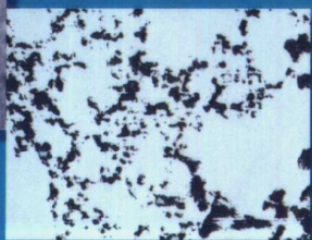
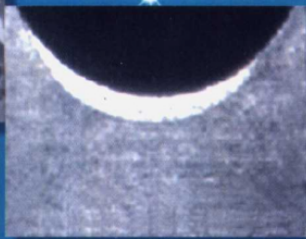


激光表面改性 与 纳米材料制备

LASER SURFACE
MODIFICATION AND
SYNTHESIS OF NANO
MATERIALS

刘常升 才庆魁 著



NEUPRESS
东北大学出版社





激光表面改性与纳米材料制备

LASER SURFACE MODIFICATION
AND SYNTHESIS OF NANO
MATERIALS

ISBN 7-81054-671-6



9 787810 546713 >

ISBN 7-81054-671-6
TG · 26 定价:20.00元



登录号	0175487
分类号	TG178
册次号	003

激光表面改性 与 纳米材料制备

刘常升 才庆魁 著



石油大学 0179873

东北大学出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

激光表面改性与纳米材料制备/刘常升, 才庆魁著. —沈阳: 东北大学出版社, 2001. 11

ISBN 7-81054-671-6

I. 激… II. ①刘… ②才… III. ①激光技术-应用-金属表面处理 ②激光技术-应用-纳米材料-制备 IV. ①TG17 ②TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 075220 号

出 版 者: 东北大学出版社

(邮编: 110004 地址: 沈阳市和平区文化路 3 号巷 11 号)

出 版 人: 李毓兴

印 刷 者: 辽宁省阜新市印刷总厂

发 行 者: 东北大学出版社

开 本: 850mm×1168mm 1/32

字 数: 192 千字

印 张: 8

出版时间: 2001 年 11 月第 1 版

印刷时间: 2001 年 11 月第 1 次印刷

责任编辑: 郭爱民 责任校对: 米 戎

封面设计: 唐敏智 责任出版: 秦 力

定 价: 20.00 元

垂询电话: 024—83687331 (发行部) 024—23892538 (传 真)

E-mail: neuph@neupress. com

http: //www. neupress. com

序

激光技术是 21 世纪的高新技术。激光表面改性与纳米材料制备是激光技术的重要应用领域。《激光表面改性与纳米材料制备》一书的作者刘常升教授和才庆魁教授多年来从事激光表面工程与新材料的研究工作，并获多项科研成果。其中，“材料的激光表面改性及其产业化”获 1995 年辽宁省科技进步一等奖。本书是作者及其所在教学研究单位多年从事这方面工作的积累和查阅大量国内外有关文献资料的总结。

本书内容包括激光技术基础、激光表面改性技术应用概述、钛合金的激光表面气相氮化、激光表面改性提高材料疲劳抗力，以及激光化学气相合成纳米材料。对于有志于进入本领域开拓的科技人员和科技企业家来说，

这是一本很好的入门书。书中简要介绍了激光原理和器件，回顾了激光技术在热处理、合金化、熔覆等提高材料表面耐蚀、耐磨和疲劳抗力方面的成功应用，还对钛合金和钢的表面改性进行了具体的阐述，对初学者会大有裨益。本书的另一个重点是介绍纳米材料的制备方法和激光法制备纳米材料。书中包括了大量有关激光表面改性和纳米材料制备的文献，也集中反映了一些研究成果，并对国内外激光技术在材料科学与工程应用的新进展进行了跟踪。

本书内容丰富，素材新颖，层次分明。可作为从事激光技术、材料表面改性和新材料制备技术的工程技术人员、研究人员及高等院校有关专业的本科生和研究生的参考书。

中国科学院金属研究所研究员
中 国 工 程 院 院 士

胡 北 祺

目 录

第 1 章 激光技术基础.....	1
1.1 激光技术的物理基础	1
1.1.1 光的基本性质	1
1.1.2 光的自发辐射、受激吸收和受激辐射	2
1.1.3 激光的产生	8
1.2 激光器的类型与选用原则	13
1.2.1 气体激光器	13
1.2.2 固体激光器	17
1.2.3 半导体激光器	18
1.2.4 液体激光器及其他激光器	19
1.2.5 激光器的选用原则	20
1.3 激光加工用光学元件与机床	21
1.3.1 光学元件	21
1.3.2 激光加工机床	26
第 1 章参考文献	27
第 2 章 激光表面改性技术概述	29
2.1 激光相变硬化	31
2.2 激光重熔快速凝固	32
2.3 激光表面熔覆	38
2.4 激光表面合金化	41
2.5 工业应用实例	45
2.6 未来的研究方向	47

