

文章编号:1673-9469(2012)04-0093-05

## Mn<sub>3</sub>(Cu<sub>0.6</sub>Si<sub>0.15</sub>Ge<sub>0.25</sub>)N/Ag 复合材料的负热膨胀与物理性能

左晶晶<sup>1</sup>, 黄荣进<sup>2</sup>, 陈振<sup>2</sup>, 韩叶茂<sup>2</sup>, 郑立允<sup>1</sup>

(1. 河北工程大学 机电学院 河北 邯郸 056038; 2. 中科院理化技术研究所 北京 100190)

**摘要:**采用机械球磨加固相烧结法合成 Mn<sub>3</sub>(Cu<sub>0.6</sub>Si<sub>0.15</sub>Ge<sub>0.25</sub>)N/Ag 复合材料。在 77K-300K 温度范围内,分别研究了 Mn<sub>3</sub>(Cu<sub>0.6</sub>Si<sub>0.15</sub>Ge<sub>0.25</sub>)N/Ag 复合材料的热膨胀性能,电导性能和热导性能。当含 Ag 量分别为 1,5,10 和 20 wt% 时,所有样品在有效的温度区间 205K-275K 表现出负热膨胀。随着 Ag 含量的增加,有效温度区间向室温方向移动。另外,和 Mn<sub>3</sub>(Cu<sub>0.6</sub>Si<sub>0.15</sub>Ge<sub>0.25</sub>)N 材料相比,Mn<sub>3</sub>(Cu<sub>0.6</sub>Si<sub>0.15</sub>Ge<sub>0.25</sub>)N/Ag 复合材料具有更高的电导率  $1 \times 10^{-6} (\text{Ohm} \cdot \text{m})^{-1}$  和热导率 10.5W/(mK)。

**关键词:**负热膨胀;导电性;导热性

**中图分类号:**TH113.1

**文献标识码:**A

### Negative thermal expansion and transport properties of Mn<sub>3</sub>(Cu<sub>0.6</sub>Si<sub>0.15</sub>Ge<sub>0.25</sub>)N/Ag composites

Zuo Jing-jing<sup>1</sup>, Huang Rong-jin<sup>2</sup>, Chen Zhen<sup>2</sup>, Han Ye-mao<sup>2</sup>, Zheng Li-yun<sup>1</sup>

(1 School of Mechanical and Electrical Engineering, Hebei University of Engineering, 056038 Hebei Handan, China;  
2 Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, 100190 Beijing, China)

**Abstract:** Mn<sub>3</sub>(Cu<sub>0.6</sub>Si<sub>0.15</sub>Ge<sub>0.25</sub>)N/Ag composites were prepared by mechanical ball milling and solid state sintering. The thermal expansion coefficients, electrical conductivities and thermal conductivities of Mn<sub>3</sub>(Cu<sub>0.6</sub>Si<sub>0.15</sub>Ge<sub>0.25</sub>)N/Ag composites were studied in the temperature range from 77 K to 300 K. All samples with Ag amount of 1, 5, 10 and 20 wt% show negative thermal expansion (NTE) within an effective temperature range from 205 K to 275 K. It is interesting to find that the effective temperature range of NTE moves toward room temperature and becomes narrower with the increase of Ag content. Furthermore, Mn<sub>3</sub>(Cu<sub>0.6</sub>Si<sub>0.15</sub>Ge<sub>0.25</sub>)N/Ag composite exhibits a higher electrical conductivity of  $1 \times 10^6 (\text{Ohm} \cdot \text{m})^{-1}$  and thermal conductivity of 10.5 W/(mK) than that of Mn<sub>3</sub>(Cu<sub>0.6</sub>Si<sub>0.15</sub>Ge<sub>0.25</sub>)N.

