

顾超, 王善民, 赵予生. 2021. 高温高压条件下纳米材料强度的测试和分析方法. 地球物理学报, 64(10):3532-3545, doi:10.6038/cjg2021P0523.

Gu C, Wang S M, Zhao Y S. 2021. A methodology for determining mechanical properties of nanomaterials at high pressure and temperature. *Chinese J. Geophys.* (in Chinese), 64(10):3532-3545, doi:10.6038/cjg2021P0523.

高温高压条件下纳米材料强度的测试和分析方法

顾超^{1,2}, 王善民^{1,2}, 赵予生^{1,2*}

1 南方科技大学物理系, 深圳 518055

2 南方科技大学前沿与交叉科学研究院, 深圳 518055

摘要 基于高温高压同步辐射 X 射线衍射和飞行时间中子衍射实验, 我们提出了一种通过衍射研究纳米材料本征力学性能的方法. 实验通过高压压缩实验对纳米晶和微米晶 Ni 的变形行为进行了对比研究; 二者在不同压力下的晶胞体积数据表明, 纳米晶 Ni 具有明显的弹性软化现象, 体弹模量比微米晶 Ni 减小约 10%. 研究表明, 纳米晶 Ni 的整体抗压缩性减小是由于该材料纳米晶壳层呈现为张应力状态, 具有较低的抗压缩性, 这与分子动力学模拟结果一致. 基于该方法, 通过定量分析衍射峰的宽化和偏移, 我们可以获得晶粒之间的高应力聚集区所产生的“微观/局部”屈服, 以及整个样品在应力下所产生的“宏观/整体”屈服. 我们的应变/应力图形分析方法还可以研究材料的屈服强度、高温高压条件下的晶粒破碎/长大、加工硬化/软化, 以及多晶体中的固有残余/表面应变. 本文提出的方法可以用于岩石矿物的高温高压流变强度的定量测定, 为研究岩石圈以及地幔物质的蠕变对流提供了高科技的研究手段.

关键词 同步辐射 X 射线衍射; 中子衍射; 高温高压; 纳米力学

doi:10.6038/cjg2021P0523

中图分类号 P541

收稿日期 2021-07-23, 2021-09-08 收修定稿

A methodology for determining mechanical properties of nanomaterials at high pressure and temperature

GU Chao^{1,2}, WANG ShanMin^{1,2}, ZHAO YuSheng^{1,2*}

1 Department of Physics, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China

2 Academy for Advanced Interdisciplinary Studies, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China

Abstract Based on the high P-T synchrotron X-ray and time-of-flight neutron diffraction experiments, we proposed a method to investigate the intrinsic mechanical properties of nanocrystalline materials according to the diffraction profile. Properties of nano- and micro-crystalline nickel were compared in a single high-pressure experiment. The lattice volume-pressure data indicated an elastic softening and the bulk modulus is reduced by 10% in nanocrystalline Ni, compared with that in micro-Ni. The results show that the enhanced overall compressibility of nanocrystalline Ni is a consequence of the higher compressibility of the surface shell of Ni nanocrystals, which supports the results of molecular dynamics simulation and a generalized model of nanocrystals with expanded surface shell. The analytical methods we developed based on the peak profile of diffraction data, allowing us to identify the “micro/local” yield due to high stress concentration at the grain-to-grain

基金项目 广东省创新与创业研究团队项目和创业研究小组计划(2016ZT06C279), 深圳孔雀计划(KQTD2016053019134356)共同资助.

第一作者简介 顾超, 男, 1986 年生, 研究助理教授, 主要从事高温高压新材料制备及力学性能研究. E-mail: guc@sustech.edu.cn

*** 通讯作者** 赵予生, 男, 1956 年生, 讲席教授, 主要从事合成制造超硬材料、高压设备装置技术集成、同步辐射和中子衍射技术及 3D 断层影像技术研究. E-mail: zhaoy@sustech.edu.cn

contacts and “macro/bulk” yield due to deviatoric stress over the entire sample. The graphic approach of our strain/stress analyses can also reveal the corresponding yield strength, grain crushing/growth, work hardening/softening, and thermal relaxation under high P-T conditions, as well as the intrinsic residual/surface strains in the polycrystalline bulks. The methods proposed in this work can be used for the quantitative determination of rheological strength of rocks and minerals at high temperature and high pressure, which provides a high-tech means for the study of creep and convection of lithosphere and mantle materials.

