

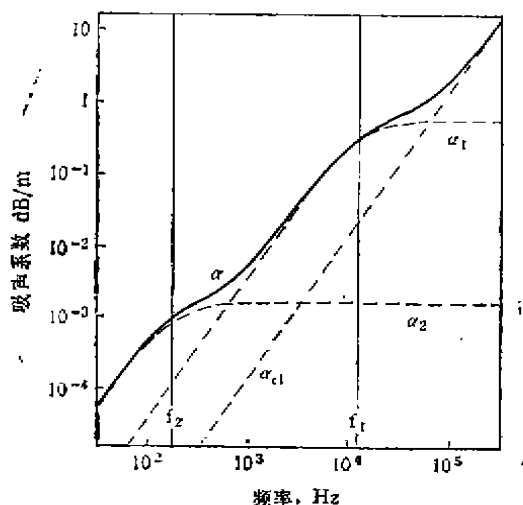


图4 空气吸声系数与声波频率的关系

温度 20℃、气压 1 大气压

水蒸气份额 $h = 4.676 \times 10^{-3}$ ($RH = 20\%$)

弛豫频率: $f_1(\text{O}_2) = 12,500\text{Hz}$; $f_2(\text{N}_2) = 173\text{Hz}$

α_1 : O_2 对吸收的贡献 α_2 : N_2 对吸收的贡献

α_{cl} : 经典吸收+转动贡献 α : 总吸收系数

(以及其各组成部分)对频率的依赖关系。

(2) 雾中的衰减

声波在雾中的传播在大气声学历史上是继风的效应以后第二个有特殊意义的问题,对它

的争论长达一个世纪之久。最早的认识为1708年Derham所提出,他认为雾引进额外的衰减因而不利于声传播。Tyndall 于 1874 年所进行的野外实验结果否定了上述结论,观测结果表明声音通过雾时衰减反而减小,他认为这可以用有雾时温度起伏减小来解释。这一争议仅仅到本世纪 70 年代初才得以解决,结论是:在低频可听声和次声范围内,雾滴和水蒸气之间热和动量的转移弛豫和矢量转移以及潜热的释放造成衰减的增加;但当频率高于弛豫频率时,雾中的衰减就变得低于与水蒸气相关联的衰减了。

声波在雾中传播的这种令人满意的理论是建立在一种新模型基础上的,这种模型把小水滴的“海洋”作为连续介质来处理,即看成是加进空气-水蒸气混合物中的第三种气体,Marble 等发展了关于这种混合物的方程。Cole 等从一类似理论得出数值预言,但也得到与预言不尽相符的实验结果。后来 Davidson 发现 Cole 等人舍弃了量级与所保留项相同的一些项,重新引进这些项,就使修正后的预言与观察结果令人满意地相符^[10]。(待续)

激光超声技术研究纳米材料的力学特性*

钱梦麟 李志淳 魏墨鑫

(同济大学声学研究所 上海 200092)

1993 年 2 月 11 日收到

本文简要地介绍利用激光超声技术对不同工艺条件下所制备的纳米铜、 ZrO_2 和 Al_2O_3 纳米陶瓷的声速及相应的杨氏模量的实验测定方法及实验结果。结果表明:对于厚度为 $100\mu\text{m}$ — $300\mu\text{m}$ 的纳米铜试样,它的声速随成形压力的增高而增大;对于 ZrO_2 和 Al_2O_3 纳米陶瓷,在较高的烧结温度下,试样的密度,声速及杨氏模量也随烧结温度的增高而增大,但在较低的烧结温度下,有可能出现异常,在低的烧结温度下,有可能出现较大的声速和杨氏模量。

