

ISSN 1001-9731  
CODEN GOCAEA

# 功能材料<sup>®</sup>

JOURNAL OF FUNCTIONAL MATERIALS

第六届中国功能材料及其应用学术会议

论文集 10

2007

第38卷 增刊  
Vol.38 Supplement

# 功能材料

2007年38卷增刊(月刊) 2007年11月15日

## 第六届中国功能材料及其应用学术会议论文集

### 目次

#### 力和声功能材料及其应用

##### ● 特邀报告

- 1084 磁场对 Fe-16Cr-2.5Mo 合金阻尼性能及磁畴结构的影响.....李 宁,黄姝珂,胥永刚,等 (3697)
- 1085  $B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$  系微晶玻璃析晶动力学研究.....肖汉宁,孙 涛,成 茵,等 (3700)
- 1086 侧链含茛丁酸酯结构单元的聚氧硅烷合成与氧猝灭特性.....晏 华,王雪梅,余荣升,等 (3704)
- 1087 二维声子晶体异质结声波导特性研究.....赵言诚,苑立波 (3708)
- 1088 热压烧结  $Ti_2AlC$  粉体的研究.....郭俊明,郭德伟,刘 杰,等 (3712)

##### ● 学术论文

- 1089 水下隔声去耦覆盖层的研究.....王绪文,张用兵,孙英富,等 (3715)
- 1090 基于 PVDF 薄膜的智能材料回声控制实现.....薛哥林,唐 俊,王同庆 (3720)
- 1091 多孔吸声材料发展现状与展望.....朱纪磊,汤慧萍,葛 渊,等 (3723)
- 1092 空气和水声吸声材料研究现状.....于宏燕,曾心苗,刘江伟,等 (3727)
- 1093 聚脲-聚硅氧烷复合泡沫的制备与性能研究.....郭建梅,周成飞,翟 彤,等 (3730)
- 1094 聚氨酯泡沫材料的多层复合及其吸声性能研究.....翟 彤,周成飞,郭建梅,等 (3732)
- 1095 聚氨酯涂层的水下吸声性能研究.....王清华,李效东,刘宏宇,等 (3735)
- 1096 高频吸声材料试验研究.....郭万涛 (3738)
- 1097 多孔材料吸声模型及其工程研究方法.....蔡坤鹏,李 明,黄学辉 (3741)
- 1098 含边裂纹试样弯曲断裂声发射特征研究.....朱维申,郭彦双,李术才,等 (3745)
- 1099 EB-PVD 制备微晶 Ni-11.5Cr-4.5Co-0.5Al 合金薄板 800℃氧化行为研究.....曾 岗,李明伟,韩杰才,等 (3749)
- 1100 马氏体相变温度变化对 TiNi 合金磨损性能的影响.....向国权,程先华 (3753)
- 1101  $Na_2SiO_3-Na_2WO_4$ -丙三醇电解液中  $Na_2SiO_3$  对  $ZAlSi_12Cu_2Mg_1$  微弧氧化膜形成的影响.....刘彩文,刘向东,刘永珍,等 (3756)
- 1102 Al 和 Li 对镁基体氧化膜成分及厚度影响.....张淑芳,王方圆,尹孝辉,等 (3759)
- 1103 植酸对镁合金微弧氧化膜性能影响.....张荣发,王方圆,娄 瑾,等 (3762)
- 1104 微晶化及活性元素效应在合金抗高温氧化中的协同作用.....白凌云,向军淮 (3765)
- 1105 冷轧变形纳米晶钴的 X 射线衍射研究.....贾 冲,张喜燕,周世杰 (3769)
- 1106 二氧化铈对准晶真空蒸镀薄膜的影响.....周细应,宓一鸣,何 亮 (3773)
- 1107 机械功能微晶玻璃的热处理制度与硬度研究.....王双华,贺跃进,赵 程,等 (3776)
- 1108 晶化温度对  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  系微晶玻璃显微结构及性能的影响.....马 丽,刘立强,王 峰 (3779)
- 1109 钢渣微晶玻璃显微硬度性能研究.....饶 磊,杨家宽,肖明丹 (3782)
- 1110 WC-20%Co 复合粉的制备及其放电等离子烧结的研究.....刘文彬,宋晓艳,张久兴,等 (3786)
- 1111 两面顶低温超高压烧结纳米碳化硅的研究.....谢茂林,罗德礼,鲜晓斌,等 (3790)
- 1112 热压 BN 掺杂 SiAlON 陶瓷的致密化过程研究.....单英春,徐久军,朱新河,等 (3793)
- 1113 碳热还原氮化法制备氮化钒合金的研究.....曹 泓,刘 颖,赵志伟,等 (3796)

- 1114 Ag/石墨密封环在石油热采中的应用.....汤 卉, 邵俊鹏, 高维丽 (3799)
- 1115 DC Arc Plasma Jet CVD 金刚石自支撑膜的质量对物理性能的影响.....郭世斌, 王耀华, 陈 飞, 等 (3802)
- 1116 聚晶金刚石复合片缺陷分析、分类及表征方法的研究.....刘 芳, 范文捷, 周传勋 (3806)
- 1117 过渡层特性对金刚石涂层残余应力影响的有限元模拟.....唐达培, 高 庆, 李映辉 (3809)
- 1118 液相法新工艺制备类金刚石膜的结构及其电学性能分析.....汲大朋, 刘贵昌 (3812)
- 1119 硬脂酸修饰纳米 TiO<sub>2</sub> 颗粒的摩擦学性能研究.....李久盛, 张 立, 王会东 (3815)
- 1120 纳米 TiO<sub>2</sub>/ABS 复合材料抗光老化性能研究.....曹建军 (3818)
- 1121 Weibull distribution model on tensile strength of rayon-based carbon fibers manufactured under various carbonizing stretch ratios .....吴琪琳, 吴 敏, PAN Ning, 等 (3822)
- 1122 金属泡沫材料平面应变裂纹缓慢扩展的奇异摄动分析.....郭瑞平, 刘官厅, 范天佑 (3827)
- 1123 开孔泡沫耐热合金的制备及其应用.....蒋玉思, 郝 屿 (3830)
- 1124 中空球形件泡沫铝合金的制备及控制.....褚旭明, 何思渊, 何德坪 (3833)
- 1125 SiC<sub>p</sub> 增强泡沫铝制备工艺研究.....程申涛, 周 星, 叶晓苏, 等 (3836)
- 1126 利用放电等离子烧结技术制备粒径可控的多孔铝.....李其仲, 张东明, 张联盟 (3840)
- 1127 大气中烧结多孔氮化硅的相变和氧化机理研究.....贾 玲, 谷景华, 张凡伟, 等 (3843)
- 1128 空心玻璃微珠填充环氧复合泡沫材料的制备及性能表征.....韦 璇, 朱晓君 (3846)
- 1129 多孔材料孔结构分形维数的研究现状.....邸小波, 奚正平, 汤慧萍, 等 (3849)
- 1130 多孔材料缓冲吸能特性表征方法.....王冬梅, 罗 陈, 刘映平 (3853)
- 1131 酸酐固化侧链取代液晶环氧树脂的性能研究.....梁利岩, 吕满庚 (3856)
- 1132 一种低软化温度无机胶粘剂的制备研究.....邱树恒, 何 欠, 牛存涛, 等 (3860)
- 1133 梯度涂层高炉风口的涂层梯度方程选择.....徐 娜, 李晨曦, 李荣德 (3863)
- 1134 16Mn 钢基 Ni 合金激光熔覆层耐冲蚀性能研究.....赵世海, 蒋秀明 (3866)
- 1135 施加氮化钛铝涂层对 1Cr11Ni2W2MoV 不锈钢力学性能的影响.....李明升, 冯长杰, 王福会 (3868)
- 1136 铝合金表面陶瓷层耐磨性能.....陈 飞, 周 海, 陈 晨, 等 (3872)
- 1137 纳米掺杂对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+13wt% TiO<sub>2</sub> 等离子喷涂涂层组织结构及抗磨损性能的影响研究.....王 戎, 李春福, 宋开红, 等 (3875)
- 1138 金属基表面 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 涂层耐冲蚀性能的研究.....赵世海, 蒋秀明, 吕 超 (3880)
- 1139 电弧离子镀梯度(Ti,Al)N 涂层的结构与机械性能研究.....冯长杰, 李明升, 辛 丽, 等 (3883)
- 1140 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对渗 Al-Si 涂层抗氧化性能的影响.....龚珍奇, 娄 瑾 (3886)
- 1141 Ni-P-纳米 TiO<sub>2</sub> 化学复合镀层工艺研究.....张志明, 黄新民, 吴玉程, 等 (3889)
- 1142 化学沉积法制备 Ni-Cu-P/CNTs 复合涂层及其表征.....朱邦同, 吴玉程, 鲁香粉, 等 (3892)
- 1143 环氧树脂基热固化耐磨涂层的研制.....王 洋, 苏海燕, 侯 伟, 等 (3895)
- 1144 表面修饰硼酸镧极压性能研究.....田 言, 任南琪, 李培志, 等 (3897)
- 1145 氮化硼薄膜在退火相变中的应力研究.....张晓康, 邓金祥, 王 瑶, 等 (3901)
- 1146 剪切增稠液体的制备及其性能表征.....徐钰蕾, 龚兴龙, 江万权, 等 (3904)
- 1147 运用位错运动理论分析 Fe-Mn 合金的减振机理.....黄姝珂, 李 宁, 文玉华, 等 (3907)
- 1148 一种环氧树脂阻尼灌封胶的热氧加速老化研究.....杨国瑞, 黄志雄, 石敏先, 等 (3910)
- 1149 聚二甲基硅氧烷/聚甲基丙烯酸甲酯互穿聚合物网络阻尼性能研究.....戴 萍 (3913)
- 1150 基于 GRNN 的粘弹材料阻尼性能的预测.....徐 中, 张敬莹, 赵小波 (3916)
- 1151 固体表面润湿性机理及模型.....李小兵, 刘 莹 (3919)
- 1152 一种环境友好润滑剂的制备及性能研究.....高 军, 陈波水, 罗忠锦, 等 (3925)
- 1153 PMMA/SiO<sub>2</sub> 纳米杂化材料的制备及作为润滑油添加剂的摩擦学性能.....李春风, 罗新民, 侯 滨, 等 (3928)
- 1154 共生沉积法制备自润滑铝阳极氧化复合膜.....向军淮, 杜爱林, 李文魁, 等 (3932)
- 1155 石墨微球的制备及化学修饰.....姚延立, 王晓敏, 郭巧梅, 等 (3935)
- 1156 表面改性纳米粒子在摩擦学领域的应用.....王德岩 (3938)
- 1157 氮化处理金属陶瓷刀具的磨损形态和机理.....石增敏, 郑 勇, 游 敏, 等 (3941)
- 1158 纳米单晶  $\alpha$ -Fe 功能材料的力学性能及破坏机制.....黄 丹, 章 青, 郭乙木 (3945)



- 1159 金属材料的断裂准则及断裂行为数值模拟.....胡建军,金艳,许洪斌,等 (3949)
- 1160 混合材水泥石微观结构对其声学特性的影响.....郑友志,郭小阳,梁涛,等 (3952)

## 功能材料分析、检测、评价、制备加工技术

### ● 特邀报告

- 1161 贵金属热电偶丝热电均匀性能检测控制技术研究.....刘庆宾,邹华,曹旭东,等 (3956)
- 1162 纯稀土纳米晶 Gd 块体材料的结构与磁性.....岳明,王克军,曾宏,等 (3959)

