

$\text{Ca}_{0.68}\text{Si}_9\text{Al}_3(\text{ON})_{16} : \text{Eu}^{2+}$ 带状荧光纳米纤维的制备、性能及盾构盘型滚刀的磨损检测

赵海雷^{1,2}, 孙振川^{1,2}, 陈 馈^{1,2}, 王宏志³, 杨延栋^{1,2},
周建军^{1,2}, 李凤远^{1,2}, 张 兵^{1,2}, 宋法亮²

(1. 盾构及掘进技术国家重点实验室, 郑州 450001; 2. 中铁隧道局集团有限公司, 洛阳 471009; 3. 东华大学 纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201620)

摘 要: 采用静电纺丝与气相还原氮化相结合的方式制备了 $\text{Ca}_{0.68}\text{Si}_9\text{Al}_3(\text{ON})_{16} : \text{Eu}^{2+}$ 带状荧光纤维薄膜。利用 FE-SEM、XRD、PL 和万能材料试验机测试方法对材料进行了表征。样品在微观上保持带状纤维结构, 宏观上保持薄膜的状态, 并具有一定的强度、温度、防水及化学稳定性。样品在 1500℃, Eu^{2+} 的浓度为 0.1 下保温 4 h 后的 XRD 图谱与 $\text{Ca}_{0.68}\text{Si}_9\text{Al}_3(\text{ON})_{16}$ 的标准卡片相符合。纤维膜可以被蓝光有效激发, 表现为 400~700 nm 的宽峰发射光谱。将该荧光纤维膜用于盾构盘型滚刀的磨损检测, 在主控室既可以实时掌握每把滚刀的磨损程度, 又减少了带压和高风险地质段的人工检测, 大大节约了投入成本和降低了换刀作业人员的职业风险。

关 键 词: 静电纺丝; 带状纤维; 荧光纤维; 盘型滚刀; 磨损检测

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Synthesis, Property and Wear Detection of Disc Cutter for Shield Tunneling Machine of Nanobelt $\text{Ca}_{0.68}\text{Si}_9\text{Al}_3(\text{ON})_{16} : \text{Eu}^{2+}$ Luminescence Fibers

ZHAO Hai-Lei^{1,2}, SUN Zhen-Chuan^{1,2}, CHEN Kui^{1,2}, WANG Hong-Zhi³, YANG Yan-Dong^{1,2},
ZHOU Jian-Jun^{1,2}, LI Feng-Yuan^{1,2}, ZHANG Bing^{1,2}, SONG Fa-Liang²

(1 State Key Laboratory of Shield Machine and Boring Technology, Zhengzhou 450001, China; 2. China Railway Tunnel Group Co., Luoyang 471009, China; 3. State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: Nanobelt $\text{Ca}_{0.68}\text{Si}_9\text{Al}_3(\text{ON})_{16} : \text{Eu}^{2+}$ luminescence fibers for wear detection of disc cutter were prepared by a simple process electrospinning combined with gas-reduction method, and then characterized by FE-SEM, XRD, PL, and universal material testing machine. The obtained sample keeps fiber film state in micro and macroscopic level with a certain mechanical strength, temperature, waterproof and chemical stability. XRD patterns of the sample doped with Eu^{2+} 0.1 nitrated at 1500℃ for 4 h were crystallized well and assigned to $\text{Ca}_{0.68}\text{Si}_9\text{Al}_3(\text{ON})_{16}$ in JCPDF card. The fiber film can be effectively excited by blue light, showing a broad emission spectrum in the range from 400 to 700 nm. The luminescent fiber film can be practically assembled onto disc cutters for detection. The wear degree of each cutter can be real-timely

收稿日期: 2017-11-03; 收到修改稿日期: 2017-12-12

基金项目: 国家 973 计划项目(2014CB046906); 中国铁路总公司科技研究开发计划(2016G004-A); 中铁隧道集团科技创新计划(隧研合 2016-03, 隧研合 2015-18, 隧研合 2018-06); 中铁建投科技创新计划课题((2016)01-3); 深圳地铁集团科研课题(ZHDT-KY035/2017)

The National 973 Program (2014CB046906); Science and Technology Research and Development Plan of China Railway Corporation (2016G004-A); Science and Technology Innovation Plan of China Railway Tunnel Group (2016-03, 2015-18, 2018-06); Science and Technology Innovation Plan of China Railway Construction Investment Co., Ltd. ((2016) 01-3); Research project of Shenzhen Metro Group (ZHDT-KY035/2017)

作者简介: 赵海雷(1987-), 男, 硕士研究生, 工程师. E-mail: 478339242@qq.com

通讯作者: 孙振川, 教授级高级工程师. E-mail: szcwyl@vip.163.com

monitored in the main control room, which reduces the artificial detection at high pressure and high risk geological section, the investment cost, and the occupational risk of operators.