Keywords Synchrotron X-ray diffraction; Neutron diffraction; High-pressure and temperature; Nano-mechanics

0 引言

纳米晶材料是由纳米尺寸(<100 nm)晶粒所组成的材料.当晶体材料的晶粒大小或外形尺寸与特定的物理量相当时,如平均自由程、位错体积、铁磁畴、铁电畴或声子相干长度等,相应的物理现象将会发生明显的变化.因此,通过控制晶粒尺寸对晶体材料进行微观结构调控,有望产生新现象和行为,实现材料在性能上的革新.除了尺寸因素,纳米晶材料在微观结构上也不同于微晶材料,纳米晶体通常可以用核-壳(core-shell)模型来描述,即包括晶格完美的晶核部分和“无序”的表面原子层,其原子排列既不同于有序的晶态,也不同于无序的非晶态(玻璃态).当晶粒尺寸减小到纳米级时,壳层可占整个材料的50%甚至更多,由于纳米表层的原子构造和原子之间的键等都与完美晶体不同,其性能也不同于晶体或非晶体,因此,可通过尺寸效应对材料的性能进行调节.大量的实验研究表明,随着晶粒尺寸从微米减小到纳米级,材料的各种性能,如相稳定性(Chen et al., 1997)、熔化温度(Goldstein et al., 1992)、屈服强度(Chen et al., 2005; Wang et al., 2007)、弹性模量(Tolbert and Alivisatos, 1995; Jiang et al., 1998; Wang et al., 2003, 2004)、电子结构(van Buuren et al., 1998)等都会发生明显的改变.

目前,利用传统的力学测试方法难以研究纳米材料的变形机理和本征力学性能.以纳米晶材料的硬度研究为例,根据经典的Hall-Petch关系(Hall, 1951; Petch, 1953),可以预测多晶材料的强度随着晶粒尺寸的减小而增加.虽然这种关系是根据经验建立起来的,但它在许多纳米晶体金属和合金中得到了验证(Chen et al., 2005; Qian et al., 2005; Zhao et al., 2007). Hall-Petch效应一般归因于位

错在晶界处的塞积阻碍了塑性变形过程,使后续的位错运动需要更大的应力来开动,从而导致硬度等力学性能的提升.因此,在晶粒尺寸较小的材料中,晶界密度的增加会对位错运动造成更大的阻碍,宏观表现为强度或硬度的增加.然而,实验和分子动力学模拟结果表明(Chokshi et al., 1989; Lu et al., 1990; Palumbo et al., 1990; Chang et al., 1992; Khan et al., 2000),在一些晶粒尺寸在3~20 nm范围内的金属和合金中, Hall-Petch关系并不适用.在这些材料中,当晶粒尺寸小于某一临界值时,硬度随着晶粒尺寸的减小而减小或保持不变,这种现象被称为反Hall-Petch效应.在一些情况下,实验观察到的反Hall-Petch效应可能并非是材料的本征性能,而是由于孔隙或夹杂物的存在使材料的强度或硬度下降.其中,屈服强度并不是材料的固有特性,它取决于材料的内部结构、化学成分以及加载条件.在纳米材料中,特定的化学组分或缺陷密度分布的差异,可以极大地改变材料的屈服强度.在具有高脆性和低韧性的陶瓷材料中,传统的压痕和拉伸试验方法都不适合研究陶瓷材料的尺寸效应,对本征纳米效应和变形机制的研究也十分匮乏.此外,对于三轴加载下纳米晶材料塑性变形的位错形核、扩展和塞积过程,以及它们随压力和温度的变化趋势,仍然没有很好的方法可以进行表征.