### ● 学术论文

- 1163 超分子主体化合物在分析化学中的应用研究进展.....李彤,魏福祥,伊丽丽 (3962)
- 1164 CdZnTe 晶体缺陷的透射电子显微分析.....曾冬梅,王涛,查钢强,等 (3967)
- 1165 工艺参数对铝合金稀土转化膜微观形貌的影响研究.....陈东初,吴桂香,李文芳,等 (3970)
- 1166 基于 EBSD 技术对 NiW 合金复合基带表面微取向的分析.....祝永华,索红莉,赵跃,等 (3973)
- 1167 六角相 GaN 外延膜的高分辨 X 射线衍射分析研究.....姬洪,周勋,邹泽亚,等 (3977)
- 1168 纳米多层膜塑性变形及其 Hall-Petch 表征.....刘明霞,徐可为 (3981)
- 1169 降温涂料的性能表征方法研究.....毕爱红,朱金华,文庆珍 (3985)
- 1170 不同形貌 ZnO 的制备、表征及 8~14 $\mu\text{m}$  红外发射率研究.....沈轩,徐国跃,程传伟,等 (3988)
- 1171 MDI 和 HMDI 聚氨酯脲模型化合物的红外光谱研究.....张世杰,樊晓华,李求进 (3991)
- 1172 超支化聚合物的性能、合成及其功能化应用研究.....陈荣国,肖荔人,陈庆华,等 (3993)
- 1173 自蔓延高温合成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO-TiO<sub>2</sub> 复相多孔陶瓷.....李靓,李俊寿,郭焕升,等 (4000)
- 1174 [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>[PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]-4H<sub>2</sub>O 的合成与表征.....韩杰丽,王自为,武钊,等 (4003)
- 1175 ATRP 法合成新型双亲性嵌段大分子单体.....张双分,胡娜,倪忠斌,等 (4006)
- 1176 碳铵共沉淀法合成 LaAlO<sub>3</sub> 粉体材料的研究.....万作波,沈雷军,周永勃,等 (4009)
- 1177 回流法合成层状化合物  $\alpha$ -磷酸钛及表征.....黄惠,周继禹 (4012)
- 1178 材料中间体乙酰化二茂铁的合成及工艺研究.....张术兵,韩相恩,屈琦超,等 (4015)
- 1179  $\beta$ -线型碳的合成及其向金刚石转化研究.....彭娜,范庆军,王茹,等 (4018)
- 1180 冷等离子体中的粉体研究.....王敬义,尹盛,赵亮,等 (4022)
- 1181 等离子体振动反应室的研究.....赵亮,尹盛,王敬义,等 (4025)
- 1182 10T 强磁场下低温中和法沉淀锰(II)离子的研究.....傅小明,钟云波,任忠鸣,等 (4028)
- 1183 两种钛电极电生过氧化氢性能的比较.....黎华亮,李忠,夏启斌 (4032)
- 1184 光学浮区法生长技术及其在晶体生长中的应用.....武安华,申慧,徐家跃,等 (4036)
- 1185 电解液组成对电沉积制备氧化亚铜晶体生长机理的研究.....王华,何为,刘忠祥,等 (4040)
- 1186 气相生长硒化镉单晶体的生长速度研究.....何知宇,赵北君,朱世富,等 (4044)
- 1187 超音速电弧喷射 Ag-Cu 共晶熔滴的快速凝固.....秦国义,蔡洪中,王剑华,等 (4047)
- 1188 大块非晶的性能及其制备技术.....范亮,刘丹敏,张久兴 (4051)
- 1189 新型硅基 GaN 外延材料的热应力模拟.....王曦,孙佳胤,武爱民,等 (4055)
- 1190 电化学原子层外延制备 Bi-Se 系薄膜.....肖承京,杨君友,朱文,等 (4058)
- 1191 液相等离子沉积非晶态碳膜的试验研究.....陈祝平,杨光 (4061)
- 1192 圆柱靶溅射芯片铜导线中硅盘铜线的均匀度和对称性.....杨林,吕俊青 (4064)
- 1193 电化学法制备钼酸盐和钨酸盐薄膜的生长特性研究.....安红娜,杨祖念,肖定全,等 (4067)
- 1194 Li、Mg 双组分掺杂 ZnO 薄膜的结构与性能.....李珍,艾常涛,陈文,等 (4070)
- 1195 离子束溅射 Si/Ge 多层膜的界面结构研究.....陈寒娟,杨瑞东,邓荣斌,等 (4075)
- 1196 电解液中 Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup>含量对 ZAlSi12Cu2Mg1 微弧氧化膜特性和表面形貌的影响.....张静,刘向东,刘晓丽,等 (4078)
- 1197 正向电压及氧化时间对 ZAlSi12 微弧氧化陶瓷层特性的影响.....吕凯,刘向东,池波,等 (4081)
- 1198 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> 电解液体系中丙三醇对 ZAlSi12Cu2Mg1 微弧氧化膜形成的影响.....刘彩文,刘向东,韩春霞,等 (4084)
- 1199 镁合金表面 Ti-TiN 复合镀层的阴极多弧离子制备与表征.....王成龙,范多旺,刘红忠,等 (4087)

1200	环保型镁合金微弧氧化工艺的研究.....	张荣发, 向军淮, 何向明, 等 (4090)
1201	一种新型反应室的分析与实验.....	尹 盛, 王敬义, 赵 亮, 等 (4093)
1202	蓝宝石衬底化学机械抛光的机理研究.....	牛新环, 刘玉岭, 檀柏梅, 等 (4096)
1203	粘结纳米复相磁性材料制备及性能的研究.....	林万明, 游志勇, 赵浩峰 (4100)
1204	高能球磨 Si 还原 $V_2O_5$ 的固相反应.....	张满喜, 刘 颖, 李 军, 等 (4103)
1205	重晶石湿法超细研磨中的机械力化学效应研究.....	王永魁, 丁 浩, 邓雁希, 等 (4106)
1206	离子液体[Bmim]BF <sub>4</sub> 中氧化铟的制备研究.....	薛 红, 吴庆海, 陈 锋, 等 (4109)
1207	金属空心微球的制备及应用现状.....	金 娜, 刘 颖, 李 梦 (4111)
1208	钽掺杂金红石 TiO <sub>2</sub> 电子结构的第一性原理研究.....	宋桥台, 杨 苹, 王锦标, 等 (4116)
1209	Mg <sub>2</sub> Si 电子结构及光学性质的研究.....	陈 茜, 谢 泉, 闫万瑁, 等 (4119)
1210	Ca <sub>2</sub> Si 电子结构和光学性质的研究.....	杨创华, 谢 泉, 赵凤娟, 等 (4124)
1211	酚醛氰酸酯树脂的固化动力学研究.....	孙超明, 陈 淳, 李文峰, 等 (4129)
1212	含界面层圆形夹杂的平面热弹性问题.....	王明斌, 李术才, 赵 峰 (4132)
1213	放电等离子烧结试样中温度分布的计算及应用.....	刘雪梅, 宋晓艳, 张久兴, 等 (4137)
1214	陶瓷坯釉料配方优化系统的设计.....	杨 云, 王秀峰 (4140)
1215	2:17 型稀土-过渡族化合物顺磁态热膨胀曲线的计算程序.....	傅 斌, 严达利, 谭 明, 等 (4143)
1216	A new method to obtain the rate constant by cooling crystallization.....	宋正红, 张志英, 董知之, 等 (4146)
1217	两种晶粒长大 Monte Carlo 方法的比较.....	张艳飞, 王春雷, 吴清早, 等 (4150)
1218	High efficiency white-electrophosphorescence devices.....	牛晶华, 李文连, 初 蓓, 等 (4153)

# 磁场对 Fe-16Cr-2.5Mo 合金阻尼性能及磁畴结构的影响\*

李 宁<sup>1</sup>, 黄姝珂<sup>1</sup>, 胥永刚<sup>2</sup>, 文玉华<sup>1</sup>, 黄 勇<sup>1</sup>

(1. 四川大学 制造科学与工程学院, 四川 成都 610065;

2. 上海交通大学 机械系统与振动国家重点实验室, 上海 200240)

**摘 要:** 研究了直流和交流磁场对 Fe-16Cr-2.5Mo 合金阻尼性能的影响, 并通过观察磁畴结构的变化解释了阻尼性能变化的原因。结果表明: 随着直流和交流磁场强度的增加, 合金的阻尼性能都呈现先增加后下降的变化规律, 但直流磁场时合金在 0.08mT 达到最大值, 而交流磁场时合金在 0.03mT 达到最大值。另外在交流磁场作用下, 合金阻尼性能峰值对应的应变振幅位置发生明显的左移。

**关键词:** 阻尼合金; Fe-Cr-Mo 合金; 直流磁场; 交流磁场; 磁畴

中图分类号: TG135.7; TG156.2 文献标识码: A  
文章编号: 1001-9731(2007)增刊-3697-03

## 1 引 言

在环境污染因素中, 噪声的危害往往是潜在的, 已经引起人们的重视。在噪声控制技术中, 对噪声源的控制是一种积极有效的手段, 因此人们期望利用阻尼材料来加强对噪声源的控制。Fe-Cr 系阻尼合金是一种高阻尼材料<sup>[1]</sup>, 其阻尼源主要是磁畴的不可逆移动。这类合金相对于其它阻尼合金(例如复相型、孪晶型和位错型阻尼合金)来说, 具有良好的力学性能、易于加工、耐腐蚀性好等优点, 可应用于建筑机械、舰船及纺织机械等许多方面。

近年来, 随着对铁磁型阻尼合金阻尼机制认识的加深以及合金应用的不断开拓, 人们注意到外加磁场对其阻尼性能有明显的影晌<sup>[2]</sup>。通常情况下, 直流磁场会驱使合金的畴壁会发生明显的移动, 但是在交流磁场作用下, 畴壁是处于振动状态的, 所以二者对合金阻尼性能的影响很可能是不同的。目前这方面的研究报道都是基于宏观的分析, 未进行微观机制的深入研究。

本文详细地研究了直流和交流磁场对 Fe-16Cr-2.5Mo 合金阻尼性能的影响, 并借助 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 水基磁流体, 观察分析了施加磁场前后合金磁畴结构的变化, 并通过畴壁运动方式的改变来分析其阻尼性能变化的根本原因。

## 2 实验材料及方法

实验合金以工业纯铁、金属铬和金属钼为原料, 在 ZG-25A 型真空感应炉内熔炼, 化学成分为 Fe-15.82%

Cr-2.47%Mo(质量分数)。铸锭经过高温扩散退火处理后, 开坯锻造成  $\phi 15\text{mm}$  的棒材, 最后经悬锤冷拉成  $\phi 1\text{mm}$  的丝材。将长度为 120mm 的合金丝材置于石英管中抽真空, 再经  $1000^\circ\text{C} \times 2\text{h}$  热处理后水冷。

阻尼性能的测试采用 JN-1 型葛氏倒扭摆, 测试频率约 1Hz, 通过自由衰减曲线计算出合金的对数衰减率和应变振幅。实验中, 在倒扭摆内耗仪中增加了自制螺旋线管(图 1 所示), 通以不同的交流、直流电, 就可以产生不同磁场强度的外加磁场。