一、引言

自 1984 年 R. Birringer 等人首次用尺寸小于 10nm 的纳米晶粒压制成纳米固体以来^[1],世界各国对纳米固体的研究至今方兴未艾。由

于纳米固体中存在着不同晶态和非晶态的固体新的第三态——类气态固体结构,它既不是长程有序,又不是短程有序,加上由于晶粒尺度都

* 本工作得到国家自然科学基金的资助。

在纳米量级,使物质原先的准连续能带分裂成为分立能级,从而使“量子尺寸效应”趋于增强,使纳米固体有可能表现出一系列与宏观(非纳米)物体相异的特性。例如,纳米铜在 353°K 温度下的自扩散系数达 $2 \times 10^{-18} \text{m}^2/\text{s}$,比通常铜块要大 14—16 个数量级;在 150—300°K 范围内纳米铜的比热也比通常的铜高约 10%^[2]。纳米铁的断裂应力要比普通铁提高近 12 倍;而普通状态下呈脆性的 TiO_2 陶瓷,在纳米 TiO_2 陶瓷时却能被弯曲,其塑性形变竟可高达 100%。正是纳米材料这一系列的奇异特性,引起了广大科技工作者的极大兴趣,不仅在理论上,而且在材料的制备、结构、性能及应用等方面都积极开展研究,近年来所取得的进展已被认为是材料科学近年来最重要的新成就之一,它使凝聚态物理的发展出现了新的趋势。近来,应用透射电镜, X 射线衍射,正电子湮没及穆斯堡尔谱等技术对纳米材料的微观结构的研究有较多报导^[3,4],但对其宏观的力学特性的研究则很少见报导。

激光超声技术也是近年来迅速兴起的一种新的无损检测技术。由于它的非接触,能定量以及检测灵活、简便等优点,已广泛地应用于各种薄膜、金属、陶瓷、各向异性晶体及复合材料的声速和弹性常数的测定^[5-9],但对于纳米材料的研究则还未见有报导。为此,本文将简要地介绍利用激光超声技术对纳米铜和纳米陶瓷的声速及杨氏模量的初步实验结果。

二、实验方法

当一个光功率密度为 I_0 的激光脉冲入射到试样表面时,试样因吸收光能而激发出相应的超声脉冲。如果激光脉冲的 I_0 低于试样的熔融阈值时,将由热弹激发机理而同时激发出纵波、切变波和表面波脉冲^[9]。随着激光脉冲的 I_0 增大,纵波脉冲增强,切变波脉冲则随之减弱。当 I_0 增大到试样的熔融阈值时(对于金属约为 $10 \text{MW}/\text{cm}^2$),由于试样熔化及迅速汽化,形成一附加的法向冲力作用于试样表面,使纵波脉

冲急剧增强,并随 I_0 的增加而增强至极大,而切变波脉冲则趋于极小。当再继续增大 I_0 时,由于试样表面附近所形成的等离子云不断增厚,吸收大量的光能,使人射到试样表面的 I_0 反而减小,因此,纵波脉冲将随 I_0 的继续增大而逐渐减小。为了不损伤试样而获得强的纵波脉冲,可以在试样表面涂上一层油膜或其它液膜,由于这些液膜在低于试样熔融阈值的光功率密度下会汽化而产生附加的法向冲力,从而在较小的 I_0 下就可获得强的纵波脉冲。这对于像纳米材料等这类较高的声衰减媒质的检测是十分有效的。

测量纳米材料声速的激光超声系统如图 1 所示。 N_2 脉冲激光器发出功率约 10mJ、脉宽约 10ns、波长 337nm 的激光脉冲经透镜聚焦、分束镜分束后,分别入射至光电检测器及试样表面。试样用凡士林或硅油直接粘合在直径 50mm 厚为 30.12mm 的铝延迟块上。铝延迟块主要用来消除 N_2 脉冲激光器出光时的电脉冲干扰对检测的影响。在试样表面激发的声脉冲,以及在试样内多次反射的回波脉冲,均经过试样和铝延迟块,为与铝块相耦合的 PVDF 薄膜(厚度 $28 \mu\text{m}$)接收。光电检测器检测的光脉冲和 PVDF 膜检测的声脉冲都由数字存储示波器 Gould 4702 同时记录,进行声时测量,并输入 386 微机存贮,以便进一步处理。

对所记录下的直达声脉冲和回波脉冲,利

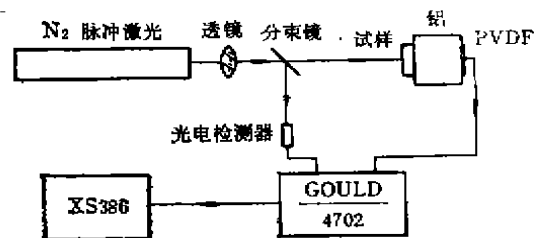


图1 激光超声检测系统

用相关和谐分析处理,就可以比较精确地确定声脉冲通过厚度 l 时所需的声时,但在测量精度要求不高时,直接在示波器上确定声时则是最简便和有效的方法^[10]。在本文中采用了两种直读声时的方法。一种是以激光脉冲为声脉冲