通过衍射峰宽分析材料的应变或强度是科学界广泛使用的一种经典方法,通常被称为Williamson-Hall法或其演化法(Williamson and Hall, 1953; Gerward et al., 1976).该方法可以克服传统压痕或变形实验中常见的样品孔隙或杂质问题.一般来说,多晶衍射图谱是仪器参数、晶粒尺寸分布和晶格沿衍射矢量方向变形的卷积函数.在高压压缩实验中,衍射峰的宽化表明沿着衍射矢量方向的非均匀应变的分布(Weidner et al., 1994a),这些应变源于不同晶体取向的晶粒在受力方向上的形变,以及在粉末

压缩实验中晶粒间接触位置的应力集中. 当偏应力接近屈服强度时, 试样开始塑性流动, 衍射峰宽度达到最大值. 通过分析不同的 hkl 晶面衍射峰宽随压力的变化, 可以得到不同的应变值, 进而得到样品的屈服强度. 基于以上方法, 为了更好地理解纳米材料的力学性能和变形机理, 尤其是在高温高压下的变形行为, 我们进行了一系列的同步辐射 X 射线衍射和中子衍射实验来研究纳米材料的本征特性. 为了准确地表征纳米材料的独特性能, 我们使用相同的技术研究了纳米晶和微米晶材料, 并在某些情况下, 将这两种材料在同一个高温高压实验中进行直接比较. 本文使用的方法可以用于岩石矿物的高温高压流变强度的定量测定, 通过该方法测定的流变实验结果可以为评估中上地壳流变结构, 与发生在中上地壳的地震及其余震深度分布规律提供实验数据支持, 为反映大陆中上地壳的真实情况提供新的研究方法, 为研究岩石圈以及地幔物质的蠕变对流提供了高科技的研究手段.

1 材料与方法

镍(Ni)是一种具有重要技术意义的 $3d$ 过渡金属. 纳米晶 Ni 一直是许多实验和理论工作的重点研究载体. 在前期的研究中, 纳米晶 Ni 的力学、电学、磁性、弹性和扩散系数等性质已经得到了广泛的研究(Bonetti et al., 1999; Chen et al., 2000; Rekhi et al., 2001; Budrovic et al., 2004; Shan et al., 2004). 本研究选用微米晶和纳米晶 Ni 粉为研究对象, 微米晶 Ni 粉的纯度为 99.8%, 粒度分布为 $3\sim 7\ \mu\text{m}$, 纳米晶 Ni 粉是通过将商业微米晶 Ni 粉(Alfa Aesar, 99.999%)进行高能球磨制备的. 球磨时将 5 g 镍粉和 30 个质量为 1 g 的淬火钢球放入球磨罐, 用 SPEX 8000 球磨机研磨 30 小时. 球磨过程是在具有氩气环境的手套箱中操作的, 手套箱中氧气含量小于 1×10^{-6} . 通过差示扫描量热法(Differential Scanning Calorimetry, DSC)(Shen et al., 1995)测定居里转变温度表明, 制备的纳米晶 Ni 中含有约 1 at% 的铁杂质. 根据 X 射线衍射峰宽分析, 纳米晶 Ni 粉的平均晶粒尺寸为 $12\sim 13\ \text{nm}$. 两种 Ni 粉的中子衍射谱在布拉格角为 40° 、 90° 和 150° 位置均未发现择优取向. 高压 X 射线衍射实验是在美国布鲁克海文国家实验室的国家同步光源 X17B2 线站上进行的. 实验选择六面顶压砧装置对样品进行加压和升温(Weidner et al., 1992), 为了进行对比实验,

纳米晶和微米晶 Ni 被放置在同一个氮化硼管中, 中间由 NaCl 隔开. 除了隔离样品, NaCl 也同时作为内标压物质, 通过 Decker 状态方程对 NaCl 进行压力标定(Decker, 1971). 常压下的飞行时间中子衍射实验(time-of-flight, TOF)是在美国洛斯阿拉莫斯国家实验室 HIPPO (High-Pressure Preferred Orientation) 光束线上进行的(Wenk et al., 2003).