**Key words:** negative thermal expansion; electrical conductivity; thermal conductivity

随着材料科学的不断发展,对材料性能的要求也越来越苛刻,最普遍的问题之一就是材料的热膨胀匹配问题。如果一个元件的精确外形及外形的细微变化对其功能至关重要,而且这种材料所应用的环境又面临较大的温度变化,那么其热膨胀性质对这种材料的性能稳定、寿命及应用范围将有着不同寻常的意义。热应力造成的机械疲劳、蠕变、形貌及微结构上的不易察觉的变化,甚

至应力断裂等将严重导致材料性能的变化甚至整个设备失效。尤其是一些高精密仪器设备,例如光学、电子学和生物医学等<sup>[1]</sup>。因此,精确控制材料的热膨胀系数,对在较宽温度区间工作的先进功能仪器设备来说是当前迫切的要求。负热膨胀(NTE)材料,即体积随着温度的升高而缩小,可掺杂正膨胀材料合成整体所需热膨胀系数的复合材料<sup>[2-4]</sup>。这种特点在需要精确控制热膨胀的技术

收稿日期:2012-06-25

基金项目:国家自然科学基金(10904153);中国博士后科学基金(20080430583) 特约专稿

作者简介:左晶晶(1986-),女,河北邢台人,硕士研究生,从事新材料的“开发应用与基础研究。

应用上是非常有价值的。近几年,NTE 材料已经受到了相当大的关注,尤其在氧化物体系,如  $ZrW_2O_8$ <sup>[5-9]</sup> 和  $HfW_2O_8$ <sup>[10]</sup>。然而,这些 NTE 材料都是绝缘的,并且热导率相对较低,从而限制了在某些电学仪器设备方面的应用。因此,合成具备可控的热膨胀系数(CTE)和良好的电导性、热导性的材料在这一领域具有发展前景。

近来发展的具有较大的负热膨胀系数的 Ge-掺杂材料,  $Mn_3(Cu_{1-x}Ge_x)N$ <sup>[11-14]</sup>,重新燃起对反钙钛矿锰基氮化物热膨胀性能的研究兴趣。目前通过其它元素部分替代 Cu 或者 N,已经发现很多能够导电的 NTE 反钙钛矿锰基氮化物。例如,  $Mn_3(Cu_{0.53}Ge_{0.47})N$  在 267 ~ 342 K 表现出大的负热膨胀系数  $-16 \times 10^{-6} K^{-1}$ ,有效 NTE 温度区间为 75 K;  $Mn_3(Cu_{0.6}Si_{0.15}Ge_{0.25})N$  在 120 ~ 184 K 表现出大的负热膨胀,其平均负热膨胀系数为  $-16.5 \times 10^{-6} K^{-1}$ ,有效 NTE 温度区间为 66K<sup>[15,16]</sup>。然而,由于反钙钛矿锰基氮化物的电子特性,它们的电导率和热导率都很低。

为了进一步提高反钙钛矿锰基氮化物 NTE 材料的电导和热导性能,本文采用机械球磨加固相烧结法合成 CTE 可调控的  $Mn_3(Cu_{0.6}Si_{0.15}Ge_{0.25})N/Ag$  复合材料。并在 77 ~ 300 K 分别研究了复合材料的热膨胀性能、电导性能和热导性能。研究发现,  $Mn_3(Cu_{0.6}Si_{0.15}Ge_{0.25})N/Ag$  复合材料显示出更高的电导率  $1 \times 10^6 (Ohm \cdot m)^{-1}$  和热导率 10.5 W/(mK)。另外,随着 Ag 含量的增加,NTE 温区向室温方向移动,且负热膨胀温区内线热膨胀率  $\Delta L/L$  变化量减小。

## 2 实验方法

采用机械球磨加固相烧结法,在充足氮气保护氛围下分别合成含 Ag 量 1 wt%、5 wt%、10 wt% 和 20 wt% 的  $Mn_3(Cu_{0.6}Si_{0.15}Ge_{0.25})N/Ag$  复合材料。以颗粒大小约为 0.01mm 的 Cu 粉(99.99 at% 纯)、Si 粉(99.99 at% 纯)、Ge 粉(99.99 at% 纯)、Mn 粉(99.99 at% 纯)和 Ag 粉(99.99 at% 纯)为最初材料。首先,将 Mn 粉置于流通  $N_2$  的管式炉内,750 °C 烧结 24 h 合成  $Mn_2N$ 。然后将 Cu 粉、Si 粉、Ge 粉和  $Mn_2N$  混合放入玛瑙罐,充入  $N_2$  为保护气,用行星球磨机以 350rpm 球磨 12 h。之后,将混合粉末置于管式炉在氮气氛围下 850 °C 烧结 24 h,合成  $Mn_3(Cu_{0.6}Si_{0.15}Ge_{0.25})N$ 。最后,将合成的  $Mn_3(Cu_{0.6}Si_{0.15}Ge_{0.25})N$  粉末和 Ag 粉混