激发的起点,直接测量直达声脉冲的声时 t_0 (简称为直达波法)。由于在本实验中,声脉冲还经过铝延迟块,产生声延迟 t_{A1} ,因此,经过厚度 l 的试样的声时 t_l 为:

$$t_l = t_0 - t_{A1} \quad (1)$$

相应的声速为:

$$c_l = l/t_l \quad (2)$$

另一种是测量直达声脉冲与第一次反射脉冲之间的声时 t_{2l} , 简称为反射回波法。由于两脉冲都通过铝延迟块,因此 t_{A1} 对测量没影响。由于反射脉冲的声程长为 $2l$, 则相应的声速为:

$$c_{2l} = 2l/t_{2l} \quad (3)$$

如果试样的密度 ρ 已测定,那由测得的纵波声速 c ,就可得到材料的杨氏模量 E :

$$E = \rho c^2 \quad (4)$$

两种直读声时法可适用于不同性能的媒质,并各有优劣之处。对于直达波法,它直观、简单,不必去识别与直达脉冲相应的反射回波脉冲。但由于本实验中使用了铝延迟块,因 t_{A1} 较大而不能使用较高的采样频率,加上试样与铝块之间的耦合层的声时的不确定性,使直达波法对 t_l 的测量精度不可能很高。然而,对于较厚的、或衰减较大的试样,由于难以正确识别和精确测定第一次反射回波的位置,直达波法则是唯一可靠的方法。当然,对于能清晰获得第一次反射回波的试样,由于反射回波法消除了耦合层的影响,又可以用尽可能高的采样频率来记录波形,因而有较高的检测精度。

三、实验结果及讨论

利用图 1 所示的激光超声检测系统和直读声时的方法,我们对在不同工艺条件下所制备的纳米铜、 Al_2O_3 和 ZrO_2 纳米陶瓷的声速及杨氏模量进行了测量。

厚度 $100\mu\text{m}$ — $300\mu\text{m}$ 、直径为 6mm 的纳米铜试样是由中国科学院合肥固体物理所研制的。在 100MHz 和 400MHz 两采样率下对试样进行了测定。其参数和实验结果以及 400MHz

采样率下所记录的各试样中的回波波形分别如表 1 及图 2 所示。

表 1 纳米铜试样的参数及实验结果

试样编号	1	2	3	4
成形压力 (GPa)	0.2	0.5	0.6	1.0
厚度 $l(\mu\text{m})$	300	150	125	118
声速 $c_{2l}(\text{m/s})$	3504	5217	5682	6900

由表 1 的实验结果可知,纳米铜的声速是随着成形压力 P 的增大而增大的。试样 No. 2、3、4 的声速要比普通铜的纵波声速 4700m/s 高约 11% 到 47%。这样大的声速差异,仅用实验对试样厚度 l 及声时 t_{2l} 测量不精确是很难解释的。因此,这可能正是纳米铜的一个特性,它随着成形压力的增大,材料的声速(以及杨氏模

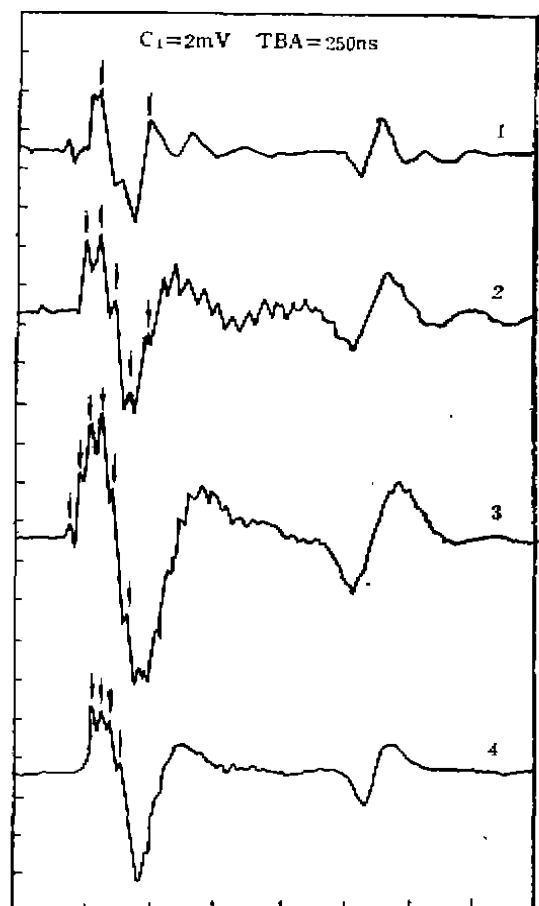


图 2 纳米铜试样中的反射回波波形。
纵轴为 PVDF 膜的输出电压,单位 $c_1 = 2\text{mV}$; 横轴为时间,单位 $TBA = 250\text{ns}$ 。曲线 1—4 分别是试样 1—4 的实验结果,采样点间的间隔 $\Delta T = 2.5\text{ns}$ 。

