家,有相当好的研究条件。这些都为在校研究生和青年教师、青年研究人员的成长创造了良好的学术环境。一批杰出的青年学者由此已成为硕果累累的学术骨干。同时,我校研究生教育也为全国建材行业及全社会培养输送了许多优秀人才。

研究生和青年科技工作者是校园学术领域最活跃、最有生气的力量。他们勤奋学习,刻苦钻研,他们善于接受新的思想、思考新的问题,他们经常地开展各种不同规模、不同形式的学术讨论活动,他们还直接进入科研项目(包括国家重大科研项目),作为学生和助手为学校取得更多科研成果发挥着自己的聪明才智。武汉工业大学的发展有他们的功劳和贡献,武汉工业大学的未来也与他们的成长和进步休戚相关。

奉献给大家的这本论文集,还远远不能全面地反映在校研究生和青年科技工作者目前的工作和成果。但作为我校第一本这样的专辑,仍能在一定程度上展示我校莘莘青年学子的进取精神和勃勃生机。借此机会,我们谨向积极撰稿的作者们致以衷心的感谢。与此同时,欢迎读者对论文集中难以避免的疏漏和错误予以指正。

研究生会和研究生团总支的几位同学在组织学术活动和论文集编印方面付出了辛勤的劳动。我相信,他们严肃的工作态度和忘我的奉献精神,将如同这本论文集一样,受到广大青年朋友的认同和欢迎。

学校党政领导一直关心和支持研究生学术活动的开展和这本论文集编印,袁润章校长还亲自为论文集作序,这将鼓舞广大研究生和青年科技工作者更加勤奋地学习和钻研,用更加辉煌的成绩与全校师长一起共同描绘武汉工业大学多采的未来。

武汉工业大学研究生处处长

江定庆

武汉工业大学研究生暨青年科技工作者

学术交流论文集编辑委员会

主 编：戴少斌

副主编：张 斗 黄铁军

编 委：韩建军 王 志 董吉文 李北星

王 伟 王迎春 杜金成 程 新

周 静 韵 湘 涂文懋 龚定农

武汉工业大学研究生暨青年科技工作者

目 录

材料科学与工程

- Cr_2O_3 对硫酸铝酸盐水泥烧成及性能的影响 程 新(1)
- 大功率 CO_2 激光器合成新型钨酸铝热敏材料的研究 郑 芳(6)
- 粉末颗粒几何形状对固相反应动力学的影响 李建锡(14)
- 氧化物玻璃半导体的导电机理 阮立坚 崔万秋(20)
- Ni_3Al 的塑性变化 梅炳初(22)
- $\text{LiH-LiF-P}_2\text{O}_5$ 系非晶态快离子导体中 Li^+ 离子结构状态的研究 徐 庆 陈 文 周 辉(34)
- α 、 β -生石膏混合相的定性、定量分析 谢 荣(37)
- SBR 改性沥青与原料沥青性能关系的研究 余剑英(49)
- 有关催化氧化沥青及油毡的几个问题 孙 庶(53)
- 三层复合轴承材料的试验研究 王波战(58)
- 半导体陶瓷致冷材料的性能与结构 程 皓 龚定农 张 斗 崔万秋(62)
- 磷酸盐玻璃的红外和拉曼光谱研究 冯凌云 周 辉 刘 静 曹明莉(67)
- 溶胶-凝胶法制备纯 PbTiO_3 超细粉的研究 严宏伟 袁启华 欧阳世翥(72)
- 自蔓延高温合成法制备 TiC-XNi 复合材料的热力学计算 王 皓(77)
- 高温下无水硫酸铝铈的形成和稳定性探讨 冯庆革 赵三银(81)
- 共溶性、热塑性弹性体的改性不饱和聚酯的研究 李 鹏(86)
- 锆钛酸铅四元素压电陶瓷结构与性能研究 周 静 崔万秋(90)
- $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-K}_2\text{O}$ 系统玻璃反常色散区的探索研究 韩建军 刘继翔 赵修建(94)
- "KAS"回转窑轴线测量系统在水泥厂的应用 张 云(100)
- 新铈酸盐 $\text{K}_{26}\text{Cu}_3\text{Nb}_{100}\text{O}_{266}$ 及其有序化现象 方 亮 吴伯麟 袁 捷(104)
- 高分子材料断裂韧性测定方法研究 王 伟 周祖福(106)
- 溶胶-凝胶法制备 Fe-Zn-Mn 磁性材料的研究 任海兰 袁启华(111)
- 硅质煤矸石低温合成 $\beta\text{-SiC}$ 微粉 沈 强 高金援 李凝芳(115)
- 济源瓷石用于制造陶瓷的可行性研究 邵明梁(121)
- 新铈酸 $\text{K}_{5.4}\text{Cu}_{13}\text{Ta}_{10}\text{O}_{29}$ 袁 捷 吴伯麟 方 亮(126)
- P_2O_5 对煤矸干水泥性能的影响 王 志 王 波(127)

建筑工程

- 水泥厂窑尾塔架钢结构平面系统设计 曹 宏 谢伟平 吴玖荣 李桂青(137)
- 多单元结构应力等值线算法 赵占朝(142)
- 深水环型水箱对单自由度结构制振的试验研究 宋 波 李肇胤 瞿伟廉(149)
- 从卡比多广场到筑波中心 孟宪敏(153)

自动化与计算机应用

刀口特性对光斑测量的影响·····	刘晓兵(158)
窗口式通用高校科技档案微机管理系统·····	宁钟 陈彦林 王晓宇(162)
具有一种新的加速度预测器的对模 Fuzzy 控制的仿真的研究·····	李震宇 陈福祥(166)
模糊控制与预测控制比较研究及结果·····	金 晖(174)
一种基于模糊模型的预测控制的简单构造·····	金 晖(177)
扩展内存和扩充内存的比较及使用·····	黄铁军(180)
计算机智能:它的历史和未来·····	黄铁军(183)
一种高效实用的图像校正方法·····	陈 国(187)
可调整 Tustin 变换仿真法·····	杨启文(190)

机械工程

用 C ⁺ /C ⁺⁺ 语言开发轮胎花纹集成智能设计系统·····	涂 明(193)
稳定阻力下电动机驱动系统飞轮的校核·····	李顺银(196)
用双臂机器人对平面弯管芯模进行纤维缠绕·····	李锡光(198)