合,室温下 50 MPa 压成直径 12 mm 的圆柱体,放入流通氮气管式炉中 850 °C 烧灼 24 h,制备出复合材料  $Mn_3(Cu_{0.6}Si_{0.15}Ge_{0.25})N/Ag$ 。

用 X 射线粉末衍射仪对制备的样品进行物相分析。X-射线衍射仪为理学 D/max2500 多晶衍射仪。采用 Cu-K $\alpha$  线,波长为 0.154 056 nm。线热膨胀采用以已知熔融石英为参考样品的应变片法<sup>[17-19]</sup>在 77 ~ 300 K 测试。电导率采用标准四引线法在 77 ~ 300 K 测试。热导率采用稳态法在 77 ~ 300 K 测试。

## 3 结果和讨论

### 3.1 $Mn_3(Cu_{0.6}Si_{0.15}Ge_{0.25})N/Ag$ 复合材料结构

图 1 为  $Mn_3(Cu_{0.6}Si_{0.15}Ge_{0.25})N/Ag$  (含 Ag 量 1 wt%、5 wt%、10 wt% 和 20wt%) 所有样品的室温 X 射线衍射图。通过 XRD 数据库索引发现:样品的主要衍射峰为  $Mn_3CuN$  相结构(空间群,  $Pm\bar{3}m$ ) (JCPDS 卡, NO. 23 - 0220)。同时,还存在 Ag 衍射峰,并且衍射峰的强度随 Ag 含量的增加而增大。这表明,样品中有多余的 Ag 原子存在。 $Mn_3(Cu_{0.6}Si_{0.15}Ge_{0.25})N$  和 Ag 合成复合材料  $Mn_3(Cu_{0.6}Si_{0.15}Ge_{0.25})N/Ag$ 。

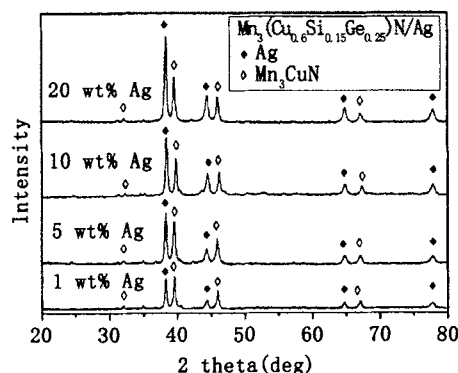


图1.  $Mn_3(Cu_{0.6}Si_{0.15}Ge_{0.25})N/Ag$  (Ag含量为1wt%, 5wt%, 10wt%和20wt%) 样品室温XRD图

Fig1 XRD patterns of  $Mn_3(Cu_{0.6}Si_{0.15}Ge_{0.25})N/Ag$  with 1wt%, 5wt%, 10wt% and 20wt% wt% Ag at room temperature

### 3.2 热膨胀性能

图 2 为  $Mn_3(Cu_{0.6}Si_{0.15}Ge_{0.25})N$  和 Ag 在 77 ~ 300 K 温区内的线热膨胀率  $\Delta L/L_{(300K)}$  与温度的关系曲线。从图中可以看出,整个温区内,Ag 的线热膨胀率与温度基本成线性关系,随温度的增加单调递增,线热膨胀系数大约为  $15 \times 10^{-6} K^{-1}$ 。而