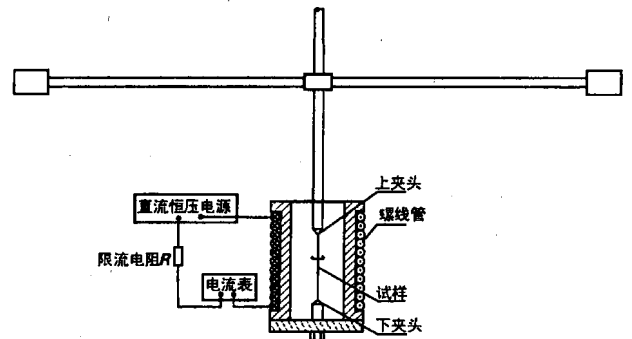


图 1 磁场作用下合金阻尼性能的测试装置

Fig 1 Device for damping capacity testing in magnetic field

磁流体采用 FeCl<sub>2</sub> 和 FeCl<sub>3</sub> 两种盐以 3:2 的摩尔比配制成溶液, 然后加入氨水经过化学共沉积获得<sup>[3]</sup>。以油酸作分散剂对磁性颗粒进行包覆, 磁流体的载液选用十二烷基硫酸钠的溶液, 经过快速搅拌使微粒很好地分散在载液中并最终得到水基磁流体。磁畴观察试样先机械抛光, 再用电解抛光去除表面应变层。电解抛光液采用浓度为 85% 的磷酸与三氧化二铬以 9:1 的比例混合而成, 电解电压为 40V, 电解时间为 2~3min。

## 3 实验结果

图 2 是不同直流磁场条件下 Fe-16Cr-2.5Mo 合金阻尼性能随应变振幅的变化曲线。从图中可见, 合金对数衰减率随应变振幅的变化规律基本一致, 都在 0.00015 附近出现峰值。图 3 是 Fe-16Cr-2.5Mo 合金对数衰减率峰值随直流磁场的变化曲线。从图中可见, 当磁场强度在 0~0.08mT 之间变化时, 随磁场强度增加, 合金的对数衰减率峰值有所增加。在 0.08mT 时, 达到最大值

\* 基金项目: 核燃料及材料国家级重点实验室基金资助项目 (51481040203SC0102)

收到稿件日期: 2007-07-04

通讯作者: 李 宁

作者简介: 李 宁 (1957-), 男, 四川成都人, 教授, 博导, 主要研究方向是阻尼合金、形状记忆合金、生物功能材料。

0.36, 比无外加磁场时的 0.31 提高了 17%。当磁场强度在 0.08~0.18mT 之间变化时, 随磁场强度的增加, 对数衰减率峰值呈下降趋势, 但仍比无磁场时有所提高。磁场强度超过 0.18mT 后, 随磁场强度的增加, 对数衰减率峰值进一步下降, 当磁场强度达到 1.25mT 时, 此时合金对数衰减率峰值达到 0.155, 只有无外加磁场时的 50%。此后, 对数衰减率峰值随磁场强度的增加继续下降, 但程度趋于平缓。

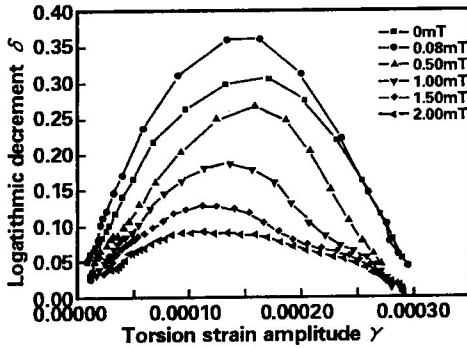


图 2 不同直流磁场下合金阻尼性能随应变振幅的变化曲线

Fig 2 Variation of damping capacity with strain amplitude in different direct current magnetic field

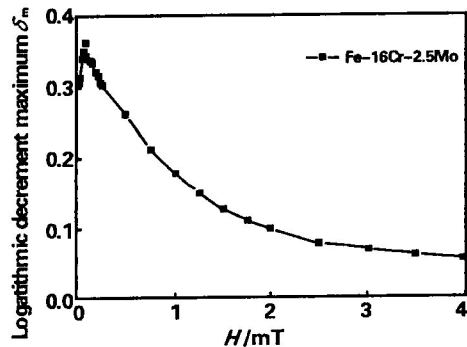


图 3 合金阻尼性能峰值随直流磁场大小的变化曲线

图 4 是不同交流磁场条件下 Fe-16Cr-2.5Mo 合金阻尼性能随应变振幅的变化曲线。从中可以看出, 当交流磁场大于 0.1mT 后, 合金的对数衰减率出现峰值的位置明显左移, 随着磁场的进一步增大, 左移现象更加明显。图 5 是 Fe-16Cr-2.5Mo 合金阻尼性能峰值随交流磁场的变化曲线。从中可以看出, 对数衰减率峰值的变化规律和直流磁场的类似, 都是先增加后降低, 但峰值出现在 0.03mT, 达到 0.35, 比无外加磁场时的 0.31 提高了 9.38%。当磁场强度超过 0.03mT 时, 对数衰减率峰值随磁场强度的增加而下降。当磁场强度达到 0.3mT 时, 此时合金对数衰减率峰值下降到 0.11, 只有无外加磁场时的 34.38%。随着磁场强度的继续增大, 对数衰减率峰值变化趋于平缓。

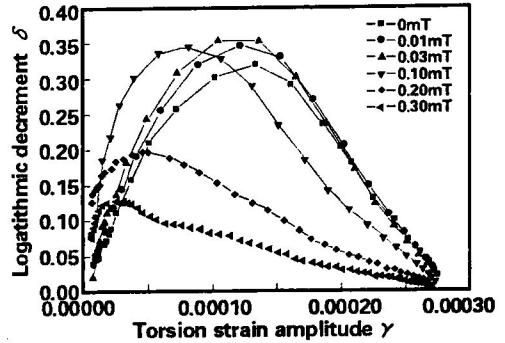


图 4 不同交流磁场下合金阻尼性能随应变振幅的变化曲线

Fig 4 Variation of damping capacity with strain amplitude in different alternate current magnetic field

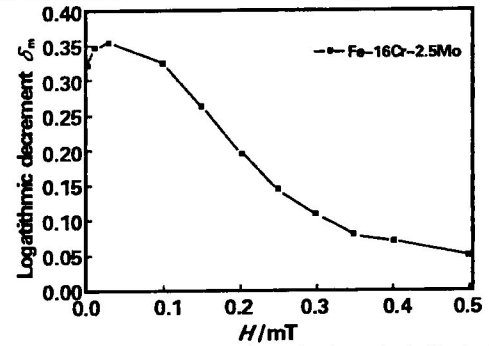


图 5 合金阻尼性能峰值随交流磁场大小的变化曲线

图 6 是直流磁场作用下 Fe-16Cr-2.5Mo 合金磁畴结构的变化情况。从图中可见, 加磁场前, 磁畴较小, 其形态以树枝状畴为主。在磁场作用下, 畴壁会在两个相邻的易磁化方向进行移动, 易磁化方向与外场方向一致或相近的磁畴靠畴壁的移动吞并另一个磁畴。所以加了 1mT 的直流磁场后, 磁畴显得宽大和均匀。

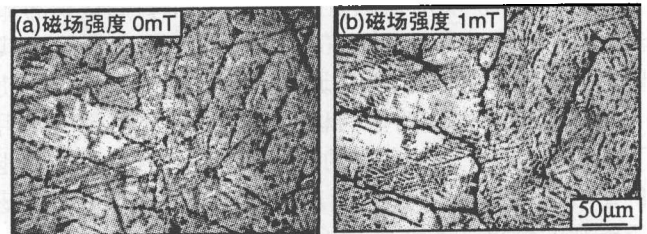


图 6 直流磁场对 Fe-16Cr-2.5Mo 合金磁畴结构的影响

### 4 分析讨论

当 Fe-16Cr-2.5Mo 合金处于原始状态时, 由于合金内各个磁畴的磁化矢量取在不同的方向上, 所以在宏观上对外不显示磁性。当外加直流磁场强度很小时, 此时处于不稳定状态的细小磁畴结构发生变化。接近于外磁场方向的磁畴体积长大, 而与外磁场反向或远离磁场方向的磁畴体积缩小, 畴壁更容易发生移动, 所以合金的内耗增加。当磁场强度增大到一定值时 (对应图 3 中的

0.08mT), 畴壁“扫描”的单位时间面积最大, 内耗值达到峰值。

无论是 180℃, 还是 90℃畴壁的内部均是分层的, 在外加磁场作用下, 各分层沿自旋方向依次转过一定角度, 又由于磁性材料中原子的自旋取向在磁化作用下趋于一致, 从而导致自旋取向与磁化场夹角大的, 在磁化作用下转动角也大。当磁场强度超过 0.08mT 时, Fe-16Cr-2.5Mo 合金磁畴的磁矩方向将逐渐转向外磁场方向, 并且磁畴壁靠移动会吞并一些取向不利的磁畴, 导致磁畴界面减少, 磁畴壁所“扫描”的单位时间面积减小, 内耗减小。

近角聪信<sup>[68]</sup>认为, 受交变磁场的驱使, 铁磁合金中畴壁处于振动状态, 直流和交流条件下使畴壁发生移动的位移可以由以下两式表示:

$$Z_0 = \frac{2\mu_0 H_s}{\alpha} \cdot H_m \quad (1)$$

$$Z_{50} = \frac{2\mu_0 H_s}{\alpha} \cdot \frac{H_m}{1 - \frac{m}{\alpha} \omega^2} \quad (2)$$

其中,  $Z_0$  和  $Z_{50}$  分别表示直流和频率为 50Hz 交流条件下磁畴壁的振动位移,  $H_s$  为单位磁畴的饱和磁场强度,  $H_m$  为外加磁场强度,  $\mu_0$  为合金的初始磁导率,  $\alpha$  为畴壁振动的弹性回复系数,  $\omega$  为畴壁振动角速率,  $m$  为单位面积畴壁的有效质量。

在磁场强度相同的情况下, 将交变磁场与直流磁场导致的壁移幅值进行比较, 并代入相应参数计算, 可以得到它们之间的关系<sup>[4,5]</sup>:

$$|Z_{50}| = 3.03|Z_0| \quad (3)$$

由此可见, 磁场强度相同条件下交变磁场使壁移的幅度超过了直流磁场下的壁移, 这就是为什么在更小的

交流磁场强度下合金的阻尼性能达到了峰值(图 5)。这也使得合金更加容易达到磁饱和状态, 所以交变磁场使合金的阻尼性能衰减更快。同时由于外加交流磁场使得磁畴壁的可移动性增强, 在更小的应变振幅下就可以产生移动, 进而产生内耗, 所以造成了图 4 中出现峰值的应变振幅向左偏移。

## 5 结 论

(1) Fe-16Cr-2.5Mo 合金在直流磁场的作用下, 阻尼性能呈现先增加后下降的变化规律, 在 0.08mT 时达到最大值。

(2) Fe-16Cr-2.5Mo 合金在交流磁场的作用下, 阻尼性能同样呈现先增加后下降的变化规律, 但最大值出现在 0.03mT, 另外出现阻尼性能峰值的应变振幅值随着磁场的增加而变小。

(3) 交流磁场使 Fe-16Cr-2.5Mo 合金的磁畴壁处于振动状态, 在同样的磁场强度下使其产生的振幅比直流磁场大, 所以导致了随着交流磁场的增加阻尼性能下降更迅速的现象。

## 参考文献:

- [1] 李沛勇, 戴圣龙, 刘大博, 等. [J]. 材料工程, 1999, (8):44-48.
- [2] Nichipuruk A P, Potekhin B A. [J]. Fizika Metallov Metallovedenie, 1993, 80(1):49-53.
- [3] 高道江. [J]. 磁性材料及器件, 1998, 29(2):20-23.
- [4] 近角聪信. 铁磁性物理[M]. 兰州:兰州大学出版社, 2002. 30-31.
- [5] 钟文定. 铁磁学(第一版)[M]. 北京:科学出版社, 2000. 232.