资源工程

淀粉类药剂在非金属矿物浮选中的作用·····	刘 奇(203)
H ₂ SO ₄ -GIC 中有害硫的研究·····	涂文懋 曾宪滨(209)
粉煤灰的综合利用·····	夏 哲(212)

数学物理

聚集数据的线性模型参数估计的加权相对效率·····	黄养新(216)
泛幻立方的计算机的构造·····	熊春山(220)

管理工程及社会科学

三峡地区经济对策思考·····	卢 纯(222)
改变思维模式·····	马振洲(226)
企业现场管理的职能分解与操作·····	李景元(229)
打开心锁 拓宽思路·····	李谊民(232)
浅议系统与系统环境·····	李 方(235)
浅谈有效管理者的反向与超前思维·····	尹利生(238)
建材工业值单回归预测分析·····	张建涛(241)
区域行业优先等级排序研究·····	韩 松(246)
对涉外企业转让定价的对策·····	杨慧雨(251)
“复关”:建材行业面临的新形势新问题新任务·····	王 忻(255)
工程项目立项评价的 TOPSIS-ELECTRE(I) 法·····	王元林(258)

Cr₂O₃对硫铝酸盐水泥烧成及性能的影响

程 新 (材料工程系博士研究生)

摘 要 用直接法掺加 Cr₂O₃ 烧制了绿色硫铝酸盐水泥。在实验条件下, Cr₂O₃ 的掺加不改变水泥中的主要矿物组分。通过 DTA 测试发现 Cr₂O₃ 能降低 CaCO₃ 的分解温度(10—19℃)和开始分解温度(27—35℃), 并能促进 fCaO 的吸收, 从而使水泥所测试的各龄期强度均有提高。

关键词 Cr₂O₃, 彩色硫铝酸盐水泥, CaCO₃ 分解。

1 前言

传统的彩色水泥一般都是以硅酸盐水泥为基体的。但由于硅酸盐水泥在水化过程中生成较多的 Ca(OH)₂, 易与空气中的 CO₂ 反应生成白色的 CaCO₃, 使彩色水泥制品的颜色变淡。为了解决这个问题, 人们设想用低碱度水泥为基体来制造彩色水泥。由于硫铝酸盐水泥的水化产物主要为钙矾石、AH₃ 和 C—S—H 等, 产生的 Ca(OH)₂ 较少, 因此用硫铝酸盐水泥制成的彩色水泥可在一定程度上避免泛白现象。而且硫铝酸盐水泥具有快硬早强的特点, 有利于加快施工进度。目前关于彩色硫铝酸盐水泥的研究不多, 在理论和实践两方面都需要进一步的探讨。

作者在实验室里掺加 Cr₂O₃ 烧制了绿色硫铝酸盐水泥。对 Cr₂O₃ 在烧成中矿化作用以及水泥的力学性能进行了初步的研究。

2 实验用原材料

2.1 化学纯试剂: CaCO₃, SiO₂, Al₂O₃, CaSO₄ · 2H₂O 和 Cr₂O₃。

2.2 工业原料: 石灰石, 铝矾土, 和石膏均来自淄博水泥厂, 其化学成分见表 1。

表 1 材料的化学成分

原 料	烧失量	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	TiO ₂
n 石灰石	42.72	54.66	0.88	0.81	0.13	----	----
n 矾 土	14.29	1.25	10.50	67.35	4.59	----	2.04
石 膏	20.81	32.26	0.58	0.05	0.08	45.59	----

3 实验结果

按设计配比(C₄A₃S̄: 75%, β—C₂S: 20%, CaSO₄: 5%)将各原料称量, 掺入以重量计 1—5% 的 Cr₂O₃ 作着色剂, 搅拌混匀后, 用 50 MPa 的压力压制成直径 5 厘米、厚 1 厘米的园柱体, 将其以 10℃/min 的升温速率在硅碳棒炉中煅烧, 到 1300℃ 后保温 60 分钟取出冷却至室温, 然后用瓷球磨磨细至比表面积(勃氏) 3000 cm²/g, 即得绿色硅酸盐水泥。将磨细水泥用甘油—乙醇法测定游离氧化钙, 其测定结果见表 2; 在 w/c = 0.35 灰比条件下, 将水泥用 2×2×2 小试模振动成型, 成型后放入湿度 95%、温度 20℃ 的养护箱中养护 5 小时脱模, 然后再放入 20±0.5℃ 的水中养护, 测其 12 小时、1 天、3 天的抗压强度, 测定结果见表 3。

表2 游离氧化钙的测定结果

原料	水泥种类	Cr ₂ O ₃ (%)	f-Cao(%)	煅烧条件 n
纯试剂	白色	0	2.94	1320℃ 恒温 60 分钟
	n 绿色	3	0.25	同 上
工业原料	白色	0	1.98	1300℃ 恒温 60 分钟
	绿色	1.5	0.24	同 上
		3	0.06	同 上
		5	0.800	同 上

表3 抗压强度的测定结果

试 样		抗压强度(MPa)		
		n 12 小时	1 天	3 天
纯试剂	1#(不掺 Cr ₂ O ₃)	15.6	18.7	23.5
	2#(Cr ₂ O ₃ 3%)	29.7	39.7	42.1
工业原料	3#(不掺 Cr ₂ O ₃)	30.1	38.6	40.8
	4#(Cr ₂ O ₃ 1.5%)	39.4	60.6	63.5
	5#(Cr ₂ O ₃ 3%)	40.1	42.0	64.3
	6#(Cr ₂ O ₃ 5%)	33.0	55.4	66.0

为了检验绿色硅酸盐水泥在使用过程中的颜色稳定性,在实验室里不同 CO₂ 浓度下进行了老化试验。放置样品于 CO₂ 体积浓度为 0.15%, 0.21% 和 0.30% 的容器内,1 天,3 天和 5 天后观察颜色的变化,发现与原试样基本不变化。