$\text{Mn}_3(\text{Cu}_{0.6}\text{Si}_{0.15}\text{Ge}_{0.25})\text{N}$  在 200 K 以上几乎为线性,并且线热膨胀系数和 Ag 的线热膨胀系数相近,为  $14.8 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 。在 77 ~ 200 K 温区内, $\text{Mn}_3(\text{Cu}_{0.6}\text{Si}_{0.15}\text{Ge}_{0.25})\text{N}$  样品出现负热膨胀,且在较宽温区 90 ~ 190 K ( $\Delta K = 100 \text{ K}$ ) 具有大的负热膨胀现象。其中在 120 ~ 180 K 温区内平均线热膨胀系数约为是  $-16 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ,与温度有较好的线性关系。

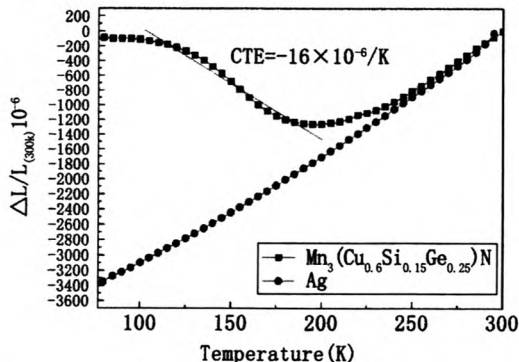


图2  $\text{Mn}_3(\text{Cu}_{0.6}\text{Si}_{0.15}\text{Ge}_{0.25})\text{N}$ 样品和Ag在77~300 K的线膨胀率 $\Delta L/L_{(300\text{K})}$ 与温度的关系

Fig2 The temperature dependence of the linear thermal expansions  $\Delta L/L_{(300\text{K})}$  for the  $\text{Mn}_3(\text{Cu}_{0.6}\text{Si}_{0.15}\text{Ge}_{0.25})\text{N}$  and Ag in the temperature region between 77 K and 300 K

图3为  $\text{Mn}_3(\text{Cu}_{0.6}\text{Si}_{0.15}\text{Ge}_{0.25})\text{N}/\text{Ag}$  (Ag含量分别为1 wt%, 5 wt%, 10 wt%和20wt%)的线热膨胀图。由图可知,在一定的温度区间,所有的样品均表现出负热膨胀现象,并且负热膨胀温区随着Ag含量的增加向常温移动。Ag含量为1 wt%, 5 wt%, 10 wt%和20wt%的  $\text{Mn}_3(\text{Cu}_{0.6}\text{Si}_{0.15}\text{Ge}_{0.25})\text{N}/\text{Ag}$  复合材料负热膨胀分别始于205K, 225K, 245K和255K。相比于  $\text{Mn}_3(\text{Cu}_{0.6}\text{Si}_{0.15}\text{Ge}_{0.25})\text{N}$ , 负热膨胀温区明显向常温移动。另外,负热膨胀温区的线热膨胀变化率递减,尤其是当Ag含量为20wt%时,线热膨胀率为  $-4.15 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 。然而,  $\text{Mn}_3(\text{Cu}_{0.6}\text{Si}_{0.15}\text{Ge}_{0.25})\text{N}/\text{Ag}$  的负热膨胀温区依次变窄。

反钙钛矿锰基氮化物是电子关联材料<sup>[20]</sup>,其热膨胀性能与材料磁有序-无序转变有关,而磁有序-无序转变温度各元素的“电子浓度”有关,“电子浓度”越小,磁有序-无序转变温度越低<sup>[21]</sup>。图3所示,所有样品的NTE温区随Ag含量的增加而向室温移动。原因可能是一些Ag原子与  $\text{Mn}_3(\text{Cu}_{0.6}\text{Si}_{0.15}\text{Ge}_{0.25})\text{N}$  反应,形成其它的反钙钛矿锰基氮化物。Ag比Cu多一个电子层,当部分Ag替代Cu时,导致了电子浓度增大,从而导

致磁转变温度向常温移动。另外,Ag在整个温度区间都显示正膨胀系数,而  $\text{Mn}_3(\text{Cu}_{0.6}\text{Si}_{0.15}\text{Ge}_{0.25})\text{N}$  在一定区间表现出负膨胀,Ag和  $\text{Mn}_3(\text{Cu}_{0.6}\text{Si}_{0.15}\text{Ge}_{0.25})\text{N}$  合成  $\text{Mn}_3(\text{Cu}_{0.6}\text{Si}_{0.15}\text{Ge}_{0.25})\text{N}/\text{Ag}$  复合材料,正负膨胀相互抵消。因此,复合材料表现出综合的热膨胀性能。随着Ag含量的增加,正膨胀量占比份大,故线热膨胀率变化量越来越小。