# Effect of magnetic field on damping capacity and domain structure of Fe-16Cr-2.5Mo alloy

LI Ning<sup>1</sup>, HUANG Shu-ke<sup>1</sup>, XU Yong-gang<sup>2</sup>, WEN Yu-hua<sup>1</sup>, HUANG Yong<sup>1</sup>

(1.School of Manufacturing Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

2. State Key Laboratory of Mechanical System and Vibration, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

**Abstract:** Effects of direct current and alternate current magnetic field on damping capacity of Fe-16Cr-2.5Mo alloy were studied. The phenomena were explained using the change of domain structure. The results indicated that with the direct current and alternate current magnetic field increasing, the damping capacity of alloy increases firstly and then decreases. The damping capacity reaches the maximum at 0.08mT in direct current magnetic field and reaches the maximum at 0.03mT in alternate current magnetic field. In addition, the strain amplitude at which the damping capacity reaches maximum moves to left obviously in alternate current magnetic field.

**Key words:** damping alloy; Fe-Cr-Mo alloy; direct current magnetic field; alternate current magnetic field; domain



# B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系微晶玻璃析晶动力学研究\*

肖汉宁<sup>1,2</sup>, 孙涛<sup>1</sup>, 成茵<sup>2</sup>, 洪秀成<sup>2</sup>

(1.湖南大学 材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410082; 2.长沙理工大学 材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410076)

**摘要:** 采用差示扫描量热(DSC)分析法对 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系统微晶玻璃的析晶动力学参数进行了测定, 研究了该系统微晶玻璃的析晶动力学。结果表明: 随着 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 比的降低, 该系统玻璃的析晶活化能  $E$  呈先升高后降低的变化趋势, 当 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 比为 11:5 时, 析晶活化能最小,  $E_{\min}=375.4\text{kJ/mol}$ , 晶化指数  $n$  则先减小后增大, 但均  $>4$ , 表明该系统玻璃可整体析晶。

**关键词:** B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 玻璃; 析晶动力学; 热分析  
**中图分类号:** TQ171.73\*3 **文献标识码:** A  
**文章编号:** 1001-9731(2007)增刊-3700-04

## 1 引言

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系统微晶玻璃因其具有低热膨胀系数和低的导电性, 优异的高温力学性能和良好的化学稳定性, 在电子领域具有广泛的用途<sup>[1-5]</sup>, 对于该系统微晶玻璃已有不少学者作了研究。Sohn 等<sup>[6]</sup>研究了添加 BaO 和 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系统玻璃作为平板式固体氧化物燃料电池封接材料的影响, 发现该系统玻璃的转变温度、软化温度、热膨胀系数等都与 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 比有关。郑锐等<sup>[7]</sup>研究了含 CaO 的 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 微晶玻璃, 成功制备出一种适用于 850℃ 的 TSOFC 密封材料。Kokubu 等<sup>[8]</sup>研制了一种低热膨胀系数的 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 玻璃, 可用作大规模集成电路生产中的光刻掩膜基板。美国 Techneglas 公司<sup>[2]</sup>开发了一种商品名为 BoronPlus 的 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 微晶玻璃硼掺杂固态扩散源片, 具有高纯度、长寿命等优点, 是一种较为理想的 p 型掺杂扩散源, 在大规模集成电路制备技术中获得广泛应用。B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系统中 3 种氧化物是不容易形成玻璃的, 当引入一定量的 BaO 后, 一般都能形成均质透明的玻璃<sup>[1]</sup>。本工作采用高温熔融法制得了 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 玻璃, 运用差示扫描量热分析(DSC)法研究了 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 微晶玻璃晶化时的析晶动力学。重点研究了 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 比对该系统玻璃的析晶活化能  $E$ 、动力学析晶参数  $k(T_p)$  以及晶化指数  $n$  的影响。

## 2 实验

### 2.1 试样的制备

参考如图 1 所示的 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系统相图<sup>[9]</sup>, 设计不同 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 比的 B 系列配方, 如表 1 所示, 配方

中还加入了一定比例的 BaO 和 MgO, 所用原料均为高纯原料。将原料按配方准确称量, 每次配料 100g, 混合均匀后, 放入 99% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的刚玉坩埚中, 在硅钼棒电炉中分别熔融, 熔制温度因配方不同控制在 1500~1600℃ 之间, 保温时间为 1~3h。将均化澄清后的玻璃熔体迅速倒入石墨模具内成型, 并在 600℃ 退火后自然冷却至室温。

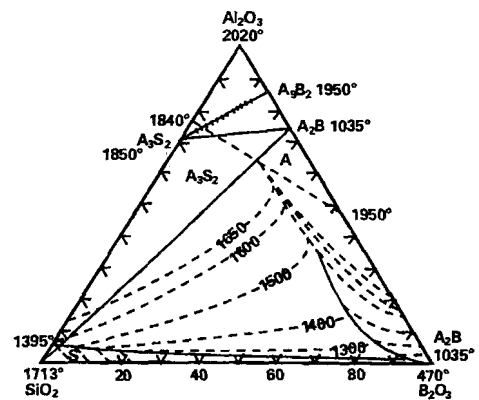


图 1 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系统平衡相图

Fig 1 Phase diagram of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system

表 1 基础玻璃的化学组成(mol)

Sample	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
B1	11	5	3.5
B2	10	5	3.5
B3	8	5	3.5
B4	6.5	5	3.5

### 2.2 DSC 分析

将玻璃样品用玛瑙研钵磨细至  $<100\mu\text{m}$ 。DSC 分析采用 Netzsch 公司 STA 409C 型热分析仪, 升温速率分别为 5、10、15、20℃/min, 最高温度为 1200℃, 各样品在不同升温速率下的析晶峰温度见表 2。从表 2 中可知, 在不同升温速率下, 各样品的析晶峰温度  $T_p$  均随样品中随着 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 比的减小而逐渐升高。

表 2 不同升温速率下各样品的 DSC 析晶峰温度  $T_p$  值(℃)  
 Table 2 The crystallization temperature  $T_p$  (°C) at different heating rate  $\alpha$  of DSC

sample	$\alpha$			
	$\alpha=5^\circ\text{C}/\text{min}$	$\alpha=10^\circ\text{C}/\text{min}$	$\alpha=15^\circ\text{C}/\text{min}$	$\alpha=20^\circ\text{C}/\text{min}$
B1	747.5	762.8	772.7	779.3
B2	753.0	768.2	778.3	784.6
B3	772.1	786.0	794.4	801.5
B4	784.2	799.7	810.2	817.4

\* 收到稿件日期: 2007-07-30 通讯作者: 肖汉宁  
 作者简介: 肖汉宁 (1961-), 男, 教授, 博士生导师。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 分析方法

在研究新型微晶玻璃材料时, 一个很重要的问题就是控制玻璃的析晶, 以期得到所需的晶相。DSC 法是一种高灵敏度和精确度的热分析方法, 能很方便地确定非等温条件下玻璃的析晶动力学参数, 因此被广泛用于包括玻璃在内的固体相变动力学研究<sup>[10-12]</sup>。目前应用比较广泛的动力学分析方程为 Johnson-Mehl-Avrami (JMA)<sup>[13-15]</sup>方程:

$$-\ln\alpha(1-x) = kt^n \quad (1)$$

其中  $x$  是  $t$  时刻的析晶体积分数,  $\alpha$  为热分析过程中的升温速率,  $n$  是晶化指数, 也称为晶体的生长指数, 它在一定程度上反应晶体析晶的难易程度及晶体的析出方式。一般来讲,  $n$  越大, 析晶越容易。析晶动力学参数  $k$  与绝对温度  $T$  的关系可用 Arrhenius 方程表示:

$$k = AN \exp(-E/RT) \quad (2)$$

上式中,  $E$  是析晶活化能,  $R$  为普适气体恒量,  $T$  为绝对温度,  $A$  为常数,  $N$  为晶核数量。Owaza<sup>[16]</sup>根据热分析理论及 JMA 方程, 推导出下述理论计算公式:

$$\ln\alpha = -E/RT_p + C_1 \quad (3)$$

其中  $T_p$  为 DSC 曲线上析晶放热峰温度,  $C_1$  为常数。由此可知:  $\ln\alpha$  对  $1/T_p$  作图应为直线, 斜率为  $-E/R$ , 由此可得析晶活化能  $E$ 。利用 DSC 曲线计算晶体生长指数的关系式为<sup>[13]</sup>:

$$\ln[-\ln(1-x)] = n \ln k(T-T_0) - n \ln \alpha \quad (4)$$

根据方程(4)可知:

$$\left. \frac{d \ln[-\ln(1-x)]}{d \ln \alpha} \right|_T = -n \quad (5)$$

由  $\ln[-\ln(1-x)]$  对  $\ln\alpha$  作图可得一条斜率为  $-n$  的直线, 式中  $x$  为同一温度下的析晶体积分数。由于样品中晶核数是与加热速率成反比的, 所以晶化指数  $n$  与晶体生长维数  $m$  的关系为  $n = m + 1$ ,  $m = 1$  表明玻璃析晶方式为表面析晶;  $m = 2$  表明玻璃析晶方式为二维析晶;  $m \geq 3$  表明玻璃析晶方式为整体析晶。

从动力学观点来看, 玻璃态转化为晶态, 需要克服一定的能量势垒, 这就是晶格质点重排所需的析晶活化能。析晶活化能是研究玻璃析晶动力学的主要参数之一, 它常被用作玻璃析晶难易的判据, 通常称作 Owaza 法。

胡丽丽等<sup>[17]</sup>则在 JMA 方程的基础上提出用析晶峰温度  $T_p$  时的动力学析晶参数  $k(T_p)$  来判断玻璃的热稳定性:

$$\nu \exp(-E/RT_p) = E\alpha / RT_p^2 \quad (6)$$

$$\text{或者 } \ln(T_p^2/\alpha) = E/RT_p + \ln(E/R) - \ln\nu \quad (7)$$

$$k(T_p) = \nu \exp(-E/RT_p) \quad (8)$$

由  $\ln(T_p^2/\alpha)$  对  $1/T_p$  作图可得一条斜率为  $-E/R$ 、截距为  $\ln(E/R) - \ln\nu$  的直线, 根据式(6)或(7)即可求得  $E$

和  $\nu$ , 把  $E$  和  $\nu$  代入(8)可求得  $k(T_p)$ 。 $k(T_p)$  值越小, 玻璃越稳定,  $k(T_p)$  值越大, 玻璃越容易析晶。 $k(T_p)$  判据能较好地判断玻璃的稳定性。用动力学参数  $k(T_p)$  作为玻璃的稳定性判据比单纯使用析晶活化能  $E$  更合理, 这是因为动力学参数  $k(T_p)$  同时考虑了动力学因素和热力学因素, 它有望成为一种新的析晶难易的判据。通常称作 K 值法。

#### 3.2 Owaza 法

从图 2 可以看出, 随着 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 比的减小, 析晶放热峰的位置向高温方向移动, 说明玻璃中硼的增加有利于降低其析晶温度。各样品在不同升温速率下的析晶放热峰温度值见表 2, 根据表 2 作  $\ln\alpha \sim 1/T_p$  如图 3, 并对各直线进行拟合, 求得各直线的斜率  $-E/R$ , 从而得出各样品的析晶活化能  $E$ , 如表 3 所示。