Key words: electrospinning; nanobelt fiber; luminescence fiber; disc cutter; wear detection

静电纺丝技术提供了一个简单、通用、低成本的方法来控制纤维的直径和规则排布。随着静电纺丝的发展,一些有机、无机以及有机-无机杂化材料都可以被纺制成均匀的纤维膜^[1-5]。近些年来,一些荧光材料也可通过静电纺丝的方法制备,例如 $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ ^[6]、 $\text{CaWO}_4:\text{Tb}^{3+}$ ^[7]、 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ^[8]、 $\text{LaOCl}:\text{Eu}^{3+}$ ^[9]等。但是由于热处理后力学强度较差,宏观上无法成膜,仍需与树脂混合才能发挥应用,例如应用于白光 LED。因此在封装之前就制备具有一定力学强度和荧光转换所需结构的荧光纤维膜,仍是一个很难解决的问题。

$\text{Ca}_{0.68}\text{Si}_9\text{Al}_3(\text{ON})_{16}:\text{Eu}^{2+}$ 塞隆体系荧光粉是一种具有绝对优势的发光材料,具有突出的发光特性,激发波长能够涵盖紫外光区和蓝光区,并且可以调控发射光谱,此外它还具有突出的化学稳定性和热稳定性^[10-11]。但是对于塞隆体系荧光粉体来说,自身也存在一些缺点:首先合成温度较高,粉体颗粒的均匀性不容易控制^[12-13],会造成封装过程中涂覆均匀性较差,其次粉体在滚刀磨损检测过程中不易封装。

盘型滚刀作为盾构和全断面硬岩掘进机(TBM)核心破岩工具,滚刀磨损已成为 TBM 施工过程中的关键问题之一。工程实践表明,高磨蚀性地层 TBM 刀具的检测、更换与维修等作业的时间约占掘进施工总时间的三分之一,而刀具的费用约占掘进施工费用的三分之一。另外 TBM 施工前滚刀的使用量往往难以预测,导致 TBM 施工进度、施工成本以及施工风险难以控制,因此有必要进行高磨蚀地层滚刀磨损预测研究^[14-16]。

在以往的施工过程中,盘型滚刀的磨损检测往往要依靠人工在带压环境或者地质较复杂地段进行,这大大增加了检测人员的施工风险和施工单位的施工投入。本工作利用制备的 $\text{Ca}_{0.68}\text{Si}_9\text{Al}_3(\text{ON})_{16}:\text{Eu}^{2+}$ 带状荧光纤维膜结合蓝光芯片,并辅以全程的监控系统,在主控室对滚刀的磨损情况进行实时监测,很大程度上减少了人为的检测风险,降低了施工成本投入。

1 实验方法

1.1 实验原料

六水合硝酸铕($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)由上海帝阳化

工有限公司提供;四水合硝酸钙($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、九水和硝酸铝($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、正硅酸四乙酯(TEOS)、聚乙烯醇缩丁醛(PVB, 航空级别)由国药试剂有限公司提供;超纯水为实验室自制;无水乙醇购自常熟市宏盛精细化工有限公司。

1.2 实验过程

1.2.1 纺丝溶液的配制

纺丝液中无机盐的比例直接决定了氮化后产物的组成。首先称取 1.7 mmol $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、一定量的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和不同质量的 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 40 mL 乙醇-水混合溶剂中($V_{\text{乙醇}}/V_{\text{水}}=7:1$),在剧烈搅拌下按特定的化学计量比将 1.44 mL TEOS 逐滴加入上述溶液中,搅拌 30 min 后再加 PVB(溶液质量的 6%)来调节纺丝液的粘度。继续搅拌 3 h,得到均一透明的纺丝溶液。

1.2.2 初生纤维的制备

将配好的纺丝液吸入 10 mL 针筒内,然后把针筒装入单通道推进泵内。将纺丝针头与高压发生器的阳极相连,以钛箔为接收装置,与高压发生器的阴极相连。纺丝电压为 12 kV,纺丝针头与接收钛箔之间的距离为 18 cm。推进泵的推进速度为 0.5 mL/h。经过一定时间的静电纺丝后,在接收钛箔上收集到一层均匀的白色纤维。

1.2.3 前驱体纤维中有机模板的去除

将上述静电纺丝法制备的前驱体纤维置于玻璃培养皿中,首先将培养皿放入 50℃ 的真空烘箱中 1 h,然后将其放入马弗炉中进行热处理。升温速度为 1.25℃/min,保温温度为 500℃,保温时间为 2 h,去除有机物 PVB 后,自然冷却到室温,得到 Ca-Si-Al-O-Eu 带状纳米纤维。

1.2.4 Ca-Si-Al-O-Eu 带状纳米纤维的氮化

将去除有机模板的 Ca-Si-Al-O-Eu 带状纳米纤维膜置于一端开口的刚玉瓷舟中,放入管式气氛炉中。首先以 2℃/min 升温至 800℃,在空气气氛下保温 2 h;然后在 300 mL/min 的氨气气氛下,以 1℃/min 的升温速率升至不同的氮化温度,保温 4 h 后在氨气气氛下冷却至室温。

1.3 测试表征

采用荷兰 Phenom 公司的 G2 Pro 型台式扫描电子显微镜观察热处理前后纤维形貌。采用 Rigaku D/max-2550Pc 型 X 射线衍射仪对样品进行物相分