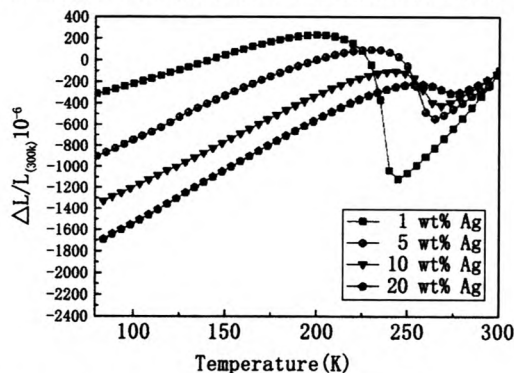


图3  $\text{Mn}_3(\text{Cu}_{0.6}\text{Si}_{0.15}\text{Ge}_{0.25})\text{N}/\text{Ag}$  (Ag含量为1, 5, 10和20wt%)在77~300 K的线膨胀率 $\Delta L/L_{(300\text{K})}$ 与温度的关系

Fig3 The linear thermal expansions  $\Delta L/L_{(300\text{K})}$  for the  $\text{Mn}_3(\text{Cu}_{0.6}\text{Si}_{0.15}\text{Ge}_{0.25})\text{N}/\text{Ag}$  with 1, 5, 10 and 20wt% Ag in the temperature region between 77 K and 300 K

### 3.3 导电性能

众所周知,绝大多数负热膨胀材料是绝缘的。然而,在实际应用中,拥有良好导电性能的NTE材料具有广泛的应用前景<sup>[22]</sup>。本文中,在77~300 K温区范围内分别测量了Ag含量为1, 5, 10和20wt%的电导率。实验结果如图4,从图中可以看出,样品的电导率为  $6 \times 10^5 \sim 1 \times 10^6 (\text{Ohm} \cdot \text{m})^{-1}$ ,表现出良好的导电性。而  $\text{Mn}_3(\text{Cu}_{0.6}\text{Si}_{0.15}\text{Ge}_{0.25})\text{N}$  的电导率为  $2.0 \times 10^5 \sim 2.4 \times 10^5 (\text{Ohm} \cdot \text{m})^{-1}$ <sup>[23]</sup>,  $\text{Mn}_3(\text{Cu}_{0.6}\text{Si}_{0.15}\text{Ge}_{0.25})\text{N}/\text{Ag}$  的导电性几乎是  $\text{Mn}_3(\text{Cu}_{0.6}\text{Si}_{0.15}\text{Ge}_{0.25})\text{N}$  的4倍。因此,Ag的掺杂是提高  $\text{Mn}_3(\text{Cu}_{0.6}\text{Si}_{0.15}\text{Ge}_{0.25})\text{N}$  电导性的有效途径。

另外,在温区77~300 K所有样品的电导率随温度单调递减,显示出金属性的导电特点。在负热膨胀温区,所有  $\text{Mn}_3(\text{Cu}_{0.6}\text{Si}_{0.15}\text{Ge}_{0.25})\text{N}/\text{Ag}$  复合材料样品导电性没有出现任何异常。说明这种复合材料的导电率和负热膨胀性能无关。由于Ag具有良好的导电性,因此,Ag的加入逐渐增加了复合材料的导电性。

### 3.4 导热性能

$\text{Mn}_3(\text{Cu}_{0.6}\text{Si}_{0.15}\text{Ge}_{0.25})\text{N}/\text{Ag}$  (Ag含量为

10wt%, 20wt%) 复合材料的热导率如图 5 所示。热导率范围为  $4.0 \sim 10.5 \text{ W/(mK)}$ , 稍高于  $\text{Mn}_3(\text{Cu}_{0.6}\text{Si}_{0.15}\text{Ge}_{0.25})\text{N}$  的热导率 ( $1.9 \sim 3.6 \text{ W/(mK)}$ )<sup>[24]</sup>。由于 Ag 含量越来越多, 使得  $\text{Mn}_3(\text{Cu}_{0.6}\text{Si}_{0.15}\text{Ge}_{0.25})\text{N/Ag}$  复合材料的导热性逐渐增加。