4 结果分析

4.1 水泥的颜色及着色机理

比较掺 Cr₂O₃ 1.5%, 3.0% 和 5.0% 的绿色硫铝酸盐水泥的颜色变化,容易看出随 Cr₂O₃ 掺量的增加而加深,从浅绿色变为深绿色。XRD(见图 1、图 2)分析表明,绿色硫铝酸盐水泥的矿物组成主要为 C₄A₃S, β-C₂S 和 CaSO₄ 等,图 1 为掺 Cr₂O₃ 3.0% 的样品的 XRD 图谱,图 2 为未掺 Cr₂O₃ 的样品的图谱,通过比较可以看出两样品中所含矿物是相同的。

关于着色机理,^{[1][2]}一般可以认为,在高温作用下,微量过渡金属离子与水泥熟料矿物形成固熔体,在水泥熟料矿物的晶体场的作用下,产生 d-d 电子跃迁,吸收某部分可见光,使水泥熟料着色。Cr₂O₃ 在熟料中不以 Cr₂O₃ 形式存在,而以 Cr³⁺、Cr⁵⁺ 离子形式固熔到水泥矿物中^[1],使水泥呈绿色。

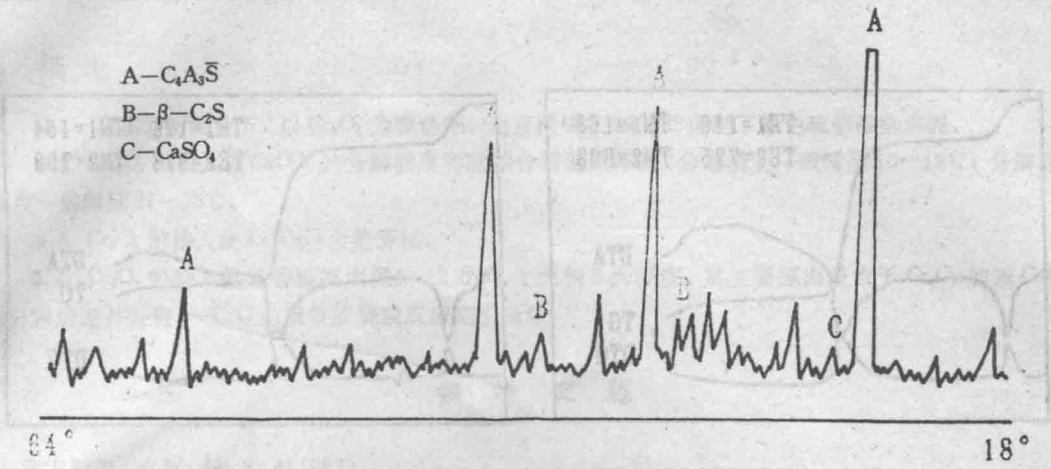


图1 掺 Cr_2O_3 3%的XRD图谱

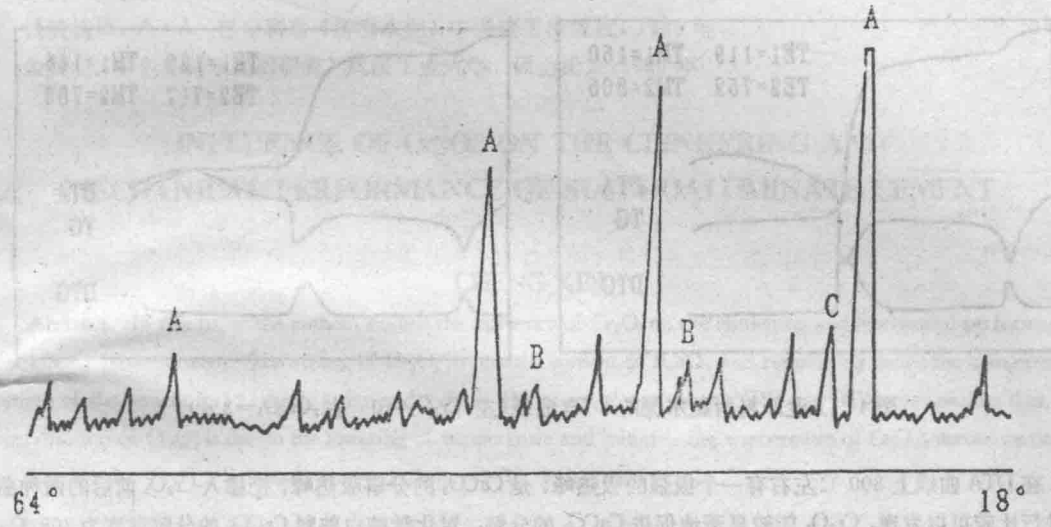


图2 未掺 Cr_2O_3 的XRD图谱

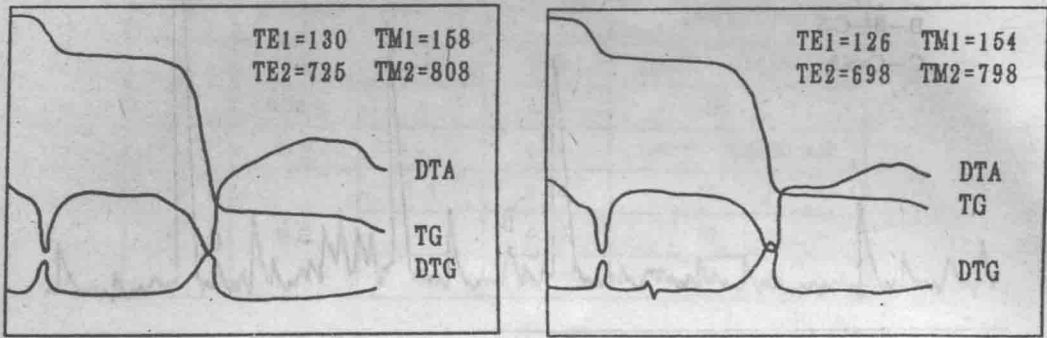
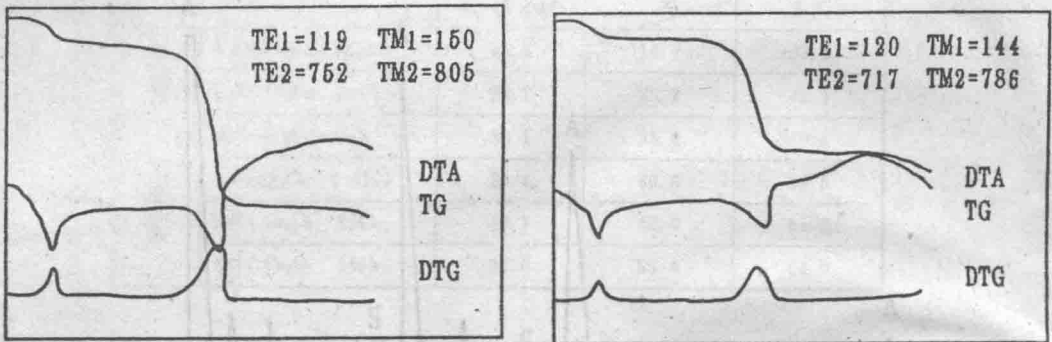
4.2 Cr_2O_3 对水泥熟料形成的影响