2.7 小结	50
第2章参考文献	50
第3章 γ -TiAl 合金激光气相氮化技术	61
3.1 γ -TiAl 合金及其表面改性	62
3.1.1 铸造 γ 合金	63
3.1.2 锻造 γ 合金	64
3.1.3 γ -TiAl 合金的相变	66
3.1.4 γ -TiAl 合金的改性	67
3.2 激光气相氮化 γ -TiAl 合金工艺和表面质量	68
3.2.1 激光气相氮化工艺过程	68
3.2.2 气相氮化层的表面特征	70
3.2.3 气相氮化层的缺陷	77
3.2.4 小结	84
3.3 激光表面气相氮化 γ -TiAl 合金的微结构与性能	85
3.3.1 氮化层组织的表征方法	85
3.3.2 氮化层的化学成分	85
3.3.3 氮化层的微结构	90
3.3.4 氮化层的显微硬度	102
3.4 小结	105
第3章参考文献	106
第4章 40Cr 钢的激光局部强化与疲劳	110
4.1 提高材料疲劳抗力的方法	111
4.1.1 传统表面改性技术	111
4.1.2 激光表面改性技术	112
4.1.3 激光新工艺和新方法	117
4.2 激光局部强化 40Cr 钢的微结构	120
4.2.1 激光局部强化工艺	120
4.2.2 局部强化层的表征方法	125

4.2.3	微结构与残余应力	126
4.2.4	小 结	135
4.3	激光局部强化 40Cr 钢的疲劳裂纹萌生抗力	135
4.3.1	局部强化方案设计	135
4.3.2	恒幅载荷下疲劳裂纹萌生	137
4.3.3	疲劳断裂特征	143
4.3.4	提高裂纹萌生抗力的微观机理	150
4.3.5	小 结	154
4.4	激光局部强化 40Cr 钢的疲劳损伤规律	154
4.4.1	硬化材料与基体材料的力学性能	154
4.4.2	强化材料的缺口应力应变场的弹塑性有限元分析	158
4.4.3	疲劳裂纹萌生规律的形变功密度描述	162
第 4 章	参考文献	167
第 5 章	纳米材料制备与激光气相沉积技术	180
5.1	纳米材料科技发展概述	180
5.1.1	基本概念与基本特性	180
5.1.2	纳米材料的起源与发展	181
5.1.3	陶瓷材料和纳米陶瓷材料	182
5.1.4	激光合成纳米材料新技术	184
5.2	纳米材料的制备方法	186
5.2.1	气相法	187
5.2.2	液相法	190
5.2.3	纳米金属与合金	191
5.2.4	纳米陶瓷	192
5.2.5	纳米薄膜	192
5.3	激光物理气相沉积(LPVD)	193
5.3.1	激光蒸发冷凝法	194
5.3.2	激光烧蚀法	195
5.4	激光化学气相沉积(LCVD)	197

5.4.1 硅基纳米粉	197
5.4.2 金刚石、纳米碳管与超硬膜	202
5.4.3 纳米金属及其陶瓷	204
第5章参考文献	208
第6章 激光化学气相合成纳米碳化硅	221
6.1 纳米 SiC 的合成与表征方法	221
6.1.1 反应原料的选择	221
6.1.2 合成原理与装置	224
6.1.3 表征方法	225
6.2 激光诱导有机硅烷合成纳米 SiC	227
6.2.1 合成过程与工艺参数	227
6.2.2 纳米 SiC 的成分、形貌与结构	231
6.2.3 纳米 SiC 粉体的红外光谱	234
6.2.4 粒度分布与合成工艺的关系	236
6.2.5 小 结	237
6.3 非晶纳米 SiC 的晶化	238
6.3.1 晶化过程与表征	238
6.3.2 晶化粉体的 IR 光谱	242
6.3.3 小 结	243
第6章参考文献	244
跋	248

第 1 章 激光技术基础

1.1 激光技术的物理基础

1.1.1 光的基本性质

光的基本性质是它既有波动性又有粒子性,即所谓波粒二象性。一般地说,光在传播过程中表现出波动性,并具有一定的波长、频率和偏振等。而当光与物质交互作用时,则又显出其粒子性,并具有一定的质量、能量和动量。根据光的量子理论,光是一种以电磁波速 c 运动的粒子所组成的,并同其他的基本粒子(电子、质子、中子等)一样,具有一定的能量、动量和质量等。组成实际光辐射的大量光子的集合,应遵循一定的统计规律性。光的基本性质归纳成以下几点。