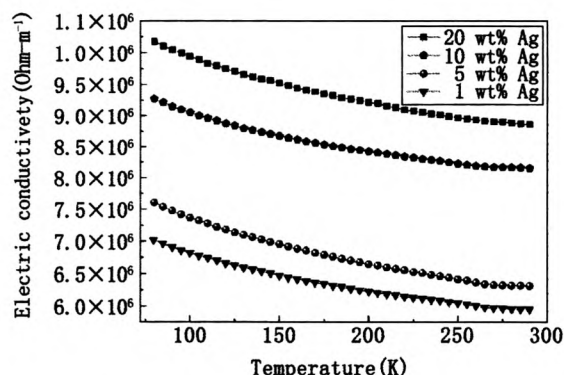


图4  $\text{Mn}_3(\text{Cu}_{0.6}\text{Si}_{0.15}\text{Ge}_{0.25})\text{N/Ag}$  (Ag含量为1wt%, 5wt%, 10wt%和20wt%) 在77~300 K电导率与温度的关系

Fig4. The electric conductivities of  $\text{Mn}_3(\text{Cu}_{0.6}\text{Si}_{0.15}\text{Ge}_{0.25})\text{N/Ag}$  with 1wt%, 5wt%, 10wt% and 20wt% Ag in the temperature range of 77 K-300 K

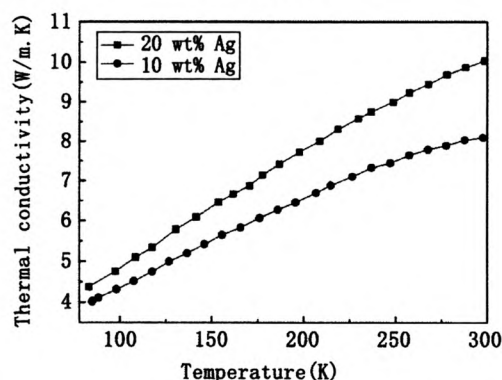


图5  $\text{Mn}_3(\text{Cu}_{0.6}\text{Si}_{0.15}\text{Ge}_{0.25})\text{N/Ag}$  (Ag含量为10和20wt%) 在77~300 K热导率与温度的关系

Fig5. The thermal conductivities of  $\text{Mn}_3(\text{Cu}_{0.6}\text{Si}_{0.15}\text{Ge}_{0.25})\text{N/Ag}$  with 10 and 20 wt% Ag in the temperature range of 77~300 K

## 4 结论

成功制备了可调控热膨胀系数的  $\text{Mn}_3(\text{Cu}_{0.6}\text{Si}_{0.15}\text{Ge}_{0.25})\text{N/Ag}$  复合材料。这种材料具有负热膨胀性能, 而且 Ag 的掺杂使得负热膨胀温区向室温移动, 线热膨胀率的变化量减小。另外,  $\text{Mn}_3(\text{Cu}_{0.6}\text{Si}_{0.15}\text{Ge}_{0.25})\text{N/Ag}$  复合材料具有良好导电性, 电导率为  $6 \times 10^5 \sim 1 \times 10^6 (\text{Ohm} \cdot \text{m})^{-1}$ 。同时, 随着 Ag 含量的增加,  $\text{Mn}_3(\text{Cu}_{0.6}\text{Si}_{0.15}\text{Ge}_{0.25})\text{N/}$