析。测试条件为 Cu 靶, $K\alpha$ 辐射($\lambda=0.154$ nm, 管电压 40 kV, 电流 200 mA, 扫描速度为 0.02°/s)。采用光学轮廓仪测试氮化后荧光纤维膜表面的平整度。采用 JASCO FP-6600 型荧光光谱仪测试样品的激发和发射光谱。使用 Instron5969 万能材料试验机测试氮化处理后纤维的力学强度。

2 结果与讨论

2.1 荧光纤维膜制备机理分析

图 1 为制备荧光纤维膜的机理示意图。第一步是通过静电纺丝法制备前驱体纤维膜, 在该过程中获得良好前驱体纤维膜的前提是控制好纺丝条件, 本实验中利用钛箔做为接收装置, 主要是因为纺制的前驱体纤维膜在钛箔上面很容易被揭下来, 给后续实验带来方便。第二步是去除前驱体纤维膜中的有机模板 PVB, 在本实验中 PVB 有两种作用: 可以用来调节纺丝溶液的粘度, 使其适合纺丝, 又可以在前驱体纤维中充当模板的作用, 使其能够顺利成丝。有机模板的去除需要合理控制升温速率和临界

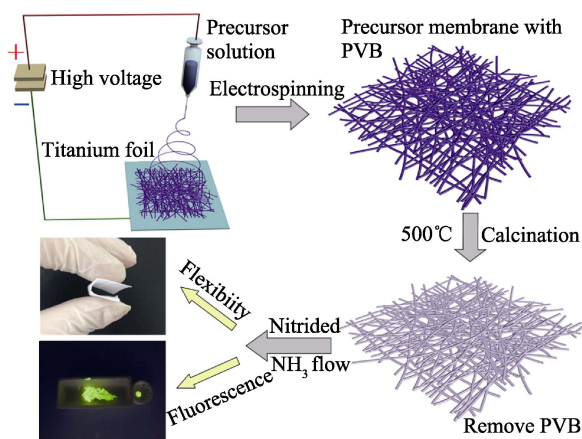


图 1 制备荧光纤维膜的机理示意图

Fig. 1 Schematic illustration of the fabrication process of the fluorescent inorganic nanofibrous membranes

温度, 否则会造成收缩剧烈而破坏纤维结构。第三步是去除有机模板纤维膜的氮化, 氮化是形成荧光纤维膜的重要过程。氮化过程中, 氨气在高温气氛下表现出极强的还原性, 能够将 Eu^{3+} 还原为 Eu^{2+} , 同时氮原子可以取代氧原子掺入硅基的氧化物体系中, 使得到的纤维膜具有荧光性能和良好的柔性。

2.2 纤维薄膜的表现和微观形貌

图 2(a)为前驱体纤维膜的数码照片, 由图可以看出, 通过静电纺丝得到的前驱体纤维膜表面比较均匀平整, 如果条件允许, 可以大面积生产, 具体可参照东华大学丁斌老师课题组静电纺丝成果。图 2(b)为经高温处理后纤维膜的数码照片, 由图可知经高温处理后的纤维膜具有良好的柔性, 为布置在盘型滚刀的刀圈中提供了条件。图 3(a)为静电纺丝得到的前驱体纤维的 SEM 照片, 由图可知前驱体纤维的平均直径为 800 nm, 纤维表面光滑, 且相对比较均匀。图 3(b)为经过 1500°C 氮化后的荧光纤维膜的 SEM 照片, 由图可知, 经过低温煅烧(500°C)和高温氮化后的纤维平均直径降低到 500 nm 左右, 有机 PVB 模板的去除和高温纤维的收缩, 导致纤维直径变小, 但纤维的带状结构保持完好, 为纤维膜的柔性性能提供了保证。另外, 经过高温氮化后的纤维, 由许多正六棱柱形和三角柱形的晶粒组成, 构成了

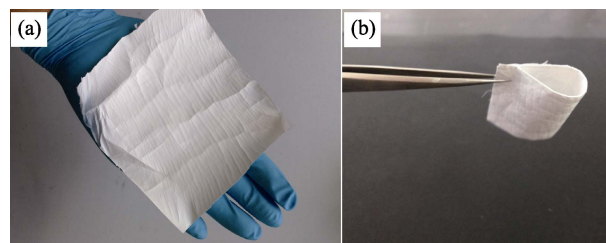


图 2 (a)前驱体纤维膜和(b)高温处理后纤维膜的数码照片

Fig. 2 Digital photographs of precursor fibrous membranes (a) and fibrous membranes after heat-treatment at high temperature (b)