4.2.1 促进CaO的吸收

从表2可以看出,掺入 Cr_2O_3 ,熟料的 $f-CaO$ 含量有明显的降低,并且随着 Cr_2O_3 掺量的增加, $f-CaO$ 的降低越多。这表明 Cr_2O_3 有利于CaO的吸收,从而促进熟料的形成,彩色水泥中铁含量较少,液相量少,因而烧成较困难,掺入 Cr_2O_3 ,除组分数增加,低共熔点降低外;还可能降低液相表面张力和粘度,促进CaO的吸收。

4.2.2 促进 $CaCO_3$ 的分解

为了了解 Cr_2O_3 对 $CaCO_3$ 的分解是否具有促进作用,作者做了两组生料的DTA曲线,其中一组用纯试剂配制的白生料和绿色生料($Cr_2O_3=3\%$),其差热曲线见图3;另一组为用工业生料配制的白生料和绿色生料($Cr_2O_3=3\%$),其差热曲线见图4。


 图3 纯试剂所制水泥的DTA曲线(左: $\text{Cr}_2\text{O}_3=0$ 右: $\text{Cr}_2\text{O}_3=3\%$)

 图4 工业原料所制水泥的DTA曲线(左: $\text{Cr}_2\text{O}_3=0$ 右: $\text{Cr}_2\text{O}_3=3\%$)

在DTA曲线上800℃左右有一个极强的吸热峰,是 CaCO_3 的分解吸热峰。把掺入 Cr_2O_3 前后的两种曲线进行比较可以发现, Cr_2O_3 能较显著地促进 CaCO_3 的分解。对化学纯白熟料 CaCO_3 的分解温度为808℃,而加3% Cr_2O_3 的化学纯绿熟料,其分解温度为798℃,后者比前者降低了10℃;工业白熟料 CaCO_3 的分解温度为805℃,而加3% Cr_2O_3 的工业绿熟料,其分解温度为786℃,后者比前者降低了19℃。

从DTA曲线还可以看出,掺加 Cr_2O_3 还能使 CaCO_3 分解的起始温度降低。纯白生料的 CaCO_3 分解起始温度为725℃,而加3% Cr_2O_3 的化学纯绿熟料,其分解开始温度为698℃,后者比前者降低了27℃;工业白熟料 CaCO_3 的分解起始温度为752℃,而加3% Cr_2O_3 的工业绿熟料,其分解起始温度为717℃,后者比前者降低了35℃。加入 Cr_2O_3 之所以能促进 CaCO_3 分解,是由于 Cr_2O_3 在高温条件下以离子形式达到或进入 CaCO_3 表面 CO_3^{2-} 的势场范围内,发生相互作用,导致表面上某个 CO_3^{2-} 离子为中心的局部畸变,增强了表面活化中心的数量,相应地削弱了解反应势垒,从而加快了 CaCO_3 的分解,并使 CaCO_3 的分解温度降低。

4.3 提高水泥强度

从表3的数据可以看出,掺入 Cr_2O_3 后不管是纯水泥还是工业原料水泥其各龄期强度均有提高。从表3也可看出各龄期强度随 Cr_2O_3 掺量的增加而增加。提高水泥强度的原因,主要是由于 Cr_2O_3 在熟料烧成过程中促进 CaCO_3 的分解和f-CaO的吸收,使 CaCO_3 的分解迅速,烧成反应完全,f-CaO含量降低,从而提高水泥强度。

5 结论

- 5.1 在实验室条件下,以 Cr_2O_3 为着色剂,用直接法在 1300°C 烧制了绿色硫铝酸盐水泥。
- 5.2 Cr_2O_3 的掺入使 CaCO_3 的分解温度和起始分解温度降低。分解温度一般降低 $10-19^\circ\text{C}$; 分解起始温度一般降低 $27-35^\circ\text{C}$ 。
- 5.3 Cr_2O_3 的掺入使 $f-\text{CaO}$ 含量降低。
- 5.4 Cr_2O_3 的掺入能显著提高水泥的 12 小时、1 天和 3 天强度。其主要原因是由于 Cr_2O_3 加速 CaCO_3 的分解加速并促进 $f-\text{CaO}$ 的吸收使烧成反应完全所致。

参 考 文 献

- 1 童大懋等,水泥, No. 8, 4(1987)
- 2 张铭兴,水泥, No. 1, 1(1989)
- 3 钱清扬译, A·A·巴申科著《新型水泥》中国建工出版社, 1985 年
- 4 余其俊《彩色熟料水泥的研究》武汉工业大学, 硕士论文, 1986 年

INFLUENCE OF Cr_2O_3 ON THE CLINKERING AND MECHANICAL PERFORMANCE OF SULPHOALUMINATE CEMENT

CHENG XIN

Abstract In this paper the authors studied the influence of Cr_2O_3 on the clinkering and mechanical performance of sulphoaluminate cement. The adding of Cr_2O_3 lowers the content of $f\text{CaO}$, and remarkably raises the compressive strength of the cement in 12 hours, 1 day and 3 days. By means of analysis of XRD and DTA, we consider that the mineralization of Cr_2O_3 is due to the lowering of temperature and initiating temperature of CaCO_3 decomposition.