表 2 ZrO_2 纳米陶瓷的参数及实验结果

试样编号	1	2	3	4	5	6
烧结温度 ($^{\circ}\text{C}/2\text{h}$)	0	700	900	1100	1250	1500
密度 $\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$	3.149	3.598	4.014	5.626	5.867	5.937
厚度 $l \pm \sigma(\text{mm})$	2.566 ± 0.001	1.737 ± 0.004	1.816 ± 0.003	1.566 ± 0.003	3.123 ± 0.006	5.448 ± 0.012
声速 $c_l(\text{m}/\text{s})$	2322	4236		6525	6646	6985
声速 $c_{2l}(\text{m}/\text{s})$	2522	4275	4717	6699	7051	7098
$E_l(\text{GPa})$	17.0	64.6		239.5	259.1	289.7
$E_{2l}(\text{GPa})$	20.0	65.8	89.3	252.5	291.7	299.1

量)要高于普通铜的声速(以及杨氏模量)。

纳米铜试样中的直达声脉冲和头几个反射脉冲如图 2 中箭头所示,对于厚度为 $100\mu\text{m}$ 左右的试样,由于声时 t_{2l} 已与激发的声脉冲宽度相当,因而各反射回波已迭加在激发的声脉冲上。在曲线 1 的直达声脉冲与第一次反射回波之间的小峰,它与直达声脉冲之间的声时 $t_{2l} = 55\text{ns}$,这表明在距表面 $96\mu\text{m}$ 处,试样可能存在分层。

ZrO_2 纳米陶瓷试样是由上海硅酸盐所研制的。它是由晶粒尺寸小于 10nm 的 ZrO_2 加上 3 摩尔 Y_2O_3 , 在 200MPa 的压力下压制直径约 10mm 的纳米固体,并在高于 700°C 的不同温度下烧结二小时而制成。试样 6 是非纳米陶瓷。这样,由未烧结及烧结后的纳米 ZrO_2 陶瓷,以及非纳米的 ZrO_2 陶瓷组成了一组试样。在利用激光超声技术测定声速前,先对各块试样的质量、厚度及直径进行测量,以测定它们的密度 ρ 。然后采用直达波法和反射回波法在不同的采样率下测定声时 t_l 和 t_{2l} ,并利用式(2)、(3)和(4)计算得到相应的声速 c_l 、 c_{2l} 以及杨氏模量 E_l 和 E_{2l} 。 ZrO_2 试样的参数及实验结果如表 2 所示。对于试样 2、5、6 及铝延迟块用直达波法测量、采样率 100MHz 时记录的声脉冲和光脉冲波形如图 3a 所示,而用反射回波法在采样率为 400MHz 或 200MHz 时所记录的回波脉冲波形如图 3b 所示。

由表 2 所示的实验结果可知,随着烧结温度的增高,纳米陶瓷的密度、声速及杨氏模量都随之而增大,与纳米铜有类似的规律。同时,由

直达波法所测得的声速 c_l 均略小于由反射回波法所得的 c_{2l} 。这很可能是由于各种延迟造成的。例如试样与铝耦合块之间的耦合层产生的声延迟;激光脉冲与激发的声脉冲之间的延迟等,都可能会对此有贡献。

由图 3b 可看到,对于试样 2—5,其反射回波脉冲是十分清晰的,因此,采用直达脉冲与反射脉冲来测定 t_{2l} 是非常有利的。但对于衰减较强的试样 1 及较厚的试样 6,其第一次反射脉冲就较难正确识别,因此采用直达波法就更合适(图 3a)。

Al_2O_3 纳米陶瓷试样是由中国科学院固体所章立德小组研制的。它是由长 10nm 、宽 5nm 的棒状 Al_2O_3 晶粒在压力 150MPa 下压制直径约 13mm 的片状试样,再在不同的温度下烧结 4 小时而成。由于该试样衰减较大,所以我们主要采用直达声波法在 100MHz 及 50MHz 的采样率下进行测量。其参数及实验结果如表 3 所示。试样 2—4 及铝块中的脉冲,以激光脉冲波形,在 50MHz 采样率下的记录结果如图 4 所示。