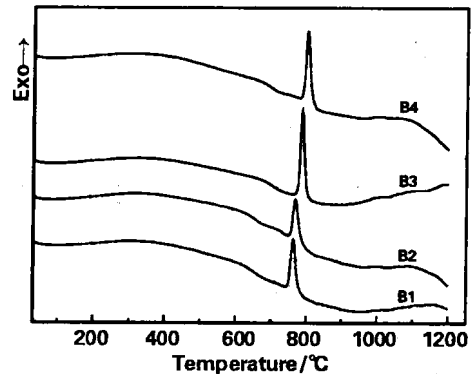


图 2 各样品在  $\alpha=10^\circ\text{C}/\text{min}$  时的 DSC 曲线

Fig 2 DSC curves of the glass samples at heating rate of  $10^\circ\text{C}/\text{min}$

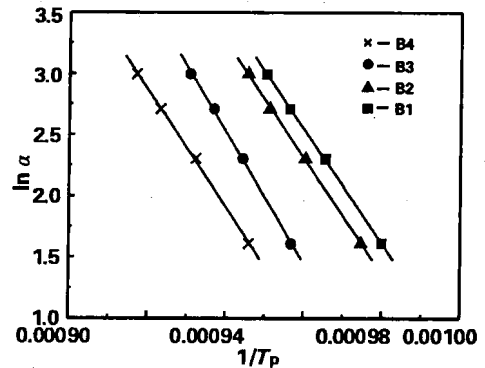


图 3  $\ln\alpha \sim 1/T_p$  图

Fig 3 Plots of  $\ln\alpha$  vs.  $1/T_p$  for the glass samples

表 3 各样品的析晶活化能  $E$  及晶化指数  $n$

Table 3 The activation energy  $E$  and avrami parameter  $n$  of samples

Sample	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$n$
B1	387.8	4.99
B2	393.0	4.87
B3	444.3	4.74
B4	399.2	5.41

从表 3 可以看出, 当 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 比减小时, 析晶活化能呈先升高后降低的变化趋势。当 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 比为 11:5 时, 析晶活化能为  $387.8\text{E}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; 当硼的含量

降低到  $B_2O_3/SiO_2$  比为 10:5 时,析晶活化能稍有升高,为  $393.0E/kJ\cdot mol^{-1}$ ;但当  $B_2O_3/SiO_2$  比降到 8:5 时,活化能则继续升高到最大值,为  $444.3E/kJ\cdot mol^{-1}$ ;当  $B_2O_3/SiO_2$  比降至 6.5:5 时,活化能又降低至  $399.2E/kJ\cdot mol^{-1}$ 。这表明各样品中 B1 应该最容易析晶, B2 和 B4 次之, B3 是最难析晶的。这与图 5XRD 测试结果相吻合。从图 5 可以看出,相同热处理条件下, B1 晶化最为彻底。

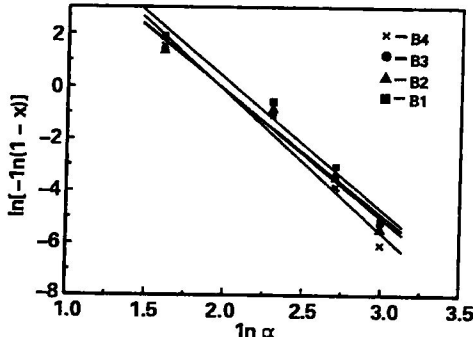


图 4  $\ln[-\ln(1-x)] \sim \ln \alpha$  图

Fig 4 Plots of  $\ln[-\ln(1-x)]$  vs.  $\ln \alpha$  for the glass samples

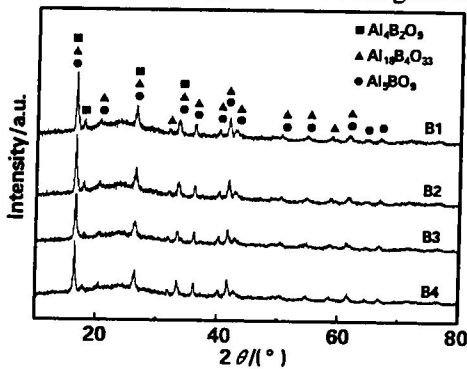


图 5 样品热处理后的 XRD 图

Fig 3 X-ray diffractograms of the glass examples after heat-treatment

选择温度  $T_x$ , 根据 DSC 曲线计算出不同升温速率下的析晶体积分数  $x$ , 并作  $\ln[-\ln(1-x)] \sim \ln \alpha$  图, 如图 4, 并对各直线进行拟合, 求得各样品的晶化指数  $n$ , 见表 4。从表 4 可以看出,  $m=n-1 > 3$ , 各样品均可视为体积析晶, 图 6 是 B1 经热处理后的 SEM 图。

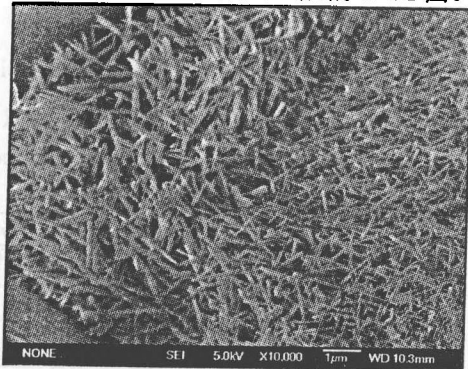


图 6 B1 样品热处理后的 SEM 图

Fig 6 Micrographs of B1 glass example after heat-treatment  
从图 6 中可看出 B1 样品中析出了针柱状晶体。随着

$B_2O_3/SiO_2$  比值的减小,  $n$  值是先减小后增大, 当  $B_2O_3/SiO_2$  比为 8:5 时  $n$  最小, 为 4.74, 而  $B_2O_3/SiO_2$  比进一步减小时,  $n$  值却增大到 5.41,  $n$  值的变化趋势与活化能  $E$  的变化趋势相似。

### 3.3 K 值法

由式(7)以  $\ln(T_p^2/\alpha)$  对  $1/T_p$  绘图可求得  $E$  和  $\nu$ , 图 7 为玻璃的  $\ln(T_p^2/\alpha)$  对  $1/T_p$  计算机拟合图, 表 4 是  $\alpha=10^\circ C/min$  时, 根据拟合结果求得玻璃析晶活化能  $E$  和  $\nu$ , 再由式(8)求得动力学析晶参数  $k(T_p)$ 。

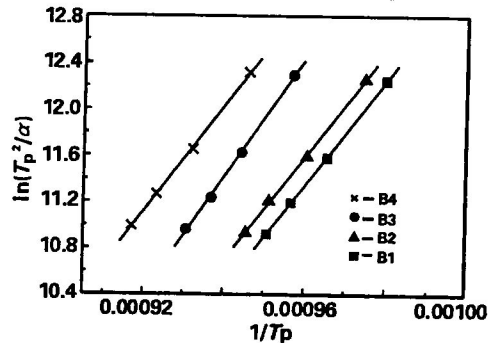


图 7  $\ln(T_p^2/\alpha) \sim 1/T_p$  图

Fig 7 Plots of  $\ln(T_p^2/\alpha)$  vs.  $1/T_p$  for the glass samples

表 4 升温速率  $\alpha=10^\circ C/min$  时各样品的动力学参数  
Table 4 The values of kinetic crystallization parameter at the heating rate  $\alpha=10^\circ C/min$

Sample	$E(kJ\cdot mol^{-1})$	$\nu(\min^{-1})$	$K(T_p)$
B1	375.4	$3.5 \times 10^{18}$	0.22
B2	375.8	$2.8 \times 10^{18}$	0.41
B3	426.7	$4.7 \times 10^{20}$	0.45
B4	381.4	$1.4 \times 10^{18}$	0.39

从表 3 和表 4 可知, 用 Owaza 法和 K 值法求得的析晶活化能基本一致, 变化趋势也相同, 从表 4 同时也可看出  $K(T_p)$  的变化趋势与  $E$  相同。胡丽丽等<sup>[17]</sup>提出用析晶峰温度  $T_p$  时的动力学析晶参数  $k(T_p)$  来判断玻璃的热稳定性:  $k(T_p)$  越小, 玻璃越稳定,  $k(T_p)$  值越大, 玻璃越容易析晶。以  $k(T_p)$  作为判据, 从表 4 可知 B3 样品最容易析晶, 其次是 B2 和 B4, B1 样品最难析晶。对于析晶活化能的作用有两种相反的看法<sup>[12]</sup>, 一般认为析晶活化能是玻璃中质点调整为晶体时所克服的势垒, 析晶活化能越大, 玻璃越稳定; 而 M. Poulain<sup>[18]</sup> 认为析晶活化能  $E$  与某些温度下的剪切粘度相同, 析晶活化能越小的玻璃越稳定。但从公式(7)和(8)可以发现, 玻璃的析晶活化能越小, 则反应速率常数  $k(T_p)$  越大, 在  $T_p$  温度时的析晶分数越大, 表明玻璃越易析晶; 而频率因子  $\nu$  的作用正好与析晶活化能相反。玻璃转变为晶体包含热力学条件和动力学条件两方面因素。从热力学角度来看, 玻璃具有较大的内能, 因此, 它总是有降低内能向晶态转变的趋势。通常玻璃是不稳定或亚稳的, 在一定的热处理条件下可转变为多晶体, 且同组成的晶体与玻璃的内能差别愈大则玻璃愈容易析晶。从热力学角度来看, 玻璃转变为晶体实质上是自发过程, 所提供的只

是动力学条件,即克服分子或原子移动时的阻力,这种阻力主要在于玻璃的剪切粘度。在温度确定的情况下,粘度主要与玻璃的结构紧密相关。从4个试样来看,随着  $B_2O_3/SiO_2$  比的降低,玻璃的粘度降低,B1样品粘度最大,其余3个样品粘度均相对较小,故B1所需克服的阻力最大,最难析晶,而其它样品粘度相对较小,更容易析晶。因此析晶活化能越小的玻璃越稳定,析晶活化能愈大的玻璃愈容易析晶。另外杨秋红<sup>[19]</sup>认为  $\nu$  是玻璃内部结构的反映,它对玻璃的稳定性起主要作用,一般说来,较稳定的玻璃  $\nu$  较小,而很易析晶的玻璃  $\nu$  较大。依据此观点,从表4中可知,B3样品  $\nu$  最大,其活化能也是最大,B1、B2、B4样品  $\nu$  较小,其析晶活化能相对较小,这与上述结论一致。

#### 4 结 论

在所研究的组成范围和实验条件下,随着  $B_2O_3/SiO_2$  比的降低,样品的析晶峰温度逐渐升高。采用 Owaza 法和  $K$  值法计算的析晶活化能基本一致,变化趋势也相同。随着  $B_2O_3/SiO_2$  比的降低,析晶活化能呈先升高后降低的变化趋势,当  $B_2O_3/SiO_2$  比为 11:5 时,析晶活化能为  $375.4\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;析晶晶化指数  $n$  也是先减小后增大,最大值为 5.41,晶化指数换算成晶体生长维数  $m$  均大于 3,这表明该系统玻璃可以整体析晶。 $k(T_p)$  的变化趋势与  $E$  相同,以  $k(T_p)$  作为判据,当  $B_2O_3/SiO_2$  比为 8:5 时, $k(T_p)$  值最大为 0.45,容易析晶,当  $B_2O_3/SiO_2$  比为 11:5 时, $k(T_p)$  值最小为 0.22,难析晶。