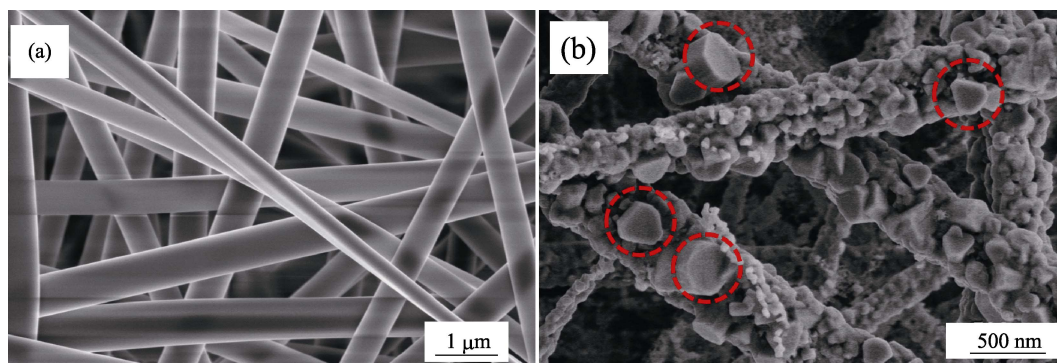


图 3 (a)前驱体纤维膜和(b)1500°C氮化后荧光纤维膜的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of fibrous membranes without heat-treatment (a) and nitrided at 1500°C (b)

$\text{Ca}_{0.68}\text{Si}_9\text{Al}_3(\text{ON})_{16}$ 晶相, 为 $\text{Ca}_{0.68}\text{Si}_9\text{Al}_3(\text{ON})_{16}:\text{Eu}^{2+}$ 带状纤维膜的荧光性能提供了保障。

2.3 氮化后荧光纤维膜的强度

图 4 为三点弯曲法测定氮化后荧光纤维膜强度的原理图, 使用 Instron5969 万能材料试验机, 将测试的各项数据代入公式 $R=(3FL)/(2b \times h \times h)$ 中, 其中 R 为纤维的断裂强度, F 代表荧光纤维膜被破坏的荷载, L 代表荧光纤维膜在万能材料试验机上的跨距, b 代表荧光纤维膜的宽度, h 代表荧光纤维膜的厚度。由图 5 可知, 经 1500°C 氮化后荧光纤维膜的三点弯曲强度为 5.5 MPa, 此时纤维膜的弯曲度为 7% 左右, 证明氮化后的荧光纤维膜具有较好的强度和柔韧性。

2.4 氮化温度对纤维膜物相及荧光强度的影响

氮化温度对纤维膜物相的形成以及荧光强度的影响很大, 图 6 为不同温度氮化 $\text{Ca}_{0.68}\text{Si}_9\text{Al}_3(\text{ON})_{16}:\text{Eu}^{2+}$ 荧光纤维膜的 XRD 图谱。由图 6 可知, $\text{Ca}_{0.68}\text{Si}_9\text{Al}_3(\text{ON})_{16}$ 晶相由 1350°C 开始形成, 随着氮化温度的升高, 在 1500°C 形成比较纯的相。当氮化

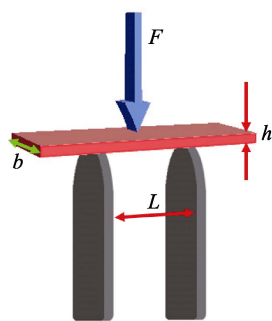


图 4 三点弯曲法测定氮化后荧光纤维膜强度的原理图
Fig. 4 Schematic illustration of strength test for fluorescent fiber film after nitriding by three point bending method

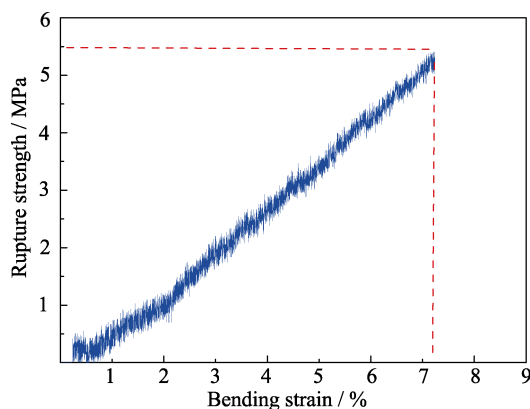


图 5 经 1500°C 氮化后荧光纤维膜的三点弯曲强度
Fig. 5 Three point bending strength of fluorescent fiber film after nitriding at 1500°C

温度升高到 1550°C , 位于 $2\theta=20^\circ\sim 30^\circ$ 之间的衍射峰会变弱, 说明 $\text{Ca}_{0.68}\text{Si}_9\text{Al}_3(\text{ON})_{16}$ 晶相纯度降低。这一结果和 $\text{Ca}_{0.68}\text{Si}_9\text{Al}_3(\text{ON})_{16}:\text{Eu}^{2+}$ 荧光纤维膜的荧光发射光谱图的强度变化规律相一致(图 7)。如图 7 所示, 发射光谱的强度随着氮化温度升高而增加, 但当氮化温度升高到 1550°C , 由于 $\text{Ca}_{0.68}\text{Si}_9\text{Al}_3(\text{ON})_{16}$ 晶相纯度降低以及温度猝灭的原因, 荧光发射光谱的强度反而降低。所以 1500°C 为本实验最佳氮化温度。这一结果与固相反应法合成 $\text{Ca}_{0.68}\text{Si}_9\text{Al}_3(\text{ON})_{16}$ 相比, 氮化温度降低了 200°C , 有利于节能环保。

