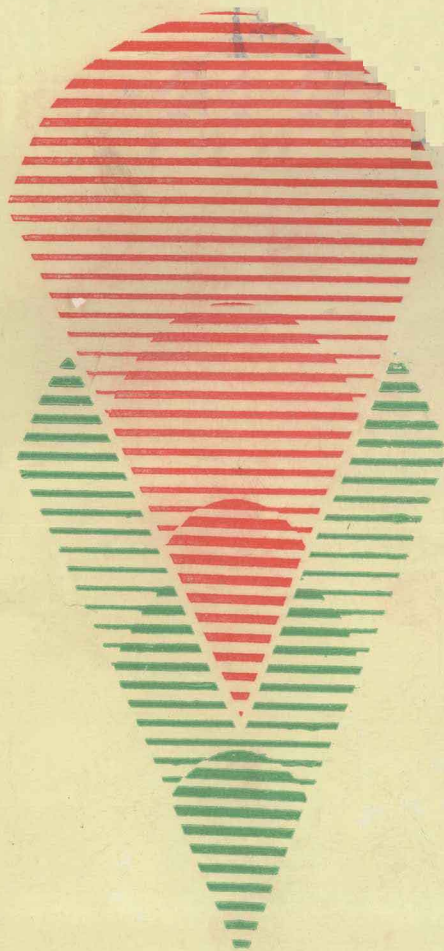


激光合成陶瓷

肖义明 陈志凌

华中理工大学出版社



激光合成陶瓷

肖义明 陈志凌 编著

江苏工业学院图书馆
藏书章

华中理工大学出版社

内 容 提 要

本书重点描述激光合成超细陶瓷粉末的方法,给出激光气相合成过程的理论模型,分析激光合成陶瓷粉末的特性和工艺变量对粉末特性的影响;简要介绍激光合成技术在陶瓷烧结、陶瓷单晶化、薄膜淀积和超导材料合成等方面的应用,并提出一种深入研究激光合成技术(以激光淀积高温超导薄膜为例)的协同信息系统。本书可作为工科院校材料专业本科生的教学参考书,并可供激光、材料、物理、化学、计算机、系统工程和科技情报等领域的研究人员、工程技术人员和大学师生参考。

激光合成陶瓷

肖义明 陈志凌编著

责任编辑 赖毅敏

*

华中理工大学出版社出版发行

武昌喻家山 邮码 430074

新华书店湖北发行所经销

武汉大学出版社印刷总厂印刷

*

开本: 787×1092 1/32 印张: 4.5 字数: 93 500

1992年10月第1版 1992年10月第1次印刷

印数: 1-1 000

ISBN7-5609-0697-4/TM·47

定价: 1.22 元

(鄂)新登字第10号

序 言

激光合成高温超导薄膜已从设想、构思变成现实。由于激光能量具有按波长选择性分布，对薄膜无污染，不存在损伤薄膜的高能粒子，而且激光与薄膜的相互作用也可以忽略不计，因此，激光合成超导薄膜是一项具有生命力的新技术。本书重点介绍激光合成技术在超细陶瓷粉末合成过程中的成功应用；以此为技术背景，展望激光合成技术在高温超导薄膜合成、陶瓷烧结、陶瓷单晶化和薄膜淀积等领域的潜在应用；以高温超导薄膜的激光合成技术为例，简要描述一种协同信息系统，其目的在于加速超导研究决策最佳化大系统的早日实施。