#### 参考文献:

- [1] Zheng Guopei. [J]. Non-Cryst Solids, 1982, 52: 455-460.
- [2] BoronPlus® (Solid Diffusion Sorces) Product Bulletin
- [3] Li H, et al. [J]. Non-Cryst Solids, 2000, 278: 35-57.
- [4] LIU Xiaoming, et al. [J]. Non-Cryst Solids, 1986, 80: 564-570.
- [5] 赵运才,肖汉宁,何芳魁. [J]. 中国陶瓷, 2001, 37(3): 40-43.
- [6] Sung-Bum Sohn, et al. [J]. Non-Cryst Solids, 2002, 297: 103-112.
- [7] 郑锐. [J]. 无机材料学报, 2004, 19(1): 37-42.
- [8] Kokubu, et al. Low expansion glass[P]. United States Patent: 635268, 1987-02-3.
- [9] Levin E M, et al. Phase Diagrams for Ceramics[M]. Columbus: The American Ceramic Society, 1973: 102-135.
- [10] 王培铭,许乾慰,等. 材料研究方法[M]. 北京: 科学出版社, 2005.
- [11] Reynos V C S, et al. [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2003, 64: 27-30.
- [12] 陈文娟. [J]. 河南建材, 2003, 3: 39-42.
- [13] Yinnon H, et al. [J]. Non-Cryst Solids, 1983, 54: 253-275.
- [14] Yin Cheng, et al. [J]. Ceramics International, 2006, 33: 1341-1347.
- [15] Yin Cheng, et al. [J]. Thermochemica Acta, 2006, 444: 173-178.
- [16] Ozawa T. [J]. Thermal Anal, 1970, (2): 301-305.
- [17] 胡丽丽,姜中宏. [J]. 硅酸盐学报, 1990, 18(4): 315-321.
- [18] Poulain M. [J]. Non-Cryst Solids, 1992, 140(1): 1-9.
- [19] 杨秋红,姜中宏. [J]. 硅酸盐学报, 1994, 22(5): 419-426.

## Crystallization dynamics of $B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ glass-ceramics

XIAO Han-ning<sup>1,2</sup>, SUN Tao<sup>1</sup>, CHENG Yin<sup>2</sup>, HONG Xiu-cheng<sup>2</sup>

(1.College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;

2.College of Materials Science and Engineering, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410076, China)

**Abstract:** The kinetic parameters of  $B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$  glass-ceramics were calculated by differential scanning calorimetry, and the crystallization kinetic of this glass-ceramic system was investigated. The results indicate that the crystallization activation energy( $E$ ) increase at first and then decrease with reducing of the ratio of  $B_2O_3/SiO_2$ . The crystallization activation energy( $E$ ) reach the minimum when the ratio of  $B_2O_3/SiO_2$  is 11:5,  $E_{\min}=375.4\text{kJ/mol}$ . The crystalline index ( $n$ ) are all more than 4 and indicate that for this glass-ceramic system the crystallization process is bulk crystallization.

**Key words:**  $B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$  glass-ceramics; crystallization kinetics; thermal analysis

## 侧链含芘丁酸酯结构单元的聚氧硅烷合成与氧猝灭特性\*

晏 华<sup>1</sup>, 王雪梅<sup>1</sup>, 余荣升<sup>1</sup>, 侯文斌<sup>1</sup>, 范 毅<sup>2</sup>, 张 斌<sup>1</sup>, 陈淑莲<sup>1</sup>

(1.中国人民解放军后勤工程学院 军事油料应用与管理工程系, 重庆 400016;

2.重庆南岸区环保局, 重庆 400060)

**摘要:** 采用氢化硅烷化反应, 合成了侧链含芘丁酸酯结构单元的聚氧硅烷荧光高分子。用 FTIR 和 <sup>1</sup>HNMR 表征了它们的分子结构, 采用荧光分光光度计测定了它们在溶液中的激发光谱、发射光谱和氧猝灭系数。结果表明, 在聚氧硅烷侧链上引入长链烷烃芘衍生物后, 由于侧基上芘环的相互作用, 在高波长的受激态发射区 (Excimer Emission) 具有强的发射峰, 而低波长的分子态发射区 (Monomer Emission) 的强度较弱。聚氧硅烷荧光高分子对氧气敏感, 具有较高的氧猝灭系数, 在 ME 区和 EE 区的氧猝灭系数分别为 59% 和 54%。随着溶液浓度的降低, 在 ME 区的强度增加, 氧猝灭系数增大, 而在 EE 区的强度减弱, 氧猝灭系数增加不大。

**关键词:** 芘衍生物; 氧猝灭; 荧光高分子; 压敏涂料; 聚氧硅烷

中图分类号: TP212; TB381 文献标识码: A

文章编号: 1001-9731(2007)增刊-3704-04

## 1 引言

基于氧猝灭原理的压敏涂料测压技术为飞行器空气动力学实验研究提供了一个革命性的技术。与传统测压技术相比, 可获得大范围连续的压力数据, 克服预埋传感器对飞行表面的影响, 节省了成本和时间。由于荧光寿命长、温衰小、量子产率和氧猝灭系数高, 芘和芘类衍生物作为氧传感器广泛地应用于压敏涂料测压技术<sup>[1-12]</sup>。由于蒸发和升华导致压敏涂料中芘和芘类衍生物的损失, 基于这类荧光分子的压敏涂料的热稳定性和储存稳定性差<sup>[6-9]</sup>。

Basu 等对各类标准芘衍生物的氧猝灭特性和它们在树脂中降解机理进行了系统的研究<sup>[6]</sup>, 提出了通过降低芘衍生物的扩散系数来提高基于芘类衍生物压敏涂料的稳定性设想。他们合成了一种新的含长链烷基的芘类衍生物, 基于这类芘衍生物的压敏涂料的储存稳定性有所提高, 但其热稳定性仍然存在问题, 在 60℃ 和 1.01×10<sup>4</sup>Pa 的条件下其荧光强度下降了 15%<sup>[9]</sup>。此外, 目前所有的压敏涂料都是用溶剂共混法将荧光分子分散在有机硅聚合物中来制备。该体系属于热力学不稳定系统, 容易发生相分离, 造成荧光物质在基质中分布不均匀。所以通过小分子的改性, 不能从根本上解决压敏涂料稳定性问题。

采用含端基双键的长链烷基芘类衍生物与含硅氢

键的聚氧硅烷的氢化硅烷化反应, 合成了侧链含芘环的聚氧硅烷高分子。用 FTIR 和 <sup>1</sup>HNMR 表征了分子结构, 采用荧光分光光度计测定了在溶液中的激发光谱、发射光谱和氧猝灭系数, 考察荧光分子高分子化前后对激发波长、发射波长和氧猝灭系数的变化。

## 2 实验

## 2.1 原料和试剂

葵烯-1-醇 (分析纯, 东京化成工业株式会社), 芘丁酸 (PBA, 分析纯, Fluka 公司), 聚甲基氢硅氧烷 (PMHS, 平均分子量 2200~5700, Aldrich 公司), 氯铂酸 (上海试剂一厂, 分析纯)。正己烷、环己烷、甲苯、乙酸乙酯、对甲苯磺酸、柱层析硅胶均为分析纯。

## 2.2 仪器表征

采用 AV-300 型超导核磁共振仪 (BRUKER 公司) 测定化合物的 <sup>1</sup>HNMR, CDCl<sub>3</sub> 为溶剂, 用 PX 型傅立叶变换红外分光光度计 (PE 公司) 测定它们的红外光谱图, 固体样品采用 KBr 压片, 液体样品采用 KBr 涂片。

## 2.3 合成方法

合成路线如图 1 所示。

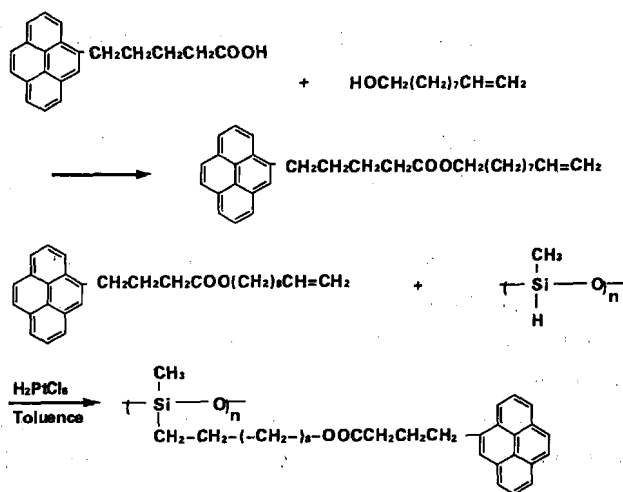


图 1 葵烯酯芘丁酸酯 (DCPB) 与 DCPB 湿硅烷基和聚甲基氢硅氧烷的合成路线

Fig1 The synthesis of 1-decenyl-4-(1-pyrenyl) butanoate (DCPB) and hydrosilylation of DCPB and polymethylhydrogensiloxan

\* 基金项目: 后勤工程学院学术创新基金资助项目 (YZ05-43501)

收到稿件日期: 2007-04-16

通讯作者: 晏 华

作者简介: 晏 华 (1963-), 男, 四川成都人, 教授, 博士, 主要从事功能高分子材料和功能涂料研究。



茚丁酸葵烯酯的合成采用茚丁酸与脂肪烯醇直接酯化, 以对甲苯磺酸为催化剂, 甲苯为溶剂。为了使茚丁酸酯化完全, 采用脂肪烯醇过量<sup>[9]</sup>。侧链含茚环的聚氧硅烷高分子的合成采用聚甲基氢硅氧烷中硅氢基与茚丁酸葵烯酯中端基双键的氢化硅烷化反应, 以氯铂酸为催化剂, 甲苯为溶剂<sup>[14]</sup>。

### 2.3.1 茚丁酸葵烯酯的合成

1.15g (0.4mmol) 茚丁酸与 1.25g (0.8mmol) 正葵烯-1-醇溶解于 50ml 的甲苯中, 置于 250ml 的三口瓶, 加入少量对甲苯磺酸, 装置上配以回流分水。上述溶液在回流温度、氮气保护和磁力搅拌条件下反应, 采用薄层色谱法观察反应程度, 反应时间一般为 6h。反应结束后, 溶液冷却到室温, 过滤并减压浓缩。浓缩液用柱层层析硅胶进行纯化。以正己烷和乙酸乙酯 (2:1) 混合液为淋洗液。经减压浓缩和真空干燥得茚丁酸十六酯, 为浅黄色固体。茚丁酸葵烯酯 (DCPB), 产率 82%, <sup>1</sup>HNMR(CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm), 8.30~7.82(9H in pyrene), 4.07(COOCH<sub>2</sub>), 3.37(pyrene=CH<sub>2</sub>), 2.18(pyrene=CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>), 2.44(CH<sub>2</sub>=COO), 1.60(COO=CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>), 1.27(CH<sub>2</sub>=(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>), 2.02 (CH<sub>2</sub>=CH=CH<sub>2</sub>), 5.80(CH=CH<sub>2</sub>), 4.90~5.00(CH=CH<sub>2</sub>)。IR, 1730.02cm<sup>-1</sup>、1180.02cm<sup>-1</sup> (C=O 吸收峰), 在 3340cm<sup>-1</sup> 无 OH 吸收峰。