2 纳米晶材料的力学性能测试与分析

2.1 纳米晶 Ni 的弹性软化

在目前对纳米晶材料的性能研究中, 晶粒尺寸对材料弹性性能的影响仍然是一个有争议的问题. 例如, 在早期的研究中发现, 纳米晶材料的杨氏模量值远远低于与之对应的微米晶材料(Gleiter, 1989). 尽管这种软化现象在一定程度上可以归因于制备的材料中存在较大体积分数的孔隙和微裂纹, 但随后基于无孔隙纳米晶样品的实验和理论计算(Shen et al., 1995)结果仍然表明, 当晶粒尺寸小于 20 nm 时, 材料显示出了明显的弹性软化现象. 与之相反, 在一些使用 X 射线衍射进行表征的压缩实验中, 纳米晶材料的体弹模量高于常规微米晶材料(Tolbert and Alivisatos, 1995; Jiang et al., 1998; Wang et al., 2003, 2004). 此外, 在 Fe、Ni、MgO 和 CuO 等材料中, 压缩性能又显示出了与晶粒尺寸无关的现象(Chen et al., 2000; Rekhi et al., 2001; Zhang et al., 2007; Chen et al., 2008). 以上研究结果表明, 晶粒尺寸对材料弹性性能的影响可能不存在一个普适性的规律, 其中一些研究的结论可能是不确定的. 原因有两方面, 一方面是这些实验研究大多只关注纳米晶材料本身, 并没有与早期研究的常规材料数据进行对比, 从而忽略了不同测试技术中系统误差造成的影响; 另一方面, 纳米晶的弹性变形行为过于微小, 无法用常规的实验方法来检测. 为了解决这些问题, 我们利用同步辐射 X 射线衍射对装载在同一腔体内的纳米晶和微米晶 Ni 进行了高压压缩性能研究(Zhang et al., 2007). 这种方法可以消除仪器响应和压力/偏应力测定所产生的系统误差, 从而可以检测出二者在压缩过程中的微小差异(Hazen, 1993; Zhang et al., 2013).

纳米晶和微米晶 Ni 在常压和 7.4 GPa(实验的最高压力)下的 X 射线衍射(XRD)图谱如图 1 所示. 由于在高能球磨细化晶粒过程中引入了表面应变效应, 纳米晶 Ni 的晶格常数略大于微米晶 Ni 的.

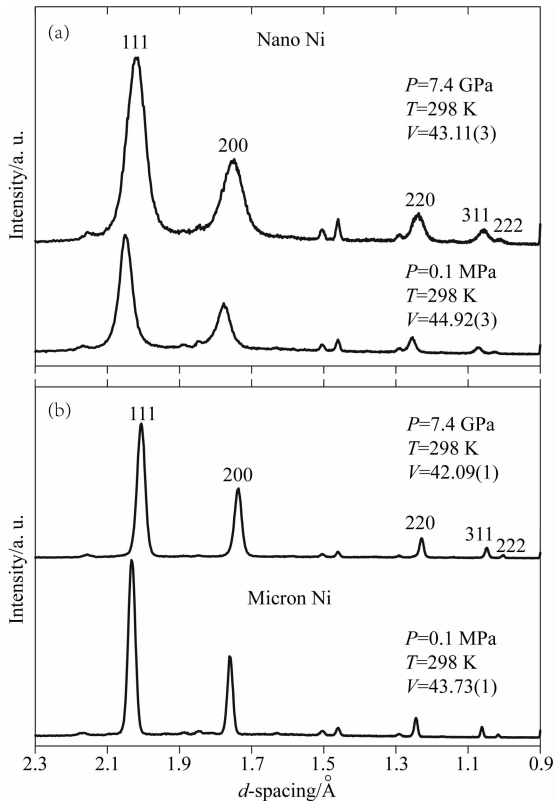


图 1 (a)纳米和(b)微米 Ni 在 298 K 和选定压力下的 X 射线衍射图谱

在 d 值为 1.3 和 1.5 Å 附近对应的小峰为铅(Pb)的荧光峰。

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of (a) nanocrystalline and (b) microcrystalline Ni at 298 K and selected pressures

The minor peaks around d -spacing values of 1.3 and 1.5 Å are Pb fluorescence lines.

此外,球磨过程引入的 Fe 杂质也会使衍射峰向更大的 d 值方向偏移(McKeehan, 1923). 从图 1 中可以看出,纳米晶 Ni 的衍射峰明显比微米晶 Ni 的衍射峰宽. 这种宽化一方面来自于晶粒细化,另一方面源于球磨过程中产生的位错导致晶体中缺陷密度增加,从而引入了微观晶格应变.