2.5 Eu^{2+} 的浓度对纤维膜物相及荧光强度的影响

Eu^{2+} 的添加量对荧光纤维膜的物相及荧光强度影响也很大。图 8 为不同 Eu^{2+} 添加量的 $\text{Ca}_{0.68}\text{Si}_9\text{Al}_3(\text{ON})_{16}:\text{Eu}_x^{2+}$ ($x=0.05\sim 0.3$) 荧光纤维膜在氨气气氛下 1500°C 氮化 4 h 的 XRD 图谱, 由图可

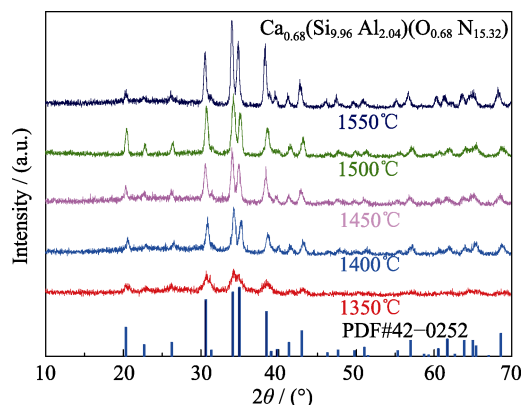


图 6 不同温度氮化 $\text{Ca}_{0.68}\text{Si}_9\text{Al}_3(\text{ON})_{16}:\text{Eu}^{2+}$ 荧光纤维膜的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of $\text{Ca}_{0.68}\text{Si}_9\text{Al}_3(\text{ON})_{16}:\text{Eu}^{2+}$ microbelts samples after nitriding at different temperatures

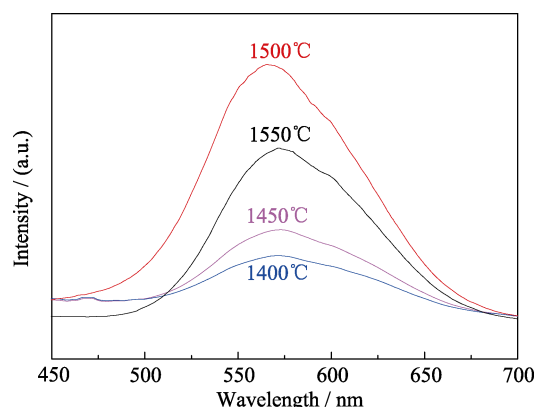


图 7 不同温度氮化的 $\text{Ca}_{0.68}\text{Si}_9\text{Al}_3(\text{ON})_{16}:\text{Eu}^{2+}$ 荧光纤维膜的荧光发射光谱图

Fig. 7 Emission spectra of $\text{Ca}_{0.68}\text{Si}_9\text{Al}_3(\text{ON})_{16}:\text{Eu}^{2+}$ microbelts samples after nitriding at different temperatures

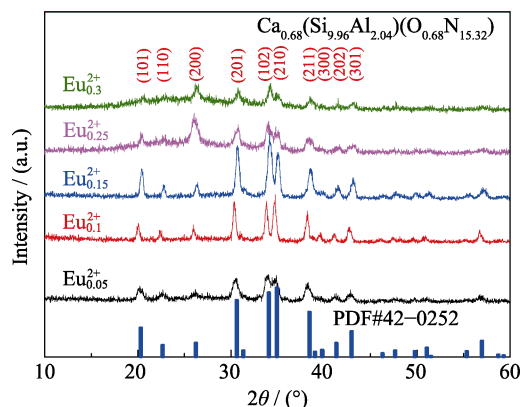


图 8 不同 Eu^{2+} 添加量的 $\text{Ca}_{0.68}\text{Si}_9\text{Al}_3(\text{ON})_{16}:\text{Eu}^{2+}$ 荧光纤维膜在氨气气氛下 1500°C 氮化 4 h 的 XRD 图谱

Fig. 8 XRD patterns of $\text{Ca}_{0.68}\text{Si}_9\text{Al}_3(\text{ON})_{16}:\text{Eu}^{2+}$ microbelts samples heat-treated at 1500°C for 4 h in flowing NH_3

知,随着 Eu^{2+} 浓度的增加, (102)和(210)衍射峰的相对强度增加,当 Eu^{2+} 浓度为 0.1 时达到最大。随着 Eu^{2+} 浓度继续增大, (102)和(210)衍射峰的相对强度逐渐减弱,这可能是由于在塞隆体系中 Eu^{2+} 取代 Ca^{2+} 所导致的,因为 Eu^{2+} 离子半径大于 Ca^{2+} 离子半径, Eu^{2+} 取代 Ca^{2+} 后晶格会膨胀,从而降低 $\text{Ca}_{0.68}\text{Si}_9\text{Al}_3(\text{ON})_{16}$ 晶体的浓度^[76]。当 Eu^{2+} 浓度远大于 0.1, 塞隆体系晶格的畸变越明显,就会形成更多的杂质相。这与添加不同 Eu^{2+} 浓度的 $\text{Ca}_{0.68}\text{Si}_9\text{Al}_3(\text{ON})_{16}:\text{Eu}_x^{2+}$ ($x=0.05\sim0.3$) 荧光纤维膜在常温下的激发和发射光谱相吻合。