由于高科技发展迅速，日新月异，加之作者学识有限，而且写作时间仓促，书中不妥之处在所难免，还望学者、专家们多多赐教，也望热心的读者多多提出宝贵意见！

编著者

1988年10月于武昌

目 录

序言	(I)
第一章 绪论	(1)
第二章 陶瓷工艺概述	(5)
第一节 固相合成系统	(6)
第二节 液相合成系统	(7)
第三节 气相合成系统	(8)
第三章 激光气相合成过程	(11)
第一节 二氧化碳激光器	(11)
第二节 光化学与激光合成过程	(16)
第三节 激光合成实验系统	(19)
第四节 激光与气体的相互作用	(24)
第四章 激光合成陶瓷粉末的特性	(79)
第一节 粉末特性的测试技术	(79)
第二节 硅粉末	(81)
第三节 氮化硅粉末	(89)
第四节 碳化硅粉末	(94)
第五节 反应过程参数对粉末特性的影响	(97)
第五章 激光合成技术的潜在应用	(107)
第一节 激光烧结陶瓷	(107)
第二节 激光淀积薄膜	(111)
第三节 激光合成超导材料	(121)
附录 激光合成氧化物超导薄膜	(128)
附录参考文献	(132)
参考文献	(133)

第一章 绪 论

精细陶瓷（或高技术陶瓷）是一种引人注目的现代高技术材料。1981年日本制定了关于未来工业基础技术的研究与开发的十年规划，精细陶瓷被列为十二大研究项目之一。有关专家预测，本世纪末陶瓷的国际市场销售额可达到1600亿美元，其中精细陶瓷约为200亿美元；90年代陶瓷工业将成为最兴旺发达的主要工业之一，甚至会给整个人类社会带来变革性的进步。

精细陶瓷包括功能陶瓷和结构陶瓷两大类，可广泛用于工程技术的各个领域。在电子学领域，可用精细陶瓷制造各种电子敏感元件、电子计算机的滑动部件和磁带导杆等部件，还可制造超大规模集成电路的封装外壳、散热基片和微波（隐身）吸收材料。1986年4月以来，全球又掀起了一场高温超导陶瓷的研究热潮，它使传统的超导材料由液氦温区进入液氮温区，甚至室温区域，从而为人类多年来梦寐以求的超导实用化提供或正在提供，或将要提供必要的物质条件。在光学领域，精细陶瓷可用作大功率激光器、激光窗口材料和多种光学信息处理材料。在能源工程领域，可用作低价太阳电池和多种节能设备。在机械工程领域，可用于多种高温热机，如陶瓷发动机、陶瓷透平增压器、燃气轮机，还可制造陶瓷轴承、活塞头和活塞环等部件，也可制造切割工具，甚至可以取代金刚石。在一些发达国家现已制造出陶瓷菜刀、剪刀和石油钻井的钻头 etc 超硬陶瓷

工具。1985 年日本研制出超可塑性陶瓷，并能进行模压和冲轧。在航天技术领域，精细陶瓷可用来制造多种耐高温、抗辐射的材料，如航天飞机上的耐热瓦，超音速飞机的机翼顶端材料和飞机上的雷达天线罩。在生物医学领域，精细陶瓷可制造人工牙齿、骨骼，为病患者带来福音。

目前精细陶瓷主要用于功能陶瓷。由于现有结构陶瓷的韧性差，容易破损，高温特性差，而且价格昂贵，因而使其实用化受到了很大的限制。现有结构陶瓷韧性差的主要根源之一是，粉末颗粒过大（难以达到或几乎无法达到亚微米数量级），而且大小不均匀，外形往往呈非球状；另外，在粉末合成过程中往往容易产生大量的结块，以致在陶瓷烧结体内出现大量影响材料强度的缺陷，如微孔和裂缝。

显然，要提高结构陶瓷的韧性和强度，主要技术诀窍之一在于，能否获得超精细陶瓷粉末材料。超精细陶瓷粉末的粉径（即粉粒直径）应该达到亚微米、毫微米的数量级，而且要求其大小均匀，无结块，粉粒外形为准球状（接近球状），粉末的化学纯度也较高，无多相混合物成分。利用这种超精细、高纯度、准球状粉末烧结的陶瓷体，可减少或消除影响材料强度的多种缺陷，因此可以用这种粉末制造耐高温、超硬度、高强度和多功能的精细陶瓷材料。