由表 3 的实验结果表明,在高于 $400^{\circ}\text{C}/4\text{h}$ 的烧结温度下,试样的声速与杨氏模量是随着烧结温度的增高而增大,这与 ZrO_2 纳米陶瓷相同,但在低于 $400^{\circ}\text{C}/4\text{h}$ 时,试样 2 的声速及杨氏模量则反而大于试样 3 的,出现了反常情况。这一点,由记录下的声脉冲波形也可以看到,试样 2 的反射回波要比试样 3 的清晰,且与试样 4 的波形相似。

在低烧结温度下出现这种反常现象,在物

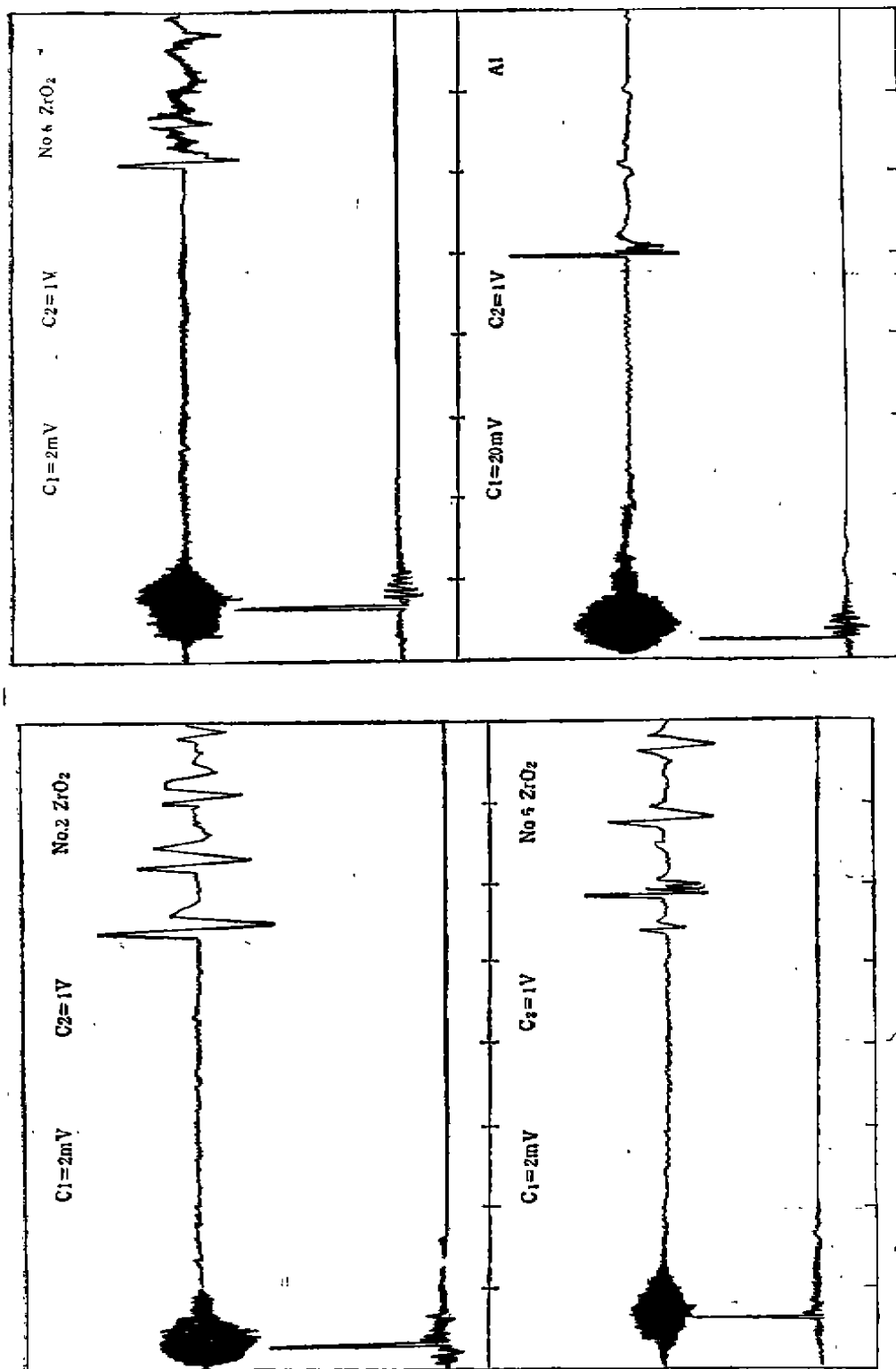


图 3a ZrO₂ 试样中的直达声脉冲及激光脉冲波形
图中 e_1 和 e_2 分别为声脉冲和光脉冲的纵座标刻度单位。横座标时间刻度单位为 $TBA = 1\mu s$, 相应的采样点间隔为 $10ns$