Ag 复合材料的热导率也有所增加, 热导率为  $4.0 \sim 10.5 \text{ W/(mK)}$ 。

## 参考文献:

- [1] KOINUMA H, KAWASAKI M, HASHIMOTO T, et al. High Tc Superconductivity of rf-sputtered Er-Ba-Cu-O Films [J]. Applied Physics, 1987, 26: 1462-1464.
- [2] SUN Y, WANG C. Lattice contraction and magnetic and electronic transport properties of  $\text{Mn}_3\text{Zn}_{1-x}\text{GexN}$  [J]. Applied Physics letters, 2007, 91: 231913.
- [3] TAKENAKA K, INAGAKI T, TAKAGI H. Conversion of magnetic structure by slight dopants in geometrically frustrated antiperovskite  $\text{Mn}_3\text{GaN}$  [J]. Applied Physics letters, 2009, 95: 132508.
- [4] DING L, WANG C, NA Y Y, et al. "Preparation and near zero thermal expansion property of  $\text{Mn}_3\text{Cu}_{0.5}\text{AO}_{0.5}\text{N}$  (A = Ni, Sn) / Cu composites [J]. Scripta Materialia, 2011, 65: 687-690.
- [5] PEROTTONI C A, JORNADA J A H. Pressure-induced amorphization and negative thermal expansion in  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  [J]. Science, 1998, 280(5): 886-889.
- [6] SLEIGHT A W. Negative thermal expansion materials [J]. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 1998, 3(2): 128-131.
- [7] EVANS J S O, MARY T A, SLEIGHT A W. Negative thermal expansion in a large molybdate and tungstate family [J]. Journal Solid State Chemistry. 1997, 133: 580-583.
- [8] SLEIGHT A W, MARY T A, EVANS J S O. Negative thermal expansion of  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  [J]. U. S. Patent, 1995, 5: 1-6.
- [9] MARY T A, EVANS J S O, SLEIGHT A W. Negative thermal expansion from 0.3 to 1050 Kelvin in  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  [J]. Science, 1996, 272: 90-92.
- [10] EVANS J, MARY T, VOGT T, et al. Negative thermal expansion in  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  and  $\text{HfW}_2\text{O}_8$  [J]. Chemistry of Materials, 1996, 8(12): 2809-23.
- [11] ZHANG C Y, ZHU J, ZHANG M C. NEGATIVE THERMAL EXPANSION PHENOMENA OF  $\text{Mn}_3(\text{Cu}_{1-x}\text{Gex})\text{N}$  [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2009: 97-101.
- [12] SUN Z H, SONG X Y, XU L L, et al. Giant negative thermal expansion in ultrafine-grained  $\text{Mn}_3(\text{Cu}_{1-x}\text{Gex})\text{N}$  (x = 0.5) bulk [J]. Applied Physics letters, 2009, 42: 122004.
- [13] NAKAMURA Y, TAKENAKA K, KISHIMOTO A, et al. Mechanical properties of metallic perovskite  $\text{Mn}_3(\text{Cu}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})\text{N}$ : high-stiffness isotropic negative thermal expansion material [J]. Journal of the American

- Ceramic Society, 2009, 92(12): 2999–3003.
- [14] SUN Z H, SONG X Y, XU L L. Effects of sintering temperature on microstructure nitrogen deficiency and densification of spark plasma sintered  $\text{Mn}(3)\text{Cu}(0.5)\text{Ge}(0.5)\text{N}$ [J]. Ceramics International, 2011, 37: 1693–1696.
- [15] TAKENAKA K, TAKAGI H. Giant negative expansion on Ge-doped antiperovskite Manganese nitrides[J]. Applied Physics letters, 2005, 87: 261902.
- [16] HUANG R J, LI L F, CAI F S, et al. Low-temperature negative thermal expansion of the antiperovskite manganese nitride  $\text{Mn}_3\text{CuN}$  codoped with Ge and Si[J]. Applied Physics letters, 2008, 93: 081902.
- [17] FINKE T E, HEBERLING T G. Determination of thermal-expansion characteristics of metals using strain gauges[J]. Experimental Mechanics, 1978, 4: 155–158.
- [18] POORE M W, KESTERSON K F. Measuring the thermal expansion of solids with strain gauges[J]. Journal of Testing and Evaluation Subject Index to Volume, 1978, 2: 98.
- [19] KIRBY R K, HAHN T A. Standard Reference Material 739 fused-silica thermal expansion[J]. Certificate of analysis, 1971, 12: 45–50.
- [20] SUN Y, WANG C, WEN Y C, et al. Negative Thermal Expansion and Correlated Magnetic and Electrical Properties of Si-Doped  $\text{Mn}_3\text{GaN}$  Compounds[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 93: 650–653.
- [21] FRUCHART D, BERTAUT E F. Magnetic studies of the metallic perovskite-type compounds of manganese[J]. Journal of the Physical Society of Japan, 1978, 6: 781–791.
- [22] SALVADOR J R, GUO F, HOGAN T, et al. Zero thermal expansion in  $\text{YbCaGe}$  due to an electronic valence transition[J]. Nature, 2003, 425(12): 702–705.
- [23] HUANG R J, WU Z X, YANG H H, et al. Mechanical and transport properties of low-temperature negative thermal expansion material  $\text{Mn}_3\text{CuN}$  co-doped with Ge and Si[J]. Cryogenics, 2010, 50: 750–753.