为了获得上述超精细陶瓷粉末，科学家和工程师们进行了大量的科学实验与研究工作，先后发明了多种制备超细陶瓷粉末的方法。现有的固相合成技术（参见第二章第一节）采用固态反应物在高温条件下发生固相化学反应，高温热源一般是普通高温电炉、微波加热炉或射频加热炉，近来又出现使用等离子体或电弧等离子体加热的方法，这样就产生了一种新的合成技术，即等离子体合成技术。无论常规的固相合成技术，还是

等离子体合成技术，往往需要研磨工艺，纯度难以控制和提高，而且热源的温度分布不理想，能量按波长的分布无选择性，因而无法获得上述高性能的超细陶瓷粉末。激光具有能量按波长选择性分布的特点，利用这一特性出现了激光合成技术，从而有效地、成功地提取了超细微（粉径尺寸的数量级为 10^{-9} 米）、高纯度、准球状的陶瓷粉末。采用这种粉末制造的陶瓷材料缺陷少，强度高，耐高温，抗辐射，拒腐蚀，而且功能特性比较理想。因此激光合成技术优越于以上两种合成技术。

一般，陶瓷工艺主要由粉末制备、加压成型和高温烧结三大基本步骤所组成。当前陶瓷合成工艺的主要研究重点集中在粉末制备和高温烧结两个方面，而激光合成技术正是为了顺应这一时代潮流，应运而生，它沿袭了传统工艺之精华，巧妙地应用了激光这一理想热源，从而使传统的材料学科及其产业发生着令人欣慰的变化。

采用激光合成技术不但可以合成多种陶瓷粉末，还能淀积多种薄膜材料，也能用于陶瓷体的快速烧结工艺，合成多种单晶材料，或作为陶瓷向单晶转化的一种重要手段，甚至还可望合成现有技术尚无法制造的多种新型材料，而后者也正是激光合成法的出发点。

本书是一本论述激光合成方法的高科技读物。在写作手法上，编著者以常规的陶瓷工艺技术为背景，首先描述陶瓷粉末（用硅、碳化硅和氮化硅粉末作为具体实例）激光合成过程的物理化学机制和实验系统，然后介绍这种激光合成过程中激光与物质（主要是气体）的相互作用，接着分析激光合成陶瓷粉末的物理、化学和结晶学特性，最后阐述激光合成技术在陶瓷（包括高温超导陶瓷）烧结和薄膜（包括高温超导薄膜）淀积等方面的潜在应用和发展趋势，并根据系统协同学的科学思想，提

出一种协同信息系统，旨在使激光合成陶瓷、激光合成氧化物超导薄膜（参见本书附录）的研究与开发工作进一步深化、系统化、高度协同化或计算机化。为了奉献给读者更多的信息，书末列出了较多的参考文献，以供热心的读者选用。

总之，激光合成技术是一种横跨多学科的综合性的技术，它涉及到固体物理学、系统协同学、化学动力学、激光、陶瓷、薄膜、热质传输、激光与物质的相互作用、计算机和灰色决策学等多学科，受到多因素的相互制约，相互影响，它的深入研究与发展无疑会给有关学科及其相应的技术领域带来深远的影响，并为之相互渗透而增添触媒剂，为物质或材料、能源和信息等科技领域开拓出崭新的天地。

尤其值得一提的是，表面科学及其应用、流体湍流、激光和下一代机器人等八大领域，已被美国科学、工程和公共政策委员会，作为美国的重大决策之一，列入当代科学技术的前沿学科^{*}；而激光合成技术跨越着上述四大前沿学科，其前程似锦，令人神往。