图 9(a)为 $\text{Ca}_{0.68}\text{Si}_9\text{Al}_3(\text{ON})_{16}:\text{Eu}_x^{2+}$ ($x=0.05\sim0.3$) 荧光纤维膜在常温下的激发(发射波长 580 nm)光谱,该激发光谱表现为 300~550 nm 的宽峰发射,表明 $\text{Ca}_{0.68}\text{Si}_9\text{Al}_3(\text{ON})_{16}:\text{Eu}_x^{2+}$ ($x=0.05\sim0.3$) 荧光纤维膜可以被蓝光有效激发。发射峰强度随着 Eu^{2+} 浓度的增加而增大,当 Eu^{2+} 浓度为 0.1 时,强度达到最大。图 9(b)为 $\text{Ca}_{0.68}\text{Si}_9\text{Al}_3(\text{ON})_{16}:\text{Eu}_x^{2+}$ 荧光纤维膜在常温下的发射(激发波长 460 nm)光谱,表现为 400~700 nm 的宽峰发射光谱,发射峰值位于 580 nm,为黄光发射,色度比较明显,适合应用于滚刀检测。综上,激发和发射峰的强度随着 Eu^{2+} 浓度的增加而增大,当 Eu^{2+} 浓度为 0.1 时达到最大。

2.6 高温条件下荧光纤维膜的性能检测

盾构机以及 TBM 在掘进的过程中,由于刀盘滚刀与岩面的直接摩擦,会造成滚刀处于较高的温度状态,虽然辅以刀盘喷水降温的手段,但滚刀的温度仍可以达到 60°C 左右。因此,有必要对荧光纤维膜高温状态下的荧光效果和机械强度进行检测。本实验在 250°C 下测试了纤维膜的荧光强度,在 100°C 下测试了纤维膜的拉伸机械强度。图 10 为

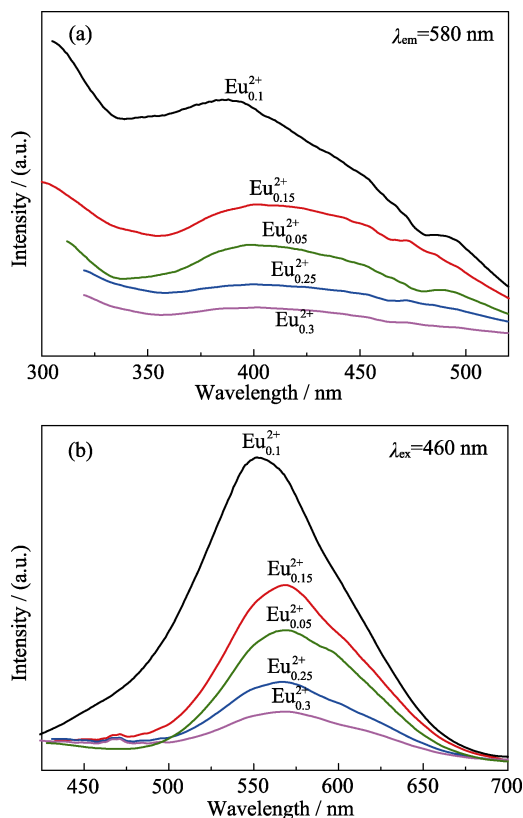


图 9 不同 Eu^{2+} 添加量的 $\text{Ca}_{0.68}\text{Si}_9\text{Al}_3(\text{ON})_{16}:\text{Eu}^{2+}$ 荧光纤维膜的激发(a)和发射(b)光谱图

Fig. 9 Effect of Eu^{2+} dropping concentration in $\text{Ca}_{0.68}\text{Si}_9\text{Al}_3(\text{ON})_{16}:\text{Eu}^{2+}$ microbelts phosphor mat at room temperature

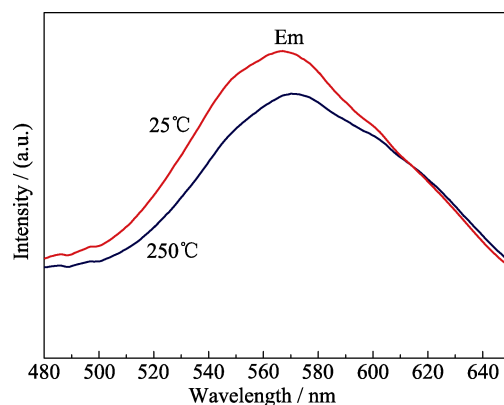


图 10 不同温度下荧光纤维膜的荧光发射峰的强度

Fig. 10 PL emission of $\text{Ca}_{0.68}\text{Si}_9\text{Al}_3(\text{ON})_{16}:\text{Eu}^{2+}$ microbelts phosphor mat tested at different temperatures

不同温度下纤维膜的荧光强度的对比结果,通过对比可知,高温下荧光强度仅仅下降了 10%,完全能够适应滚刀 60°C 工况下的荧光需求。图 11 为 100°C 下荧光纤维膜 500 次拉伸循环的强度,由图分析可知,纤维膜可以经受住 6 MPa 下 500 次循环的拉伸测试,可见该纤维膜高温下具有优异的机械强度。