Key words Cr_2O_3 , Sulphoaluminate cement, CaCO_3 decomposition

大功率 CO_2 激光器合成新型钨酸铝 热敏材料的研究

郑 芳 (材料复合新技术国家实验室 博士后)

摘要 本文首次引入激光粉末烧结新工艺合成了 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{WO}_3$ 系电子陶瓷材料,并对该材料进行了激光烧结与普通烧结的比较研究.结果表明,激光烧成材料具有许多普通烧结合成材料不具备的性质,如:前者为半导体,在一定温区及组成下,其阻温关系呈负温度系数线型变化;而后者为绝缘体.对合成材料性质的综合分析及 X-RAY 粉末照相结果得出:激光合成材料中的导电相为非平衡态下生成的在 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{WO}_3$ 相图中不存在的钨铝青铜 Al_xWO_3 .

关键词 CO_2 激光, 电子陶瓷, $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$, Al_xWO_3 .

一、引言

激光在电子材料中的应用近 10 年来已引起了广泛的兴趣,而研究最活跃的则是半导体材料的表面加工和改性.这是因为,材料在激光照射过程中表面熔融,由熔体淬火而生成的表面结构可以是完全不同于普通表面处理的结果,新的亚稳相,晶体生长形态,以及具有良好电子特性的近完美外延单晶材料已经生成;而这一过程作为半导体表面加工唯一工具可能性的最惊人标志还是掺杂元素能够以远超过固溶限的浓度并入晶格结点^[1].这一技术应用的最大可能性被认为是用于离子注入半导体表面的激光退火以及半导体器件制造过程中用于形成接触的金属层的合金化.

1984 年,日本学者奥富等首次提出大功率 CO_2 激光粉末烧结新工艺,并将其首次用于高硬度、高韧性、高熔点结构陶瓷的合成.^[2]用这一方法合成的材料具有激光半导体表面处理材料所具有的许多特性,同时,这一新工艺又具有以下普通陶瓷烧结法所不具备的几个显著特点:1. 由于 CO_2 激光(波长=10.6 μm)为陶瓷粉体原料吸收率很高,因而,可以实现短时间内材料的熔融合成.2. 由于是非接触加热,不存在来自周围不纯物的混入,可以得到高纯度的材料.3. 由于合成过程中经历了快速升温,快速冷却的非平衡过程,在非平衡态下合成平衡相图所没有的新材料成为可能.由此可见,这一新工艺具有用于合成电子陶瓷材料的潜在的可能性.

钨酸铝盐的主要形式有: $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$; AlWO_4 及 $\text{Al}_x(\text{WO}_4)_3$. 由于这类化合物高的催化活性^[3]以及掺杂 Cr^{3+} 的 $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ 单晶体作为一种可调谐红外激光晶体的可能性^[4]而被广泛地进行研究.然而,材料各种各样的应用目的,均取决于其制备方法及其工艺.本着对激光粉末烧结新工艺的探讨并结合其特点,本文首次将其用于制备电子陶瓷.合成了 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{WO}_3$ 系负温度系数线型热敏材料,并将其与普通烧结合成钨酸铝陶瓷进行了比较研究,确定了激光合成陶瓷材料中的导电相是非平衡态下生成的 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{WO}_3$ 相图中所没有的钨青铜 Al_xWO_3 .

二、实验

实验中所用原料为分析纯 $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 WO_3 粉末. 试料配比: $\text{Al}_2\text{O}_3-(10\sim90)\text{mol}\%\text{WO}_3$. 配料经球磨后制成 $\phi 15\text{mm}\times 3\text{mm}$ 的圆柱状压实体,置烘箱中 100°C 下待用.

激光合成使用 5KW CO_2 激光器,激光经聚焦后照射在试样上的光斑直径约 15mm. 烧结过程中,激光输出经历连续上升,保持,切断过程. 试样烧结时间少于 30 秒.

由于 WO_3 的挥发性,炉中 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{WO}_3$ 材料的合成采用 Al_2O_3 粉末包封烧结法:即 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{WO}_3$ 粉末压实体再以 Al_2O_3 粉包封,以一更大模具成型,经包封试样在 1100°C 焙烧 10 小时后在空气中自然冷却,除去

包封料, 得成瓷样品。

样品电阻值用四(两)探针法测量, 为测其随温度的变化, 一个 $10^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$ 的恒温室被运用. 样品的伏安特性借助一示波器获得.

图 1 为激光与普通烧结合成样品及由激光合成陶瓷成形的电阻样品照片.

三、激光与普通烧结合成钨酸铝陶瓷材料性质的比较

合成的 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{WO}_3$ 系材料的 X-RAY 粉末衍射分析结果如表一所示. 从表一看, 所得结果与 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{WO}_3$ [5] 平衡相图有所不同, 相图中, 有 Al_2O_3 和 WO_3 生成的中间化合物为 $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{WO}_3$, 而激光合成的为 $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$. 奥富等在开发 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{WO}_3$ 系结构陶瓷时曾错误地解释这是激光非平衡态下得到的平衡相图中没有的产物. [6] 然而, 对于这一 Waring 在平衡相图中报导的中间化合物, 后来 D. C. Craig 和 N. C. Stephenson 进行的晶体结构的确定表明, 相图中报导的 $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{WO}_3$ 实际上的化学式为 $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{WO}_3$ 或 $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$. [7] 因而, 从样品中生成的主要结晶相看, 激光与普通烧结合成的 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{WO}_3$ 材料的组成相相同, 且与 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{WO}_3$ 平衡相图是一致的.

然而, 除了先前的工作已表明的激光合成陶瓷材料具有胞状组织形态外, [8, 9] 激光合成材料与普通烧结合成材料的确还有许多不同之处, 以同样配比的原料 $\text{Al}_2\text{O}_3-50\text{mol}\% \text{WO}_3$ 合成的样品为例: (1) 二者具有不同的颜色: 前者为黑色, 后者为白色. 按照 Al_2O_3 及 $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ 的物理性质, 两者均为白色, 因而炉中烧成陶瓷的颜色是正常的. (2) 二者具有不同的电性质: 前者为室温电阻率 $\sim 10\Omega \text{CM}$ 的半导体, 且具有负温度系数热敏特性, 在 $10^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 内, 其阻温特性呈线性变化(图 2), 而后者为绝缘体. 显然二者的伏安特性也不同, 前者为关于原点对称的曲线(图 3), 后者则为与 X 轴重合的绝缘体特性的直线. (3) 二者的热变化性质不同: 差热分析及热失重结果表明, 前者在 539°C 处有一吸热峰, 高于这一温度出现热失重, 到达 1250°C 时样品熔融, 而后者仅在 1250°C 转变为液相并无失重现象. 更详细的实验还表明, 对激光合成样品在高于 600°C 进行热处理, 特别是在 900°C 加热半小时, 则样品由黑色变为淡黄色且阻值迅速增大趋于绝缘体. 所有这些差别, 都促使我们对合成样品进行进一步的分析.