表 3 Al_2O_3 纳米试样的参数和实验结果

试样编号	1	2	3	4	5
烧结温度 ($^{\circ}\text{C}/4\text{h}$)	0	100	400	700	1280
密度 $\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$	1.512	1.302	1.370	1.393	1.661
厚度 $l \pm \sigma(\text{mm})$	3.020 ± 0.020	1.670 ± 0.005	2.168 ± 0.015	1.358 ± 0.005	1.273 ± 0.008
声速 $c_l(\text{m}/\text{s})$	629.2	1687	1437	2058	2652
$E_l(\text{GPa})$	0.60	3.70	2.82	2.90	11.2

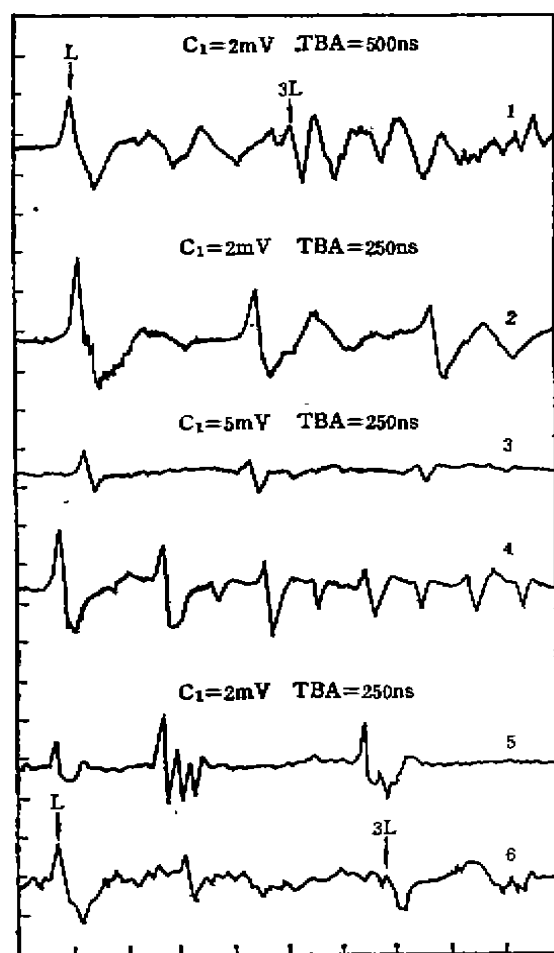


图 3b ZrO_2 试样中反射回波脉冲波形
曲线 1—6 对应于试样 1—6。纵座标刻度是 C_1 , 横座
标刻度是 TBA 。采样点间的间隔 $\Delta T = TBA/100$ 。

理上不是不可能的。利用透射电镜、X 射线衍射、正电子湮没及穆斯堡尔谱等方法对纳米固体结构所作的研究表明, 这类纳米材料是由两

种不同的原子组态构成: 一种是纳米尺度的颗粒, 称为颗粒组元; 另一种是这些颗粒间的分界面, 称为界面组元, 而正是这大量的原子间距各异的界面组元, 构成了类气态的新的固体物质态。对于纳米陶瓷材料, 随烧结温度的升高, 纳米颗粒会略有增大, 但更主要的则是陶瓷密度变大, 气隙减少。这意味着高烧结温度的纳米陶瓷中界面组元结构将逐渐不占主导地位。而在低烧结温度下, 则更能显示这一新结构态的特性。因此, 寻找适当的烧结温度(以及成形压力), 以获得有优异特性的纳米固体, 也是需要进一步探索的, 而激光超声技术有可能成为十分有效的研究手段。