2.7 纤维薄膜用于盘型滚刀的磨损检测

荧光纤维薄膜用于盾构机 TBM 的盘型滚刀磨损检测的整体思路为: 利用荧光纤维膜的激发发光特性, 将盘型滚刀和荧光纤维膜相结合, 并在刀仓内适当位置装上可以激发荧光纤维膜的芯片和可以观察盘型滚刀磨损后发光情况的高清防尘监控设备, 这样就可以在主控室实时监控滚刀的磨损情况, 集经济和安全于一体, 操作既简单又方便。

图 12 为我国自主研发的最大直径敞开式“彩云号”TBM 的照片, 该 TBM 由中铁隧道局集团和中铁工程装备有限公司联合研制, 该 TBM 刀盘开挖直径为 9.03 m, 盘型滚刀总数量 58 把, 其中中心双刃滚刀 4 把, 正滚刀 42 把, 边缘滚刀 12 把, TBM 总推力 25133 kN, 主驱动最大功率 4200 kW, 将应用于“亚洲第一铁路长隧”大瑞铁路高黎贡山隧道。高黎贡山隧道具有“三高四活跃”的地质特点, 因此盘型滚刀的检测将成为主要困难之一。

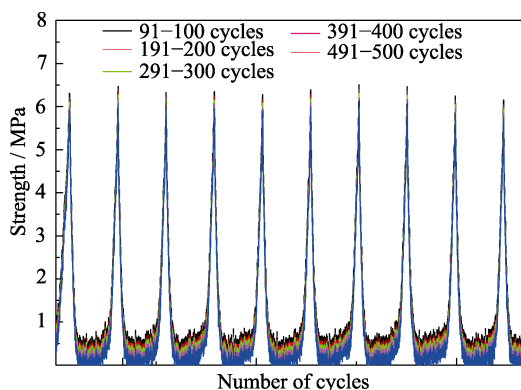


图 11 100℃下荧光纤维膜 500 次拉伸循环的强度曲线

Fig. 11 Strength curves of the $\text{Ca}_{0.68}\text{Si}_9\text{Al}_3(\text{ON})_{16}:\text{Eu}^{2+}$ microbelts phosphor mat under 500 cyclic tensile tests at 100℃.



图 12 中国自主研发的最大直径敞开式 TBM

Fig. 12 The largest diameter open TBM manufactured independently by China

图 13(a)为检测盘型滚刀磨损的系统原理, 主要由 1(盘型滚刀)、3(LED 芯片)、4(监控系统)和主控室组成。图 13(b)为盘型滚刀与荧光纤维膜结合的细部构造图, 将荧光纤维 360°置于盘型滚刀的刀圈内, 荧光纤维膜距离刀刃外缘的长度根据滚刀刀圈允许磨损的程度来确定。该系统检测滚刀磨损可以不用考虑盾构换刀人工带压进仓的危险, 也不用考虑 TBM 处于极其恶劣复杂的地质条件, 可以在主控室实时掌握滚刀磨损情况, 并做好相应记录, 在地质情况较好的地段进行换刀。该系统可以用来检测滚刀的正常磨损、滚刀偏磨、崩刃以及刀圈断裂等现场磨损情况, 具体如图 14 所示。

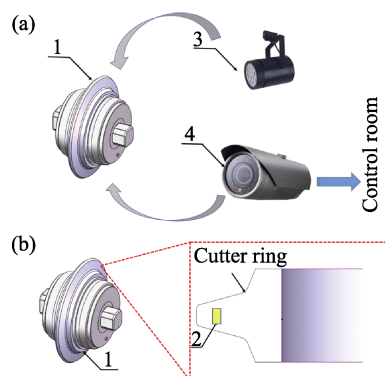


图 13 盘型滚刀磨损荧光检测系统示意图(a)和盘型滚刀与荧光纤维膜结合的细部构造图(b)

Fig. 13 Schematic diagram of fluorescence detection system for disc cutter wear (a) and detail structural drawing of disc cutter combined with fluorescent fiber film (b)

1-Disc cutter; 2-Fluorescent fiber film; 3-LED chip; 4-Monitoring system

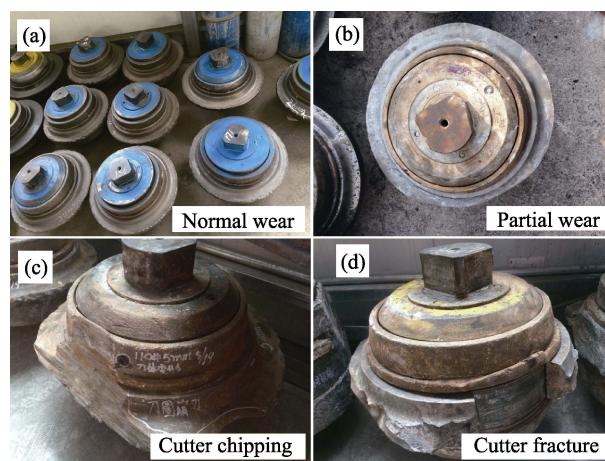


图 14 荧光纤维膜用来检测不同类型刀圈磨损的照片

Fig. 14 Pictures of fluorescent fiber film used to detect the different situation of the cutters wear