四、样品的 X-RAY 粉末照相分析及结果讨论

为了找出激光合成陶瓷材料成为半导体的原因, 对合成试样进行 X-RAY 粉末照相分析以精确确定样品中的组成相, 特别是弱相. 实验中, 样品被置于平板玻片上, 衍射花样以一纪尼叶相机(型号 FR550)记录, 衍射在 50KV 下进行 15 小时, 使用石英单色器, $\text{CuK}\alpha_1$ 射线被采用(主机型号 RU-200B). 以自动底片测量仪成图.

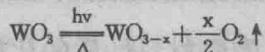
激光合成 $\text{Al}_2\text{O}_3-50\text{mol}\% \text{WO}_3$ 样品实验结果经 Si 内标校正后得到 156 条衍射线. 要将谱线完全分类, 依靠粉末衍射数据卡是远远不够的. 因而必需对主晶相 $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ 的粉末衍射谱进行计算, 计算方法基于文献 [10]. 计算过程中, 晶胞参数值根据实验数据结合外推函数进行最小二乘法优化求出. $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ 晶胞中原子的分数坐标取自 $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ 的单晶数据. 对于激光合成的 $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$, 其空间群为 Pnca , 属正交晶系, 简单点阵结构, 晶胞参数 $a_0=9.158(8)$, $b_0=12.625(4)$, $c_0=9.077(3)$, $z=4$, 晶胞体积 $V_0=1049.6\text{A}^3$.

计算被进行, 以至所有 $h^2+k^2+l^2>59$ 的 310 种反射的 d 值及相对衍射强度均被计算. 比较实验 d 值及 $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ 理论 d 值, 并考虑相对衍射强度 $I/I_0 \neq 0$, 可区分出 130 条谱线属于 $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$. 对应这些谱线的理论计算结果列于表二之中. 比较剩余谱线及所有可能物质的粉末衍射数据卡, 可以得出陶瓷中的组成相为: $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ (a), Al_xWO_3 (B), Al_2O_3 (d) 及 WO_3 (c).

由表二数据还可以看出, 计算求得的相对衍射强度值与估算的实验值相差很大, 普遍小于后者, 而与粉末卡数据相近, 造成这一结果的原因可能是: (1) 理论计算中忽略了温度因子(但其不致引起大的误差). (2) 由于多种物相峰的交迭及实验过程中影响衍射强度的复杂因素造成的. 在表二实验数据中, 由于最强峰没有达到它的预期值, 从而导致其它次强衍射相对强度的普遍增大.

那么, 激光照射过程中怎样生成 Al_xWO_3 呢? 从 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{WO}_3$ 相图看, 由反应物 Al_2O_3 和 WO_3 生成亚钨酸

盐是不可能的。 Al_xWO_3 的生成必须有金属钨或一定化学计量比的低价钨的氧化物存在。^[12,13]由此推断, WO_3 在反应过程中部分被还原成金属钨或低价钨氧化物, 生成它们的机制有两种可能: (1) 石墨样品 (C) 与 WO_3 反应将其还原, 在 $650\sim 850^\circ\text{C}$ 间, C 还原 WO_3 为中间氧化物; $900\sim 1050^\circ\text{C}$ 为 WO_2 , 1200°C 时为金属钨。 (2) WO_3 在高温低氧分压下或进行多光子吸收离解失氧生成低价钨氧化物:

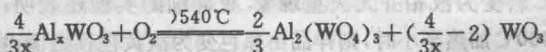


第一种情况实验证明是次要的, 因为在激光烧结过程中, 粉末样品底部放有少量 Al_2O_3 粉。以刚玉代替石墨 同样产品被生成。由此可见, 低价钨的生成更可能是以第二种机制进行的。

为进一步验证这一推理, 在还原气氛 (N_2 或 Ar) 烧结炉中非平衡态下合成 $\text{Al}_2\text{O}_3-50\text{mol}\%\text{WO}_3$ 材料, 得到 $\rho=40. \text{lm. cm}$ 的黑色、具有阻温特性呈指数变化的 NTC 热敏多孔陶瓷。图四为激光 (C), 还原气氛下 (B) 及普通烧结合成 $\text{Al}_2\text{O}_3-50\text{mol}\%\text{WO}_3$ 粉末照相照片。对它们进行比较得出: 三者具有相同的主晶相 $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$, 但普通烧结合成材料中缺乏 d 值为 $3.82, 3.78$ 及 $2.5\sim 2.9$ 区的 Al_xWO_3 衍射线。

由于历史的原因, 化学式为 Al_xWO_3 的一类非化学计量组成的化合物被称为钨青铜, ^[14] Al_xWO_3 是钨青铜中的一种, 也称铝青铜。有关这类青铜的综述见文献^[14]。

激光合成样品中生成的 Al_xWO_3 为类钙钛矿结构钨青铜, 其晶胞参数: $a_0=10.871(6)$, $b_0=15.152(8)$, $c_0=10.778(6)$, 晶胞体积 $V_0=1775.6\text{Å}^3$ 。由钨青铜的性质, 许多实验现象能够得以解释: 由于 Al_xWO_3 的生成, 激光合成样品呈黑至黄绿色, 表面具有釉的光泽。钨青铜的导电性使它们成为半导体并且具有负温度系数热敏性质。尽管 WO_3 本身也是半导体, 但其室温电阻率 ρ 约为 $105\Omega \text{ CM}$, 远大于合成材料室温电阻率 ρ 约 $10\Omega \text{ CM}$, 并且在 $\text{Al}_2\text{O}_3-50\text{mol}\%\text{WO}_3$ 配比试样中, WO_3 为非过量反应物, 故在激光合成陶瓷材料导电性上起支配作用的是 Al_xWO_3 。又因为青铜类物质在 $300\sim 600^\circ\text{C}$ 可与 O_2 反应重新生成完全氧化钨酸盐及 WO_3 , 即:



由此解释了激光合成陶瓷样品的 DTA-TG 行为。

应该指出的是, 激光大气中合成样品里存在 Al_xWO_3 还在于合成经历的非平衡态过程。显然, 激光烧结样品温度远高于 500°C 。而在这样的温度下, Al_xWO_3 应被氧化, 但由于切断光源后, 试样高速冷却并以每秒近米的速度凝固, 而使 Al_xWO_3 氧化这一缓慢过程没有进行即被保存于样品之中, 由此可见, Al_xWO_3 是激光非平衡态下生成的 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{WO}_3$ 相图中没有的产物。

五、结论

1. 激光烧结法用于电子陶瓷的合成是可行的。 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{WO}_3$ 系 NTC 热敏材料已被生成。
2. 激光烧结合成陶瓷具有普通烧结法难于生成的特性。如一定温区及成分范围内, 钨铝材料的阻温特性呈线性变化。
3. 激光合成 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{WO}_3$ 系陶瓷中的导电相是非平衡产物 Al_xWO_3 。

致谢: 本课题系国家自然科学基金, 国家教委博士点基金, 国家开放实验室基金资助项目。

Table 1. Properties of the synthesized materials

Composition (%)	Sintering method	Colors	Phases	Resistivity (ohm.cm) at 298K
Al ₂ O ₃ -10WO ₃	laser	black	Al ₂ O ₃ , Al ₂ (WO ₄) ₃	> 10 ⁹
Al ₂ O ₃ -20WO ₃	laser	black	Al ₂ O ₃ , Al ₂ (WO ₄) ₃	10 ⁸ ~10 ⁹
Al ₂ O ₃ -30WO ₃	laser	black	Al ₂ O ₃ , Al ₂ (WO ₄) ₃	~ 10 ⁵
Al ₂ O ₃ -40WO ₃	laser	black	Al ₂ O ₃ , Al ₂ (WO ₄) ₃	~ 10 ⁴
Al ₂ O ₃ -50WO ₃	laser	black	Al ₂ O ₃ , Al ₂ (WO ₄) ₃	~ 10 ¹
Al ₂ O ₃ -60WO ₃	laser	black	Al ₂ O ₃ , Al ₂ (WO ₄) ₃	~ 10 ²
Al ₂ O ₃ -70WO ₃	laser	blackish	Al ₂ O ₃ , Al ₂ (WO ₄) ₃	~ 10 ¹
Al ₂ O ₃ -80WO ₃	laser	-green green	Al ₂ (WO ₄) ₃ , WO ₃	~ 10 ⁷
Al ₂ O ₃ -90WO ₃	laser	greenish	Al ₂ (WO ₄) ₃ , WO ₃	~ 10 ³
Al ₂ O ₃ -50WO ₃	conventional	-yellow white	Al ₂ O ₃ , Al ₂ (WO ₄) ₃	> 10 ⁹

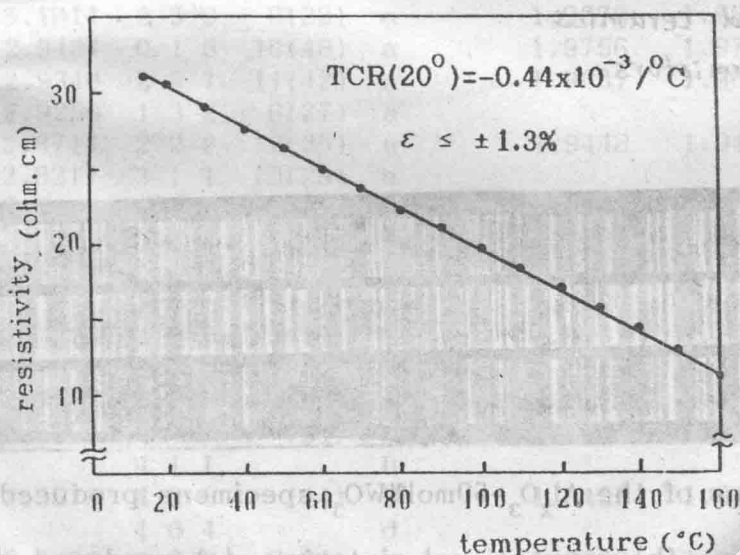


Fig.2 R-T characteristics of a laser synthesized Al₂O₃ - 50mol%WO₃ sample.

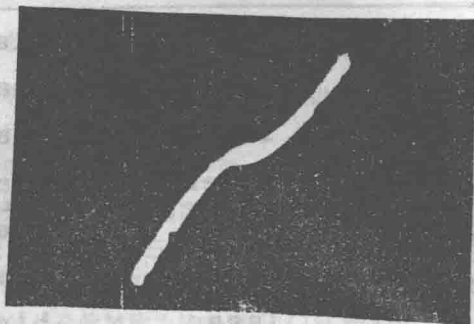
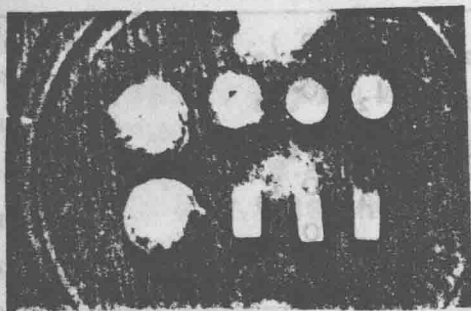


Fig.1 Photograph of specimens:

the three round ones on the left were synthesized by laser, the two round ones on the upper right by conventional sintering, and three square ones were laser synthesized ceramics shaped into thermistors.