^{*} 《科学技术的前沿学科展望》美国科学、工程和公共政策委员会编，科学出版社，1986年10月第1版。

第二章 陶瓷工艺概述

本章简要描述当前制造陶瓷材料的几种常规方法，从而揭示出激光合成方法的独到之处：能源的利用率高，激光对生成物的影响可以忽略，因而可获取高性能的陶瓷材料。

一般，陶瓷工艺主要包括三个基本步骤，即粉末制备、加压成型和高温烧结，其中粉末制备是我们讨论的重点。陶瓷粉末经过加压成型，烧结成陶瓷体后，粉粒处于陶瓷体中的动平衡位置。也就是原来处于分离状态的粉粒，现已成为结块状态的粉粒，即已转变为致密化的陶瓷材料。按照固体物理学中的密堆积概念，在能带图上，粉粒应处于结合能最低的能级位置，并在陶瓷体中按尽可能紧密的方式进行排列。因此，要获得高密度的陶瓷烧结体，就希望粉末或粉粒的直径（即粉径）及其分散度尽可能小一些，即要求粉末尽可能细微和均匀，这样才可以达到比较满意的陶瓷致密化过程，才能控制陶瓷的显微结构（包括粉径、纯度和晶界等）。对于陶瓷这样一个特定的系统来说，还可以引入系统协同学和系统工程学等理论作为指导思想，通过调节或选取合适的粉径及其分散度、粉末的纯度和晶界、粉末的制备方法、成型方法和烧结工艺，才能获得性能良好的陶瓷（特别是精细陶瓷）材料。

正因为陶瓷粉末的制备在精细陶瓷生产过程中占有十分显赫的地位，所以本书的重点放在陶瓷粉末的激光合成工艺上。目

前已有多种制造粉末原料的方法,^{[1],[2]}归纳起来可以分为两大类:(1)将块状物质粉末化;(2)原子、分子参加反应后生成核,在一定的条件下,核再生长成粉末.在现代陶瓷工艺(例如,激光合成工艺)过程中,一般采用第二种方法.陶瓷粉末合成系统有三大类:(1)固相合成系统;(2)液相合成系统;(3)气相合成系统.

第一节 固相合成系统

在固相合成系统中,有三种常用的工艺方法,下面简单作一介绍.

1. 机械粉碎法

机械粉碎法就是同时对块状物质进行机械粉碎和对粉末进行分级处理,因而可以制备粉径比较均匀的陶瓷粉末.在机械粉碎过程中,一般随着粉碎时间的增加,粉径逐渐趋向大小均匀,同时,由粉碎装置带来的杂质污染也逐渐严重,特别是粉碎硬度过大的块状物质时,这种污染就显得更为严重.如果对粉末的纯度要求较高,就不宜增加粉碎时间.然而,粉碎时间太短又难以获得均匀、细微的粉末.

2. 固相反应法

所谓固相反应法,是指两种或两种以上的固相物质参加物理化学反应而生成新的固相.目前工业上主要采用固相反应法制备陶瓷体.通常,用研磨机、球磨罐和V型混合机等设备将两种或两种以上的固相原料均匀地混合,混合时往往使用水、酒精和丙酮等作为介质材料.如果反应物混合不均匀,生成物内部就会存在多种晶相或固相,从而降低陶瓷的工作特性.在固相反应的预烧过程中,反应和混合反复进行,目的在于获得均

匀的单相陶瓷粉末。在伴随着化学反应的烧结过程中，很难得到均匀的显微结构，所以通过预烧而制得均匀结晶相就显得非常重要。所谓陶瓷烧结，是指粉末粒子或粉粒的集合体在吸收热能的过程中，集合体表面能下降，促使晶粒长大，从而使集合体整体结合成块状，粉粒内部发生化学反应或伴随晶型变化，并使晶粒逐步成长。

为了使人工控制的微量杂质元素能均匀地分布在主成分之中，往往在杂质和主原料粉末混合之前，将几种微量杂质按比例进行小量混合，一边慢慢搅拌，一边使其干燥，或使用喷雾干燥机干燥。实验表明，粉末的烧结特性和活性都是非常重要的，通过选取和调节初始粒度分布和平衡状态附近的烧结条件（包括烧结温度和烧结时间等），可以获得均匀显微结构的陶瓷。

3. 火花放电法

通过液相薄膜（如油膜）在两电极之间放电，消耗电极而生成陶瓷粉末的方法称为火花放电法。但这种方法的放电点稳定性较差，工艺重复性也不大理想。

第二节 液相合成系统

液相合成系统中也有三种常见的陶瓷粉末制备工艺。

1. 沉淀析出法

某些化学反应可导致水溶液沉淀，当沉淀物质过饱和时就会形成核。过饱和的速率越高，成核的数量就会越多。当成核数量较大时，核就生成得小，只是生成微粒子。但是，将沉淀粒子置于水溶液中，就会由于陈化而引起粒子的生长。这是因为沉淀粒子大小不同（即存在一定的大小分布），粒子越小，溶解度越高，因而小粒子溶解，大粒子生长。为了防止粒子长大，

可以缩短陈化时间,降低温度或添加酒精等,以便降低溶解度.