### 2.3.2 侧链含茚环的聚氧硅烷高分子的合成

0.13g (2.00mmol, 以 Si-H 计) 聚甲基氢硅氧烷与 0.94g (2.19mmol) 茚丁酸葵烯酯溶解于 50ml 的甲苯中, 置于 250ml 的三口瓶, 溶液在回流温度、氮气保护和磁力搅拌条件下反应 1h, 加入 2mg 氯铂酸。在上述条件下, 继续反应约 60h。通过检测产物中 Si-H 的 <sup>1</sup>HNMR 中 4.72×10<sup>-6</sup> 和 IR 中 2167cm<sup>-1</sup> 消失, 来控制反应时间。反应液中加入 1.0g 活性炭, 过滤。滤液中加入大量的沉淀剂甲醇, 以除去未反应的单体。产物为黄色粘性液体。产率为 80%, <sup>1</sup>HNMR(CDCl<sub>3</sub>, δ in ppm), 8.32~7.74(9H in pyrene), 4.08(COOCH<sub>2</sub>), 3.40(pyrene=CH<sub>2</sub>), 2.20(pyrene=CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>), 2.43(CH<sub>2</sub>COO), 1.52 (COO=CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>), 1.20((CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>), 0.50 (=Si(CH<sub>2</sub>)=O), 0.06(=Si(CH<sub>3</sub>)=O)。IR, (CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub> 2926cm<sup>-1</sup>、C=O 1735cm<sup>-1</sup>。

### 2.4 荧光分子在溶液中的氧猝灭

采用日立 F-2500 荧光分光光度计测定上述荧光分子在溶液中的荧光光谱。配制茚类衍生物的甲苯溶液, 测定溶液的激发光谱和发射光谱。在石英皿中通入纯氮 5min, 立即测量溶液的发射光谱, 以通入氮气前后的发射光谱中峰高的变化, 用公式  $(I_{N_2} - I_{air}) \times 100 / I_{N_2}$  计算茚类衍生物的氧猝灭系数。

## 3 结果与讨论

### 3.1 单体的荧光特性

图 2 是茚、茚丁酸和茚丁酸葵烯酯的甲苯溶液的激发光谱。其中溶液的浓度为 2mmol/L, 采用的发射波长

为 400nm。茚丁酸葵烯酯甲苯溶液的激发光谱与茚和茚丁酸的激发光谱十分相似, 但峰的位置和强度发生变化。与茚相比, 茚丁酸葵烯酯的最大激发波长向长波方向移动了 10nm, 与茚丁酸相比较, 则向短波方向移动了 2.5nm。按茚丁酸葵烯酯、茚丁酸和茚的顺序, 它们的荧光强度依次降低。

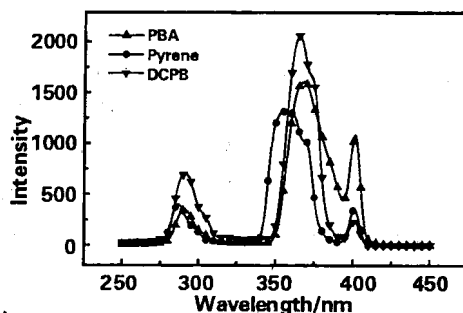


图 2 茚、茚丁酸 (PBA) 和茚丁酸葵烯酯 (DCPB) 甲苯溶液的激发光谱

Fig 2 Excite spectra of pyrene, PBA and DCPB in toluent

茚环上取代基的类型对茚衍生物的荧光特性影响很大。如果羧基与茚环直接相连, 由于羧基的吸电子效应, 使茚环的电子云密度降低, 则激发峰变宽, 出现峰与峰的重叠, 分辨率降低。如果茚环与羧基通过与多个亚甲基相连, 则发射峰变窄, 分辨率增加。茚丁酸酯化后的产物茚丁酸葵烯酯比茚丁酸表现出更高的分辨率, 这可能是由于羧基转变为酯基, 以及长链烷烃的引入, 使取代基的吸电子能力进一步下降的结果<sup>[13,15]</sup>。

图 3(a) 是茚、茚丁酸和茚丁酸葵烯酯甲苯溶液的发射光谱。

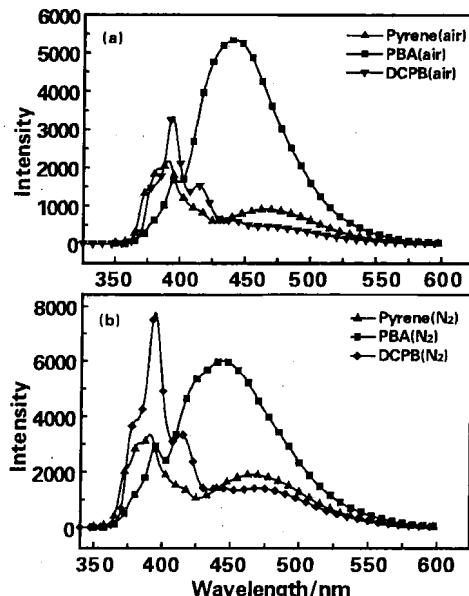


图 3 茚、茚丁酸 (PBA) 和茚丁酸葵烯酯 (DCPB) 脱气前(a)、脱气后(b)甲苯溶液的发射光谱

Fig 3 Fluorescence emission spectra of pyrene, PBA and DCPB(a)before deaeration, (b)after deaeration in toluene

其中激发波长为 364.5nm, 溶液浓度为 2mmol/L。

与茚相比, 茚丁酸葵烯酯的分子态发射 (Monomer Emission) 的强度和波长都增大, 最大发射波长向长波

方向移动了 3nm, 而受激态发射 (Excimer Emission) 的强度明显减弱。与芘丁酸相比, 这种现象更为明显。

芘丁酸由于存在吸电子的羧基, 电子效应导致芘环上的电子云密度降低, 其荧光强度降低, 发射波长向长波方向移动。它在 450nm 出现的强的发射峰是由于羧基氢键相互作用形成二聚体的受激态发射 (Excimer Emission)。芘丁酸酯化后, 不能形成分子间氢键, 而且长链烷烃的空间位阻效应, 使芘丁酸葵烯酯难以在该浓度下形成二聚体, 所以在该区域的发射强度大幅度降低。

氧猝灭系数为某一波长荧光分子溶液在有氧和去氧下荧光强度的比值, 它反映了荧光分子对氧的敏感程度。由于荧光分子结构的差异, 最大发射峰出现的区域不同, 而且对应的氧猝灭系数也不同。对于含吸电基团的芘类衍生物, 其最高发射峰出现在 450nm 左右的受激态激发区, 且其氧猝灭系数低。而含供电子基团的芘类衍生物, 其最高发射峰出现在 400nm 左右的分子态激发区, 而且其氧猝灭系数高。而不含取代基的芘在分子激发区和受激激发区都有较高的发射峰和氧猝灭系数。图 2(b) 是芘、芘丁酸和芘丁酸葵烯酯甲苯溶液充氮气后的发射光谱, 以荧光强度的变化为氧猝灭系数。在 391nm, 芘、芘丁酸和芘丁酸葵烯酯的氧猝灭系数分别为 43%、42% 和 66%, 在 476nm, 其氧猝灭系数分别为 62%、23% 和 78%。

### 3.2 高分子的荧光特性

图 4 (a) 是单体芘丁酸葵烯酯和它与聚甲基氢硅氧烷氢化硅烷化反应制备的荧光高分子的激发光谱。其中 EM 为 400nm, 高分子溶液浓度为 0.165g/10ml, 单体溶液浓度为 2mmol/L。芘丁酸葵烯酯与其高分子化产物的激发光谱差别很大。芘丁酸葵烯酯中 292nm 和 365nm 处激发峰, 在 高分子化后消失, 仅剩 401nm, 并出现一个肩峰 387nm。这种高分子化后荧光发射光谱的变化,

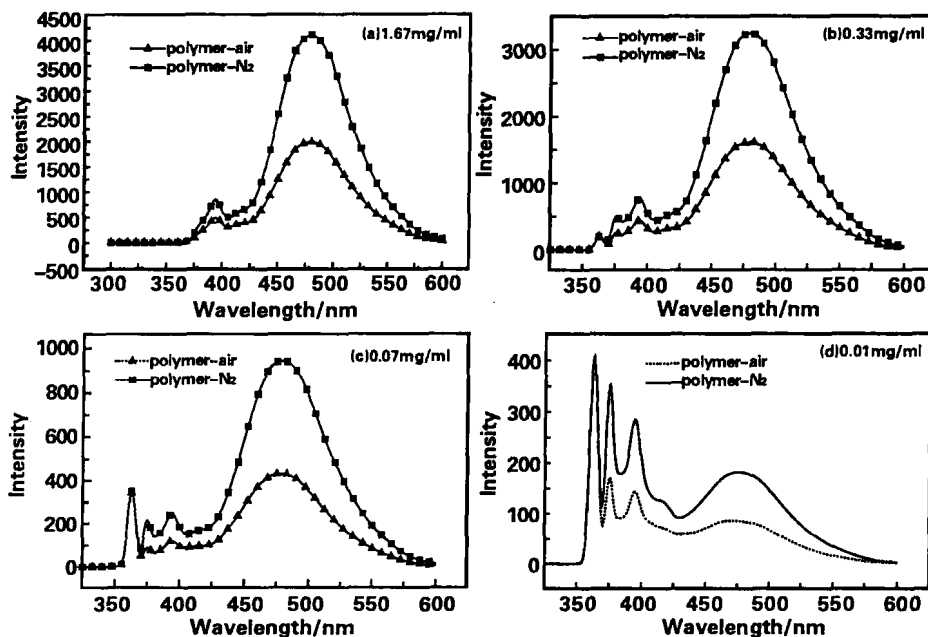


图 5 不同浓度的侧链含芘环的聚氧硅烷荧光高分子甲苯溶液的发射光谱

Fig 5 Fluorescence emission spectra of a solution of side-chain polysiloxan with pyrene moieties at different concentration

可能是由于聚硅氧烷主链上芘环发生分子内能量转移和形成激发态二聚体的结果。

图 4 (b) 是单体芘丁酸葵烯酯和它与聚甲基氢硅氧烷氢化硅烷化反应制备的荧光高分子的发射光谱。从图中看出, 高分子化后其荧光光谱曲线发生变化。对单体芘丁酸葵烯酯, 其最大发射峰出现在分子态发射的 394nm, 在受激态发射的强度很低。而高分子化后, 在 394nm 的分子态发射强度降低, 而受激态发射的 479.5nm 峰的强度增大。

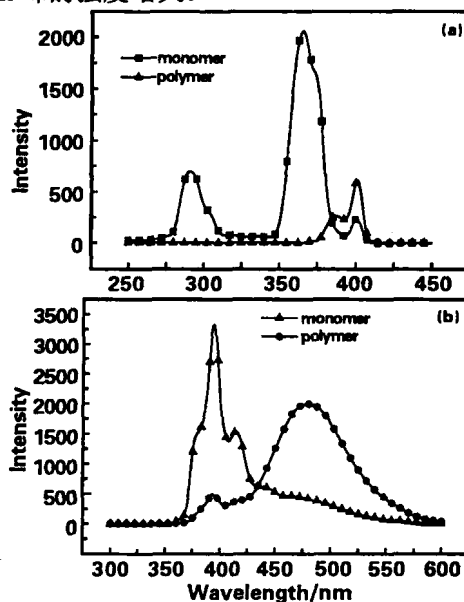


图 4 芘丁酸葵烯酯 (DCPB) 和聚甲基氢硅氧烷氢化硅烷化反应制备的荧光高分子甲苯溶液的激发光谱(a)和发射光谱(b)