Fig.3 I-V characteristic photograph of a laser synthesized Al_2O_3 -50mol% WO_3 specimen.
X-V, 0.5v/div.
Y-I, 0.2v/div

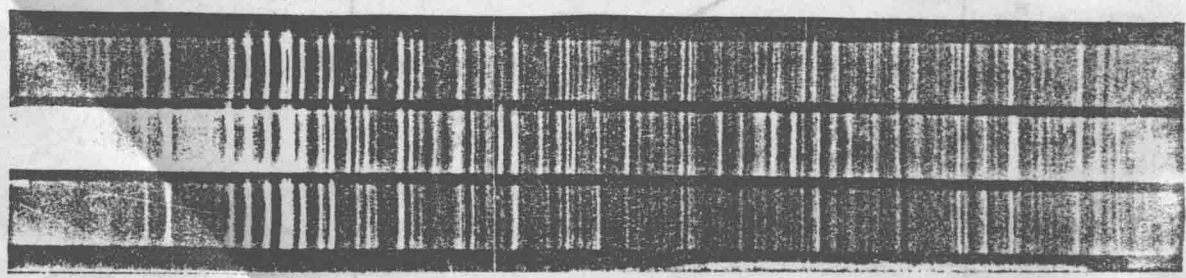


Fig.4 Guinier patterns of the Al_2O_3 -50mol% WO_3 specimens produced by (a) laser sintering. (b) conventional sintering. (c) produced in N_2 or Ar gas.

2. X-ray Powder Data for a Laser Synthesized Al_2O_3 -1% VO_3 Spec

d_{λ} (Cal)	d_{λ} (Obs)	h k l	I/I_o^*	Subst. [†]	d_{λ} (Cal)	d_{λ} (Obs)	h k l	I/I_o^*	Subst
6.3127	6.307	0 2 0	9(20)	a	2.2897	2.2894	4 0 0	2(7)	a
5.7419	5.741	1 1 1	19(34)	a	2.2693	2.2689	0 0 4	2(10)	a
4.5387	4.537	0 0 2	10(24)	a	2.2553	2.2542	2 4 2	5(22)	a
4.5106	4.5162	1 2 1	5(12)	a	2.2529		4 1 0	1	a
4.3050	4.3058	2 1 0	43(64)	a	2.2112	2.2113	2 5 0	9(30)	a
4.0667	4.0715	1 0 2	51(67)	a	2.2027	2.2030	1 0 4	2(9)	a
3.8897	3.8902	2 1 1	41(77)	a			4 4 0		B
		0 0 1		c	2.1866	2.1882	4 1 1	20(49)	a
3.8709	3.8751	1 1 2	44(71)	a			2 0 1		c
3.8181	3.8241	0 3 1	100(100)	a			0 4 4		B
		2 0 2		B	2.1699	2.1696	1 1 4	1(19)	a
	3.7713	0 4 0		B	2.1649	2.1651	2 3 3	3(11)	a
3.7068	3.7077	2 2 0	15(38)	a	2.1525	2.1523	4 2 0	3(16)	a
		0 0 1		c	2.1484	2.1484	2 5 1	4(22)	a
3.6851	3.6850	0 2 2	9(27)	a	2.1355	2.1362	0 2 4	4(14)	a
3.5241	3.5268	1 3 1	23(53)	a	2.1247	2.1242	1 4 3	3(11)	a
	3.4887	1 3 2	(31)	B	2.1186	2.1195	3 1 3	5(18)	a
		0 1 2		d	2.1042	2.1040	0 6 0	6(22)	a
3.4317	3.4358	2 2 1	58(84)	a	2.0944	2.0914	4 2 1	1(50)	a
3.2236	3.2257	2 0 2	18(44)	a			2 1 1		c
3.1563	3.1574	0 4 0	6(19)	a	2.0797	2.0823	1 2 4	1(2)	a
		1 0 1		c			1 1 3		d
3.1234	3.1238	2 1 2	4(14)	a	2.0344	2.0342	3 2 3	1(8)	a
		3 2 1		B	2.0075	2.0081	2 1 4	10(32)	a
3.0987	3.1014	2 3 0	6(22)	a	1.9878	1.9868	2 5 2	3(10)	a
2.9424	2.9434	0 1 3	16(48)	a	1.9756	1.9758	3 4 2	9(26)	a
2.9325	2.9340	2 3 1	11(42)	a	1.9637	1.9632	4 3 1	1(4)	a
2.9244	2.9256	1 3 2	6(27)	a			2 0 4		d
2.8710	2.8714	2 2 2	12(35)	a	1.9448	1.9461	4 2 2	6(22)	a
2.8205	2.8211	3 1 1	10(29)	a			0 0 2		c
2.8014	2.8013	1 1 3	1(5)	a	1.9387	1.9383	0 5 3	2(14)	a
		3 2 2		B	1.9120	1.9114	2 6 0	2(17)	a
	2.6938	2 4 2	(3)	B			4 0 4		B
		1 1 1		c	1.9090	1.9087	0 6 2	3(16)	a
2.6305	2.6315	3 2 1	5(19)	a	1.8967	1.8971	1 5 3	2(6)	a
		2 0 0		c			0 8 0		B
2.6150	2.6166	1 2 3	16(44)	a	1.8710	1.8707	2 6 1	6(36)	a
2.5988	2.5989	2 4 0	7(24)	a	1.8534	1.8538	4 4 0	14(38)	a
		4 1 1		B			2 2 0		c
	2.5579	4 2 0	(44)	B	1.8425	1.8422	0 4 4	8(24)	a
		1 0 4		d			1 0 2		c
2.5332	2.5334	3 0 2	8(24)	a	1.8309	1.8311	2 3 4	3(10)	a
2.4985	2.4979	2 4 1	4(20)	a			3 7 1		B
2.4837	2.4839	3 1 2	4(19)	a	1.8070	1.8077	4 1 3	1(4)	a
2.4755	2.4766	2 1 3	5(19)	a	1.8026	1.8014	3 1 4	2(7)	a
		1 2 4		B	1.7970	1.7967	0 1 5	4(15)	a
2.4327	2.4326	0 5 1	4(13)	a	1.7884	1.7878	3 5 2	3(14)	a
2.3844	2.3852	3 3 1	3(33)	a	1.7764	1.7752	3 4 3	2(5)	a
2.3728	2.3743	1 3 3	20(53)	a	1.7690	1.7688	0 7 1	2(5)	a
		1 1 0		d	1.7621	1.7624	2 6 2	1(10)	a
2.3510	2.3516	3 2 2	1(8)	a	1.7634		1 1 5	2	a
2.3440	2.3439	2 2 3	3(10)	a	1.7499	1.7499	3 2 4	3(1)	a