3 结论

采用静电纺丝与气相还原氮化相结合的方式制

备了 $\text{Ca}_{0.68}\text{Si}_9\text{Al}_3(\text{ON})_{16}:\text{Eu}^{2+}$ 带状荧光纤维薄膜。样品在微观上保持带状纤维结构,宏观上保持薄膜的状态,并具有一定的强度、温度、防水及化学稳定性。样品在 1500°C , Eu^{2+} 的浓度为 0.1 下保温 4 h 后的 XRD 图谱与 $\text{Ca}_{0.68}\text{Si}_9\text{Al}_3(\text{ON})_{16}$ 的标准卡片相符合。纤维膜可以被蓝光有效激发,表现为 400~700 nm 的宽峰发射光谱。纤维膜在高温条件下表现出较低的荧光衰减结果和较好的机械强度。将该荧光纤维膜用于盾构盘型滚刀的磨损检测,在主控室既可以实时掌握每把滚刀的磨损程度,减少了带压和高风险地质段的人工检测,大大节约投入成本和降低换刀作业人员的职业风险。

参考文献:

- [1] LIU Y Q, ZHANG X P, XIA Y N, *et al.* Magnetic field assisted electrospinning of aligned straight and wavy polymeric nanofibers. *Advanced Materials*, 2010, **22**(22): 2454–2457.
- [2] WU H, SUN Y, LIN D, *et al.* GaN nanofibers based on electrospinning: facile synthesis, controlled assembly, precise doping, and application as high performance photodetector. *Advanced Materials*, 2009, **21**(2): 227–231.
- [3] AGARWAL S, GREINER A, WENDORFF J H, *et al.* Electrospinning of manmade and biopolymer nanofibers-progress in techniques, materials, and applications. *Advanced Functional Materials*, 2009, **19**(18): 2863–2879.
- [4] WANG X F, DING B, SUN G, *et al.* Electro-spinning/netting: a strategy for the fabrication of three-dimensional polymer nanofiber/nets. *Progress in Materials Science*, 2013, **58**(8): 1173–1243.
- [5] HU J P, DING B, WANG X F, *et al.* One-step electrospinning/netting technique for controllably preparing polyurethane nanofiber/net. *Macromolecular Rapid Communications*, 2011, **32**(21): 1729–1734.
- [6] SONG H W, YU H Q, PAN G H, *et al.* Electrospinning preparation, structure, and photoluminescence properties of $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanotubes and nanowires. *Chemistry of Materials*, 2008, **20**(18): 4762–4767.
- [7] HOU Z Y, LI C X, YANG J, *et al.* One-dimensional CaWO_4 and $\text{CaWO}_4:\text{Tb}^{3+}$ nanowires and nanotubes: electrospinning preparation and luminescent properties. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, **19**(18): 2737–2746.
- [8] DONG G P, XIAO X D, LIU X F, *et al.* Intense red and yellow emissions from $\text{Sr}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}(\text{Eu}^{2+})$ electrospun nanofibers. *Journal of The Electrochemical Society*, 2009, **156**(11): J347–J350.
- [9] LI G G, HOU Z Y, PENG C, *et al.* Electrospinning derived one-dimensional $\text{LaOCl}:\text{Ln}^{3+}(\text{Ln}=\text{Eu}/\text{Sm}, \text{Tb})$ nanofibers, nanotubes and microbelts with multicolor-tunable emission properties. *Advanced Functional Materials*, 2010, **20**(20): 3446–3456.
- [10] XIE R J, HIROSAKI N, MITOMO M, *et al.* Photoluminescence of rare-earth-doped $\text{Ca}-\alpha\text{-SiAlON}$ phosphors: composition and concentration dependence. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, **88**(10): 2883–2888.
- [11] CAO G Z, METSELAAR R. α' -Sialon ceramics: a review. *Chemistry of Materials*, 1991, **3**(2): 242–252.
- [12] ZHANG H, HORIKAWA T, HANZAWA H, *et al.* Photoluminescence properties of $\alpha\text{-SiAlON}:\text{Eu}^{2+}$ prepared by carbothermal reduction and nitridation method. *Journal of the Electrochemical Society*, 2007, **154**(2): J59–J61.
- [13] LI H L, XIE R J, HIROSAKI N, *et al.* Phase purity and luminescence properties of fine $\text{Ca}-\alpha\text{-SiAlON}:\text{Eu}$ phosphors synthesized by gas reduction nitridation method. *Journal of The Electrochemical Society*, 2008, **155**(6): J175–J179.
- [14] YANG Y Y, HUANG H W. Application of rock mass classification in cutter life prediction of TBM. *Chinese Journal of Underground Space & Engineering*, 2005, **1**(5): 721–724.
- [15] MICHALAKOPOULOS T N, ANAGNOSTOU V G, BASSANOUM E, *et al.* The influence of steel styli hardness on the Cerchar abrasiveness index value. *International Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences*, 2006, **43**(2): 321–327.
- [16] ZHAO W, LIU M, DU Y, *et al.* Abnormal cutter wear recognition of full face tunnel boring machine (TBM). *China Mechanical Engineering*, 2007, **18**(2): 150–153.