四、结 论

利用激光超声技术对纳米铜、 ZrO_2 和 Al_2O_3 纳米陶瓷的声速及相应的杨氏模量进行了测定。结果表明, 对于厚度 $100\text{—}300\mu\text{m}$ 厚的纳米铜试样, 随成形压力的增高, 材料的声速也随之增大; 对于 ZrO_2 和 Al_2O_3 纳米陶瓷, 在较高的烧结温度下, 试样的密度、声速及杨氏模量都随着烧结温度的增高而增大, 但在较低的烧结温度下则有可能出现异常现象。实验结果也证实了激光超声技术是一种十分有效的研究纳米材料力学特性的新技术。

衷心感谢上海硅酸盐研究所徐跃萍博士、中科院高能所黄宇营同志, 以及中科院固体所章立德和中科院合肥固体所吴希俊研究员, 为我们提供和研制了各种纳米试样。

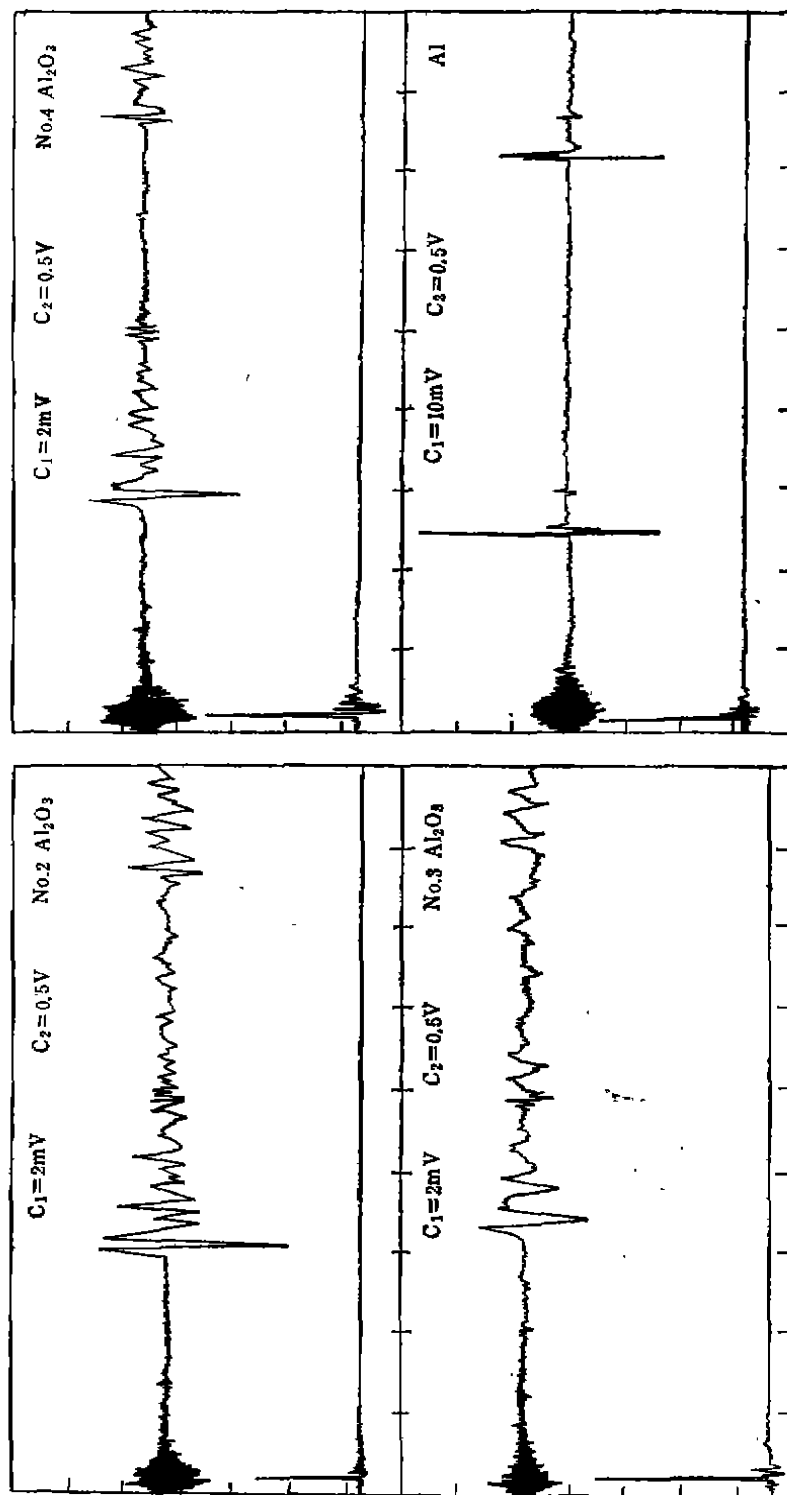


图 4 Al₂O₃ 纳米试样中的声脉冲及激光脉冲的波形。
图中 ϵ_1 和 ϵ_2 分别为声脉冲和光脉冲的纵座标刻度,横座标刻度 $TBA=2\mu\text{s}$, 采样点间隔为 20ns