其一,光子的能量 ϵ 与光波频率 ν 对应,即

$$\epsilon = h\nu \quad (1-1)$$

式中, h 为普朗克常数。

其二,光子具有运动质量 m , 可表示为

$$m = \frac{\epsilon}{c^2} = \frac{h\nu}{c^2} \quad (1-2)$$

光子的静止质量为零。

其三,光子的动量与单色平面光波的波矢对应,即

$$P = mc n_0 = \frac{h\nu}{c} n_0 = \frac{h}{2\pi} \frac{2\pi}{\lambda} n_0 = \hbar k \quad (1-3)$$

式中, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$; $k = \frac{2\pi}{\lambda} n_0$; n_0 为光子运动方向(平面波的传播方向)上的单位矢量。

其四, 光子具有两种可能的独立偏振状态, 对应于光波场的两个独立偏振方向。

其五, 光子具有自旋, 并且自旋量子数为整数, 故光子的集合服从量子统计学的玻色-爱因斯坦统计规律。

光子作为物质基本单元的一种存在形式, 其粒子属性和波动属性是紧密联系在一起的。

1.1.2 光的自发辐射、受激吸收和受激辐射

在物质的微观系统中, 组成物质的微观粒子(如原子、分子和离子等)按一系列能级处于不同的能量状态。当辐射场与微观粒子相互作用时, 会引起粒子从某一能量状态跨入另一能量状态的所谓跃迁。跃迁过程伴随有能量的交换。

爱因斯坦从光量子理论出发, 引入了两个极为重要的概念: 受激辐射和自发辐射。为简化起见, 在所用光和物质相互作用模型中, 只考虑原子的两个能级。如图 1-1 所示的能级 E_1 和 E_2 , 单位体积内处于两能级的原子数(即原子数密度)分别用 n_1 和 n_2 表示, 原子从能级 E_2 向 E_1 跃迁, 辐射出能量为 $h\nu$ 的光子, 由低能级向高能级跃迁, 吸收能量为 $h\nu$ 的光子。辐射光子的过程, 分自发辐射和受激辐射。

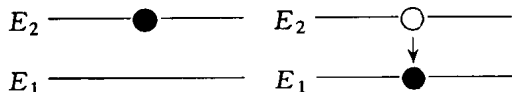


图 1-1 自发辐射

(1) 自发辐射

据原子物理学, 原子可以处于不同的运动状态, 具有不同的内部能量, 这些能量在数值上是分立的。若其处于内部能量

最低的状态, 则称处于基态。其他比基态能量高的状态, 叫做激发态。在热平衡的情况下, 绝大多数原子都处于基态。处于基态的原子从外界吸收能量后, 会跃迁到激发态。

当原子被激发到高能级 E_2 时, 它是不稳定的, 总是力图使自己处于低的能量状态 E_1 , 如图 1-1 所示。处于高能级的原子, 即使在没有任何外界作用的情况下, 它也可能从高能级 E_2 跃迁到低能级 E_1 , 并把相应的能量释放出来。这种在没有外界作用的情况下, 原子从高能级向低能级的跃迁方式有两种: 一种跃迁过程中释放的能量以热量的形式放出, 称为无辐射跃迁; 另一过程所释放的能量通过光辐射形式放出, 称为自发辐射跃迁。辐射出的光子能量 $h\nu_{21}$ 满足玻尔条件:

$$E_2 - E_1 = h\nu_{21}$$

假定参与自发辐射的原子数 dn_{21} , 在时刻 t 处于高能级 E_2 上的原子数密度为 n_2 , 从时刻 t 到 $t + dt$, 即在 dt 时间间隔内, 若在单位体积中有 dn_{21} 个原子从高能级 E_2 自发跃迁到低能级 E_1 上去, 则显然 dn_{21} 应与 n_2 成正比, 也与 dt 成正比, 即

$$dn_{21} = A_{21} n_2 dt \quad (1-4)$$

式中, A_{21} 称为原子从高能级 E_2 跃迁到低能级 E_1 的自发辐射爱因斯坦系数。由式(1-4)得

$$A_{21} = \frac{dn_{21}}{dt} \cdot \frac{1}{n_2} \quad (1-5)$$

A_{21} 表示单位时间内 n_2 个高能级原子中发生自发辐射的原子数与 n_2 的比值。所以, A_{21} 也称为原子在单位时间内参与自发辐射的自发辐射跃迁概率。