(责任编辑 马立)

(上接第92页)图4给出的是浓度为5%、体积为200 ml的样品,超声作用时间分别为5 min、15 min和30 min的情况下得到的粒度累计分布曲线。从结果中可以看出,三种样品中小于1  $\mu\text{m}$ 的颗粒含量最多的是作用时间为5 min的样品,其次是15 min,最少的是作用时间为30 min的样品。超声作用5 min后,由于样品颗粒的细化会增加样品的表面张力 $\sigma$ 和粘滞系数 $\nu$ ,从而使得值 $P_B$ 增大、声压 $P$ 衰减增强,空化作用减弱。超声持续作用到15 min时可以看到,小于1  $\mu\text{m}$ 的颗粒由75.3%降到72.28%,而小于2  $\mu\text{m}$ 的颗粒含量由92.78%增加到了95.66%,也就是说小的颗粒向较大的颗粒粒度转变,团聚开始发生,但同时细化仍然进行。当作用到30 min时,团聚持续进行,小于1  $\mu\text{m}$ 的颗粒由72.28%进一步降到71.1%,小于2  $\mu\text{m}$ 的颗粒含量也开始由95.66%降到91.29%。

### 3 结束语

高岭石的功率超声剥片实验表明,剥片过程中的浆液浓度、浆液体积以及超声作用时间对剥片效果影响显著,它们之间有着较为复杂的非线性关系,只有三者之间达到合理的分配才能达到较佳的剥片效果。运用理论模型分析空化阈值压力 $P_B$ 、液体表面张力 $\sigma$ 、空化气泡崩溃时的瞬态压力和瞬态温度等的数值关系,对高岭石功率超声

剥片的参数优化具有理论意义和实用价值。

### 参考文献:

- [1] 王新江. 冲击式超细粉碎对功能性金属矿物材料的加工利用[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2003(4): 75–78.
- [2] 马正先, 盖国胜, 胡小芳. 非金属超细粉碎技术的发展现状与趋势[J]. 金属矿山, 2000(1): 41–45.
- [3] 蒋军华. 煤系高岭石超细粉碎技术[J]. 非金属矿, 1993, 16(3): 21–23.
- [4] 郑水林. 超细粉碎设备现状与发展趋势[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2004(4): 3–4.
- [5] 王菊香, 赵 恂. 超声电解法制备超细金属粉的研究[J]. 材料科学与工程, 2000, 18(4): 70–74.
- [6] 阎琳琳, 张存满, 徐 政, 等. 高岭石插层-超声剥片可行性研究[J]. 非金属矿, 2007, 30(1): 1–5.
- [7] 李 伟, 刘亚青. 超声波的空化作用在聚合物化工中的应用[J]. 科技情报开发与经济, 2007, 17(1): 312–314.
- [8] 应崇福, 安 宇. 超声波的空化气泡内部的高温高压分布[J]. 中国科学(A辑), 2002, 32(4): 305–313.
- [9] 冯 若, 李化茂. 声化学及其应用[M]. 安徽科学技术出版社, 1992.
- [10] 王 勇, 何雅玲, 刘迎文, 等. 声波衰减的格子-Boltzmann方法模拟[J]. 西安交通大学学报, 2007, 41(1): 5–8.

(责任编辑 刘存英)