Fig 4 Fluorescence excite spectra (a) and emission spectra (b) of DCPB and the fluorescence polysiloxan in toluene

图 5 是不同浓度的荧光聚氧硅烷高分子甲苯溶液在有氧和去氧条件下的荧光发射光谱。

随着溶液浓度的降低, 荧光发射强度下降, 而且荧光发射光谱图的形状也发生改变。浓度较高时, 最大发射峰出现在受激态发射区的 479nm, 在分子态发射区

表 1 是侧链含芘环的聚氧硅烷荧光高分子在不同浓度下的氧猝灭系数。随着高分子溶液浓度的降低, 在分子态发射区各波长对应的氧猝灭系数增大, 而在受激态发射区各波长对应的氧猝灭系数增加不大。

表 1 侧链含芘环的聚氧硅烷荧光高分子在不同浓度下的氧猝灭系数

Table 1 The oxygen quenching performance of side-chain polysiloxan with pyrene moieties at different concentration

	1.67mg/ml (%)	0.33 mg/ml (%)	0.07 mg/ml (%)	0.01 mg/ml (%)
375.5nm		49	59	52
394.0nm	43	43	51	50
479.5nm	51	50	54	53

#### 4 结 论

对于激发光谱, 单体芘丁酸葵烯酯比芘丁酸表现出更高的分辨率, 这可能是由于羧基转变为酯基, 以及长链烷烃的引入, 使取代基的吸电子能力进一步下降的结果。与芘相比, 芘丁酸葵烯酯的分子态发射 (Monomer Emission) 的强度和波长都增大, 最大发射波长向长波方向移动了 3nm, 而受激态发射 (Excimer Emission) 的强度明显减弱。

在聚氧硅烷侧链上引入长链烷烃芘衍生物后, 由于侧基上芘环的相互作用, 在高波长的受激态发射区 (Excimer Emission) 具有强的发射峰, 而低波长的分子态发射区 (Monomer Emission) 的强度较弱。聚氧硅烷荧光高分子对氧气敏感, 具有较高的氧猝灭系数, 在 ME 区和 EE 区的氧猝灭系数分别为 59% 和 54%。随着

394nm 的发射峰较低。当浓度稀释到 0.01mg/ml, 荧光高分子在分子态发射区发射峰的强度超过在受激态发射区的强度。

溶液浓度的降低, 在 ME 区的强度增加, 氧猝灭系数增大, 而在 EE 区的强度减弱, 氧猝灭系数增加不大。

#### 参考文献:

- [1] Klein C. [J]. Science Technology, 2000, 4, 103-109.
- [2] Zelelow B, Khalil G E, Phelan G, et al. [J]. Sensors & actuators B, 2003, 96, 304-314.
- [3] Coyle L M, Gouterman M. [J]. Sensors & actuators B, 1999, 61, 92-99.
- [4] Khali G E I, Costin C, Crafton J, et al. [J]. Sensors & Actuators B, 2004, 97, 13-21.
- [5] Alaruri S, Bonsett T, Smith D, et al. [J]. Optic & Lasers in Engineering, 2001, 36, 277-287.
- [6] Basu B J, Anadan C, Rajam K S. [J]. Sensors & Actuators B, 2003, 94, 257-266.
- [7] Basu B J, Rajam K S. [J]. Sensors & Actuators B, 2004, 99, 459-467.
- [8] Anadan C, Basu B J, Rajam K S. [J]. European Polymer Journal, 2004, 40, 335-342.
- [9] Basu B J, Thirumurugan A, Anadan C, et al. [J]. Sensors & Actuators B, 2005, 104, 15-22.
- [10] 蒋峰芝, 许 认, 王夺元, 等. [J]. 功能材料, 2000, 31(1): 72-76.
- [11] 蒋峰芝, 许 认, 王夺元, 等. [J]. 感光科学与光化学, 1999, 17 (4) : 309-315.
- [12] 肖亚克, 马洪志. [J]. 传感器技术, 2003, 22 (4) , 29-32.
- [13] Buciova L, Hrdlovic P. [J]. J of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2001, 143:59-68.
- [14] Yan H, Chan W L, Szeto Y S. [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 91: 2523-2528.
- [15] Xu Jin-gou, Wang Zun-ben. 荧光分析法第三版 [M]. 北京: 科学出版社, 2006. 22-31.

## Synthesis and oxygen quenching of side-chain polysiloxane containing pyrene moieties

YAN hua<sup>1</sup>, WANG Xue-mei<sup>1</sup>, YU Rong-sheng<sup>1</sup>, HOU Wen-bin<sup>1</sup>, FAN Yi<sup>2</sup>, ZHANG Bin<sup>1</sup>, CHEN Shu-lian<sup>1</sup>

(1.Department of Petrochemistry, Logistic Engineering University, Chongqing 400016, China;

2.Environmental Protection Agency of Nan'an, Chongqing 400060, China)

**Abstract:** A novel side-chain polysiloxane containing pyrene at terminal and aliphatic spacer was synthesized by the hydrosilylation of polymethylhydrogensiloxane (PMHS) and 1-deceny-4-(1-pyrene)butanoate (DCPB), and its structure was confirmed by FTIR and <sup>1</sup>H NMR. The photophysical properties of the monomer and polymer in toluene were studied. The emission spectral of the polysiloxane exhibited excimer emission (EE) and the emission was effectively quenched by oxygen. With the increasing of concentration, the Monomer Emission (ME) of polysiloxane were observed in fluorescence emission spectra. The oxygen quenching sensivity of fluorescence polysiloxane is as high as 59% at ME and 54% at EE.

**Key words:** prene derivative; fluorescence quenching; luminophor; pressure sensitive pain; polysiloxane

## 二维声子晶体异质结声波导特性研究\*

赵言诚, 苑立波

(哈尔滨工程大学 理学院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

**摘要:** 以二维铝圆柱/空气正方格子声子晶体为研究对象, 通过用两列正方散射柱替换原型散射柱构造了异质结, 采用平面波法结合超元胞的方法研究了该异质结的声波导特性。结果表明, 当  $f=0.7$ 、 $f_d=0.5$ , 旋转散射柱时, 缺陷带出现在  $-45^\circ < \theta < 45^\circ$  范围内, 数量、位置随旋转角变化, 且缺陷带的分布关于(01)方向对称; 对于给定的  $f=0.7$ , 只要方形散射柱对角线在(10)方向的投影小于  $2.118R$  时, 带隙中就有缺陷带出现, 带隙中缺陷带的数量随  $f_d$  的增加而减少; 当  $f_d$  很小时, 缺陷柱的方位、横加面形状对声波导没有影响。

**关键词:** 声子晶体; 异质结; 带隙; 缺陷带; 声波导

**中图分类号:** Q735; TB383

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1001-9731(2007)增刊-3708-04

## 1 引言

在过去 10 年, 光子晶体作为一种能够产生光波带隙的材料, 因其理论上的重要性和潜在的工程应用价值而引起人们广泛的兴趣<sup>[1-6]</sup>。最近, 声波和弹性波在周期复合材料——声子晶体中传播所产生的带隙结构也引起人们的普遍关注, 声子晶体绝对带隙的存在理论和实验上都已被很好的证明<sup>[7-12]</sup>。人们通过材料弹性常数的特定分布和设计, 对所制造出的人工晶体即一维、二维和三维声子晶体进行了大量研究, 并在声波频段逐步实现了可以禁止某一频段的声波传播, 又可以使得某频段的声波沿着特定方向传播, 或者使声波局域在特定区域<sup>[13-16]</sup>。同时人们也对利用声子晶体缺陷结构控制声的传播产生了浓厚的兴趣<sup>[17-23]</sup>, 通过在二维声子晶体中引入某种缺陷, 可以使处于禁带频率范围内的声波被限制在缺陷处或沿缺陷进行传播。综上所述, 究其原因主要是为了更好的了解声波和弹性波在不同材料中的局域性和波导性, 这不仅取决于它们诸如声滤波器和传感器等可能的工程应用, 同时还取决于它丰富的物理内涵。但在利用线缺陷人为控制声波导的大量研究工作中, 焦点主要集中在将一系列或几列散射柱移去。

以二维正方格子、圆形散射柱声子晶体为研究对象, 通过用两列正方形散射柱代替原晶体中两列散射柱, 构造出了异质结。由于在异质结附近散射柱与理想状况产生了差异, 有可能产生缺陷态, 同时, 通过对异质缺陷的参数调整和改变来实现对声波导缺陷态的控制。为此研究了异质缺陷的旋转、填充系数的改变对带隙中缺陷带的影响。

结果表明: 在异质结缺陷填充系数给定的情况下, 旋转散射柱, 带隙中缺陷带的数量和位置都随旋转角发生变化; 在异质缺陷两侧格子填充系数给定的情况下 ( $f=0.7$ ), 只要方形散射柱对角线在(10)方向的投影小于  $2.118R$ , 对于散射柱的任何方位带隙中都有缺陷带的出现, 且带隙中缺陷带的数量随异质线缺陷填充系数的增加而减少; 当异质结缺陷填充系数很小时, 异质结缺陷散射柱的旋转、横截面形状对声波导没有任何影响。

## 2 异质结模型

对于无限多平行无限长固体柱放入气体基体中所组成的二维周期结构, 声波波动方程可写成如下形式:

$$\left(\frac{1}{C_{11}(r)}\right)\frac{\partial^2\Phi}{\partial r^2} = \nabla \cdot \left(\left(\frac{1}{\rho(r)}\right)\nabla\Phi\right) \quad (1)$$

式中:  $\Phi(r, t)$ ,  $\rho(r)$  和  $C_{11}(r)$  分别为标量势函数、各组材料密度和弹性常数。

异质结的横截面图如图 1 所示。异质结缺陷沿着(01)方向, 其中  $a$  代表晶格常数,  $f$ ,  $f_d$  分别为异质结缺陷两侧“格子”和异质结缺陷处“格子”的填充系数。 $R$  为圆散射柱半径,  $l$  为正方散射柱的边长,  $\theta$  为其旋转角。

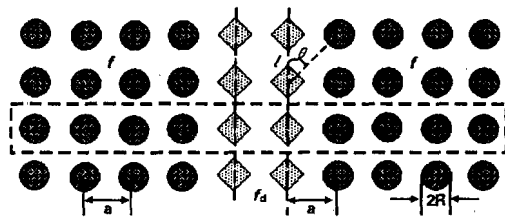


图 1 异质结横截面示意图

Fig 1 The crossing section of heterostructures

以二维铝圆柱/空气体系正方格子声子晶体为研究对象, 两材料声学常数<sup>[24]</sup>分别为  $\rho=2700(1.21)\text{ kg/m}^3$ ,  $C_{11}=6260(344)\text{ m/s}$ 。由于异质结是一种非理想周期结构, 需采用平面波法<sup>[25]</sup>结合超原胞的方法进行研究。值得注意的是超原胞要选取的足够大, 以保证相邻的超原胞间的耦合效应可以被忽略。如图 1 所示, 超原胞取为矩形, 它在异质结缺陷两边各选相同数量的“格子”。在实际计算中, 选超原胞数为 10, 第一布里渊区为一矩形。

## 3 数值计算结果及讨论

异质结缺陷两侧声子晶体的填充系数取  $f=0.7$ , 此

\* 收到稿件日期: 2007-01-09

通讯作者: 赵言诚

作者简介: 赵言诚 (1963-), 男, 山东龙口人, 教授, 硕士, 哈尔滨工程大学博士。主攻二维声子晶体特性研究。