2. 熔体喷雾法

将熔融金属、熔融氧化物喷雾化或汽化,所得的粒子是球状多晶粒子.通常被用来制备氧化铝和氧化锆等陶瓷粉末材料.另外,利用原料中的发泡性成分,加入发泡剂或同时使用熔融飞溅方法,可得到微小空心粉料.

3. 胶体化学法

沉淀析出法必须把分散在溶液里的微细粉末干燥,而介质液体表面张力的作用会引起粒子的凝聚和溶解成分的析出等,从而造成粉径增大,活性下降.采用胶体化学法则可避免上述问题.将具有氧化铝凝胶体、酒精与水的混合溶液加热至沸腾状态,加入稀盐酸后溶液马上就变成乳白色的透明凝胶体.继续加热后凝胶体就转变为冻胶状,用酒精置换这种冻胶状凝胶体的介质(水),则得到透明、稳定的酒精凝胶体.再对酒精凝胶体进行蒸压处理,由于高温高压下水化反应引起的水分凝聚作用抑制了伴随溶解的粒子生长,因而可制备比表面积和比容大的均匀微细粉末.

第三节 气相合成系统

1. 蒸发凝结法

锌、镁等金属在空气中加热熔融,并产生蒸气.同时金属在空气中被氧化生成多种氧化物粉末.如果在惰性气体中进行,即使是容易氧化的元素,也仍能得到它原来的微型粒子.另外,还可在加热用的钨丝中放置需要蒸发的试料,并装入真空、低压容器之中,容器抽真空后将惰性气体输入容器中,在低压条件下加热试料,直至使其熔融、蒸发而生成陶瓷粉末.这种粉

末的化学稳定性较好, 结晶特性也令人满意, 另外通过选择气体的种类、压力、温度、升温速率和降温速率, 可适当地调节粉径大小.

2. 激光合成法

上面简述了在固相合成系统、液相合成系统和气相合成系统中制备陶瓷粉末的几种常规方法, 这些方法目前在工业生产中得到了比较广泛的应用. 然而, 用这些常规方法尚不能获得粉径超微 (通常只能制备微米级粉径的粉末)、粉径大小 (分布) 均匀、而且纯度高的、无多相混合物的粉末材料. 另外, 这些常规工艺往往采用普通热源 (如普通电炉、微波炉和射频炉等, 最近也有采用等离子体热源的), 热能几乎与辐射热能的波长没有多大关系, 所有这些宽带热源不仅与反应物或制备粉末用的原料发生相互作用, 而且还能与生成物或粉末材料发生相互作用, 因而容易导致粉末在烧结前就出现结块, 影响了粉末的成型、烧结特性, 烧结后还会在陶瓷体内产生大量的缺陷和裂缝, 从而使陶瓷特性的提高受到很大的限制.

美国麻省理工学院能源实验室、材料科学与工程系研究科学家 Haggerty 博士针对陶瓷常规工艺存在的问题, 于 1977 年发明了陶瓷粉末的激光合成方法*^{〔3〕、〔4〕、〔5〕}. 激光合成技术的实质是利用激光能量按波长具有可选择性分布的特点, 用大功率的、单色性好的二氧化碳激光器取代常规热源, 因而可制备超微细 (粉径可达到 $1 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-2} \mu\text{m}$)、高纯度 (氧杂质重量百分

* Haggerty 博士就这项发明于 1979 年申请美国专利, 1981 年获得美国专利权. Haggerty 博士等人的研究工作得到了美国国防部、能源部、宇航局、国家科学基金会、太阳能研究院、半导体研究公司和 3M 公司等机构的资助. 1982 年至 1984 年 Haggerty 完成了大工业生产可行性的研究与论证工作.