原子光谱实验结果表明, 原子的自发辐射系数 A_{21} 大约为 $10^8/s$ 数量级。 A_{21} 与原子激发能级 E_2 的平均寿命 τ_{21} 之间的关系为

$$\tau_{21} = \frac{1}{A_{21}} \quad (1-6)$$

此外, 当已知自发辐射概率 A_{21} 时, 还可以计算自发辐射强度 I 。在单位时间内, 处于高能级的 n_2 个原子中, 应有 $A_{21}n_2$ 个原子参与自发辐射, 所以光强度为

$$I = n_2 A_{21} h\nu \quad (1-7)$$

应该指出, 原子的自发辐射概率 A_{21} 只与原子本身性质有关, 与外界辐射场无关。故原子自发辐射是完全随机的, 各个原子在自发跃迁过程中彼此无关, 所产生的自发辐射光的相位、偏振态以及传播方向都是杂乱无章的, 光能量分布在一个很宽的频率范围内。这样, 以自发辐射为机制的光源发出的光, 其单色性、相干性、定向性都很差, 而且没有确定的偏振状态。

(2) 受激吸收

若原子系统受到外来能量为 $h\nu_{21}$ 的光子作用(激励), 且 $h\nu_{21} = E_2 - E_1$, 则处于低能级 E_1 上的原子会吸收一个能量为 $h\nu_{21}$ 的光子而受到激发, 跃迁到高能级 E_2 上去, 这种过程称为光的受激吸收, 如图 1-2 所示。

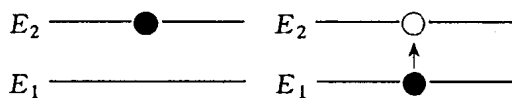


图 1-2 受激吸收

设在时刻 t 处于低能级 E_1 上的原子数密度为 n_1 , 处于高能级 E_2 上的原子数密度为 n_2 , 若在 t 到 $t + dt$ 时间内, 由于从外界吸收了频率 ν_{21} 的辐射能密度 $\rho(\nu, T)$, 使得单位体积中有 dn_{21} 个原子从能级 E_1 跃迁到 E_2 , 则 dn_{12} 应该和 $\rho(\nu, T)$ 及 dt 成正比, 即

$$dn_{21} = B_{12}\rho(\nu, T)n_1 dt \quad (1-8)$$

式中, B_{12} 称为原子从低能级 E_1 跃迁到高能级 E_2 的受激吸收爱因斯坦系数。上式可改写为

$$B_{12}\rho(\nu, T)dt = dn_{12}/n_1 \quad (1-9)$$

由此可知, $B_{12}\rho(\nu, T)dt$ 等于在 t 到 $t + dt$ 时间内, 单位体积内从低能级 E_1 跃迁到高能级 E_2 的原子数 dn_{12} 和原来在时刻 t 处于低能级 E_1 上的原子数 n_1 之比, 亦即 $B_{21}\rho(\nu, T)$ 表示在单位时间内原子受激吸收的概率, 用 W_{12} 表示

$$W_{12} = B_{12}\rho(\nu, T) \quad (1-10)$$

原子受激吸收的特点是原子受激吸收概率 W_{12} 与外来光的频率有关, 当外来光的频率等于原子的两个特定能级 E_2 , E_1 的间隔所对应的频率 ν_{12} 时, 受激吸收概率最大。原子受激吸收概率的大小对外来光有严格的频率选择性。原子的受激吸收概率 W_{12} 还与爱因斯坦系数 B_{12} 有关, B_{12} 是由原子系统的两个特定能级 E_2 , E_1 决定的。原子的受激吸收概率与外来光辐射能量密度 $\rho(\nu)$ 的数值大小有关, 即 $\rho(\nu)$ 越大则 W_{12} 越大。

(3) 受激辐射

光的受激吸收的反过程就是受激辐射。当原子受到外来的能量为 $h\nu_{21}$ 的光子作用时, 如果 $h\nu_{21} = E_2 - E_1$, 则处在高能级 E_2 上的原子也会在能量为 $h\nu_{21}$ 光子诱发下, 从高能级 E_2 跃迁到低能级 E_1 , 这时原子发射出一个与外来光子一模一样的光子, 此过程叫做受激辐射, 如图 1-3 所示。