参 考 文 献

- [1] Birringer, R., Gleiter, H., Klein, H.-P. & Ma-
pquardt, P., *Phys. Lett.*, **102A** (1984), 365—
369.
- [2] Rupp, J. & Birringer, R., [*Phys. Rev. B* **36**
(1987), 7888—7870.
- [3] 徐慧, 文胜, 物理学报 **41**(1992), 1661.
- [4] 孙秀魁, 徐文绣, 徐坚, 范学书等, 物理学报, **41** (1992),
1842.
- [5] Hutchins, D.A., *Physical Acoustics*, **XVIII** 1988,
21—123, Ed. by P. Mason and P. N. Thutston,
Academic, New York.
- [6] Scruby, C.B., *Ultrasonics*, **27**(1989), 195.
- [7] Aussel, J. -D. & Monchalán, J.-P., *Ultrasonics*,
27(1989), 165.
- [8] Castagnède, B., Jenkins, J. T., Sachse, W. and
Baste, S., *J. Appl. Phys.*, **67**(1990), 2753—2761.
- [9] Wei, M. -A., Yang, S., and Qian, M., *J. De
Physique IV*, **2**(1992), C1—792
- [10] 杨书宁, “激光超声研究”, 同济大学声学研究所硕士论
文 (1991).

普通话带鼻尾零声母音节中的协同发音*

林茂灿 颜景助

(中国社会科学院语言研究所 北京 100732)

1992年12月30日收到

普通话有/n/和/ŋ/两种鼻尾。带鼻尾的零声母音节用(V)VN表示。有8种(V)Vn, 8种(V)Vŋ。本研究用的实验材料是由15位男人念的带声调的所有(V)VN音节。本实验看到, (V)VN中元音部分终点的舌位不仅受到/n/和/ŋ/不同发音部位的逆向协同发音作用, 而且受到(V)V中不同主要元音的顺向协同发音作用。普通话跟英语等语言一样, 鼻辅音前面元音共振峰过渡是区分/n/和/ŋ/的最重要依据。根据(V)VN中(V)V终点或/和起点共振峰频率, 可以把其(V)V在一定程度上跟其在共振峰模式相似的单元音, 或复合元音加以区分。

本实验还看到, (V)V和N的时长都受到声调的协同发音作用。上声使(V)V最长, 阳平的次之, 阴平和去声的最短; 阴平, 阳平和上声的/n/和/ŋ/时长大致相同, 它们都比去声的长; 上声使(V)VN最长, 去声的最短, 阳平比阴平的长。本实验还看到, 鼻韵尾时长以及(V)V/N的时长比值与其前面主要元音为低的和非低的特征有关。

一、研究目的

普通话有两种类型的鼻尾/n/和/ŋ/。/n/和/ŋ/跟单元音结合, 组成8种鼻尾韵母, 它们是: /an, aŋ, ən, əŋ, in, yn, iŋ, uŋ/, 用VN表示。它们跟二合元音结合, 组成另8种鼻尾韵母, 它们是: /ian, iaŋ, uan, uaŋ, uən, uəŋ, yan, yuŋ/用VVN表示。在VN和VVN前面不带任何声母, 形成零声母音节, 用(V)VN表示。

我们要研究的问题是, (V)VN中元音性部分终点的前三个共振峰频率, 是否受到不同发音部位的/n/和/ŋ/的逆向协同发音作用, 以及是否受到不同类型(V)V的顺向协同发音作

用, 从而研究(V)VN中从(V)V到N的过渡部分在区分/n/和/ŋ/上的作用, 和这个过渡部分在区分(V)VN中元音性部分上的作用。我们还研究普通话四声对(V)V和N的时长以及对(V)V/N的时长比值有无影响这个问题。

二、实验材料和方法

本实验所分析的(V)VN取自中国社会科学院语言研究所于1991年开始建立的北京话语音声学参数数据库。所分析的带鼻尾零声母

* 本课题为哲学社会科学国家基金项目