比为 0.06~0.7%，其他杂质含量小于 2×10^{-4} ）、均匀的、无结块的精细陶瓷粉末。采用激光合成技术制备硅、氮化硅和碳化硅陶瓷粉末的成本低于 25 美元/公斤，为高温热机、大功率激光器窗口、舰船和汽车等领域广泛使用精细陶瓷材料奠定了必要的物质基础。

第三章 激光气相合成过程

本章首先简要介绍用于陶瓷粉末合成的二氧化碳激光器,然后定性描述激光合成的基本原理,接着给出美国和日本现有的三种实验系统,最后定量分析激光气相合成过程的理论模型,描述激光与气体的相互作用,其中包括反应气体的光学吸收特性、气流模型、反应阈值与传播速度、反应区域的形态、辐射与温度和交叉流动过程.

第一节 二氧化碳激光器

在陶瓷粉末的激光合成过程中,用二氧化碳激光器作为高温热源.本节为非从事激光技术方面工作的读者简要地介绍一些有关二氧化碳激光器的基本知识.

一般而言,一个激光器就是一个在光频范围内的辐射源.如同在电磁波其他常见波段内的振荡器一样,任何一个激光器均包括三个部分:一是能产生振荡放大作用的介质,二是将介质激励到振荡放大状态的方法或手段,三是为维持振荡,实现能量反馈的装置,在激光器中称之为谐振腔.激光器的原理示意图如图 3.1 所示.在二氧化碳激光器中,工作介质是气体介质,除二氧化碳外,还包含有大量的氮气和氦气,以提高这种气体激光器的工作效率.激励气体介质的方法有多种,有的靠放电

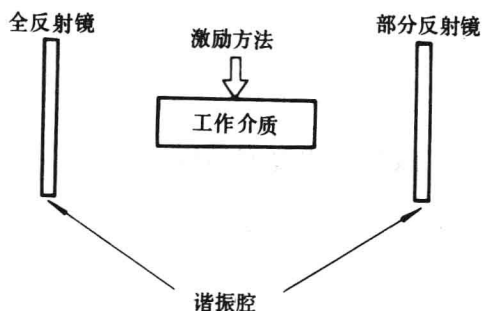


图 3.1 激光器原理示意图

激励，有的靠化学反应、光能、热能和核能等来激励。通常使用的二氧化碳激光器是靠气体放电来激励的，激光器的反馈装置由全反射镜和部分反射、部分透射的反射镜所组成。

所组成。

二氧化碳激光器是目前工业中用得最多的激光器之一，主要是因为它的能量转换效率和输出功率都很高。例如，电激励的二氧化碳激光器的能量转换效率可达 $15\sim 20\%$ （理论上可达 40% ），连续输出功率可达万瓦数量级，这是目前用于工业中的最高输出功率的激光器。陶瓷粉末的激光合成技术采用二氧化碳激光器，这就为陶瓷粉末的激光合成技术从实验室走向大规模工业生产提供了可靠的保证。

二氧化碳激光器的具体结构形式有多种，在工业中常用的有两种，即根据激光器内工作气体流动与否，分为封离式二氧化碳激光器和流动式二氧化碳激光器，其结构原理图如图 3.2 所示。封离式激光器的工作气体密封于放电管内而不流动，这是最早出现的一种二氧化碳激光器，其优点是结构紧凑、简单，但输出功率密度（指单位长度的输出功率）比流动式激光器约低两个数量级。封离式二氧化碳激光器的每米长度只有数十瓦的输出功率。常见的封离式二氧化碳激光器的具体结构有两种，如图 3.3 所示。图 3.3 (a) 是直管式二氧化碳激光器，图 3.3 (b) 是折叠式二氧化碳激光器，折叠之目的在于缩短空间长度，