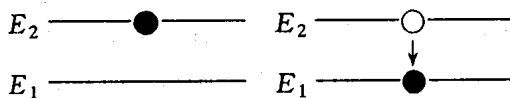


图 1-3 受激辐射

设在光辐射能量密度为 $\rho(\nu, T)$ 的外来光作用下, 原子产生受激辐射, 造成 dn_{21} 个原子在 t 到 $t + dt$ 时间内, 从能级

E_2 跃迁到能级 E_1 , 则

$$dn_{21} = B_{21}\rho(\nu, T)n_2dt \quad (1-11)$$

B_{21} 叫做原子从高能级 E_2 跃迁到低能级 E_1 的受激辐射爱因斯坦系数。式(1-11)可改写成

$$B_{21}\rho(\nu, T)dt = dn_{21}/n_2 \quad (1-12)$$

所以, $B_{21}\rho(\nu, T)dt$ 等于在 t 到 $t + dt$ 时间内, 单位体积中从高能级 E_2 受激跃迁到低能级 E_1 的原子数 dn_{21} 和原来在时刻 t 处于高能级 E_2 上的原子数之比, 即 $B_{21}\rho(\nu, T)$ 表示在单位时间内原子受激辐射的跃迁概率, 记作 W_{21} 。

$$W_{21} = B_{21}\rho(\nu, T) \quad (1-13)$$

据经典辐射理论, 原子的受激辐射过程可以认为是原子的电子在外来光辐射场作用下进行的强迫振荡过程。故原子的电子振荡时所发光的频率、相位、偏振及传播方向均应与外来光的相同。也就是说, 原子受激辐射出的光, 与外来的引起受激辐射的光有相同的频率、相位、偏振及传播方向。在同一个外来的光辐射场作用下, 若有大量的原子产生受激辐射, 则产生的光子都具有相同的量子状态, 也就是处于同一种光模式。或者说, 都处在同一个相干体积内。因此, 通过受激辐射, 可以实现同态光子数放大, 从而可得到光子简并度极高的相干光。

激光器发光, 正是利用受激辐射的上述特点。

(4) 爱因斯坦三系数 A_{21} , B_{21} , B_{12} 的相互关系

光与原子相互作用的三种过程, 包括光的受激吸收、受激辐射和自发辐射, 是同时出现的。在热平衡情况下, 辐射率和吸收率应相等, 即单位时间内物质辐射出的光子数, 等于单位时间内被物质吸收的光子数。光的电磁场的总光子数保持不变, 辐射的光谱能量密度保持不变, 所以

$$A_{21}n_2 + B_{21}\rho(\nu, T)n_2 = B_{12}\rho(\nu, T)n_1 \quad (1-14)$$

处于高能级 E_2 和低能级 E_1 的原子数密度分别为 n_2 和 n_1 ，在热平衡时，各能级上的原子数密度服从玻耳兹曼统计分布：

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{g_2 e^{-E_2/(KT)}}{g_1 e^{-E_1/(KT)}} = \frac{g_2}{g_1} e^{-h\nu/(KT)} \quad (1-15)$$

式中， g_1 和 g_2 分别表示能级 E_1 和 E_2 的简并度，或称统计权重。由式(1-14)和式(1-15)可得到黑体辐射能量密度

$$\rho(\nu, T) = \frac{A_{21}/B_{21}}{\frac{B_{12}g_1}{B_{21}g_2} e^{h\nu/(KT)} - 1} \quad (1-16)$$

将式(1-16)与普朗克公式比较便可得到

$$\frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \quad (1-17)$$

$$\frac{g_1}{g_2} \cdot \frac{B_{12}}{B_{21}} = 1 \quad (1-18)$$

式(1-17)和(1-18)所表示的 A_{21} ， B_{21} 和 B_{12} 之间的关系称为爱因斯坦关系式，当简并度 $g_1 = g_2$ 时，式(1-18)变为

$$B_{12} = B_{21} \quad (1-19)$$

或

$$W_{12} = W_{21} \quad (1-20)$$

由式(1-17)可得

$$\frac{A_{21}/B_{21}}{\frac{B_{12}g_1}{B_{21}g_2} e^{h\nu/(KT)} - 1} A_{21} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} B_{21} \quad (1-21)$$

式(1-19)表明，当其他条件相同时，受激辐射和受激吸收具有相同的概率，即一个光子作用在高能级 E_2 上的原子引起受激辐射的可能性，恰好相当于它作用在低能级 E_1 上的原子时被吸收的可能性。在热平衡状态时，高能级上的原子数少于低能级上的原子数。因此，在正常情况下，吸收比辐射更频繁地出