利用实验得到的衍射图谱,首先通过衍射峰强度的高斯拟合确定了衍射峰位置,然后利用纳米晶和微米晶 Ni 的 111、200、220、311 和 222 衍射峰,基于立方晶胞的最小二乘法拟合计算得出了纳米晶和微米晶 Ni 的晶胞体积(V),其标准偏差分别为 0.05%~0.1%和 0.02%~0.03%. 纳米晶和微米晶 Ni 的晶胞压缩率 V/V_0 (V_0 为常压下的晶胞体积)随压力变化的趋势如图 2 所示. 从图 2 中可以看出,纳米晶 Ni 比微米晶 Ni 的抗压性能更差.

为了对二者的体弹模量进行定量比较,使用欧拉有限应变状态方程(Birch, 1978)对图 2 的数据进行拟合. 在状态方程中,压强 P 可表示为应变 f 的

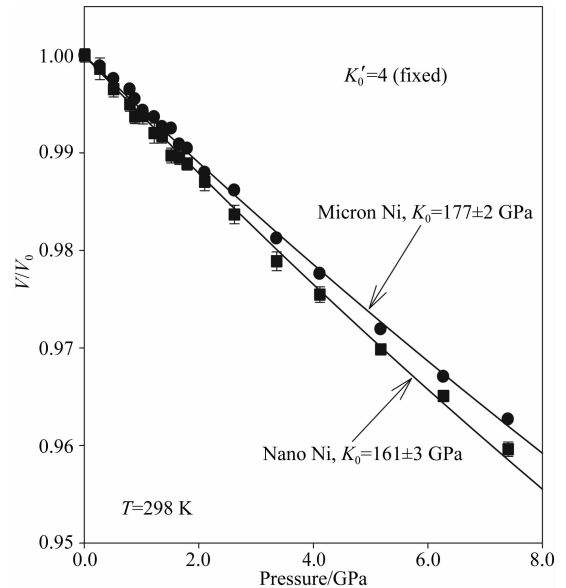


图 2 归一化单胞体积 V/V_0 随压力的变化关系
实线为数据点的二阶欧拉有限应变状态方程最小二乘法拟合曲线. 微米 Ni 的误差限小于图中符号的尺寸,因此没有显示.
Fig. 2 Variation of the normalized unit-cell volume, V/V_0 , as a function of pressure

The solid curves represent the results of least squares fit using a second-order Eulerian finite-strain equation of state. The error bars for microcrystalline Ni is smaller than the size of symbols and is hence invisible.

三阶方程:

$$P = 3f(1 + 2f)^{5/2} \cdot K_0 [1 - 2\xi f + \dots], \quad (1)$$

其中,

$$\xi = \frac{3}{4}(4 - K'_0),$$

$$f = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-2/3} - 1 \right].$$

式中, K_0 和 K'_0 分别为绝热体弹模量及其在环境温度下关于压力的导数. 由于本实验压力范围有限,对 K'_0 影响较小,故可采用二阶状态方程对体弹模量进行计算,即式(1)中 $\xi = 0$. 此时对图 2 所示数据进行拟合,可得纳米晶和微米晶 Ni 的体弹模量分别为 $K_0 = 161 \pm 3$ GPa 和 $K_0 = 177 \pm 2$ GPa. 该结果表明,纳米晶 Ni 比微米晶 Ni 的可压缩性高约 10%.

在早期的研究中,Chen 等(2000)利用 X 射线衍射和金刚石对顶砧技术研究了纳米晶 Ni 的压缩性能,根据晶格体积从常压到 55 GPa 的变化趋势,计算得出纳米晶 Ni 的体弹模量为 185.4 ± 10 GPa, 与之前报道的微米晶 Ni 的体弹模量 180 GPa 接近. 在另一项研究中,Rekhi 等(2001)通过实验和第一性原理计算分别得到了纳米晶 Ni ($K_0 = 228 \pm 15$ GPa)和微米晶 Ni ($K_0 = 217$ GPa)的体弹模量,结果

表明二者数值相当. 与我们目前的实验结果不同, 这两项研究都得出晶粒尺寸对 Ni 的压缩性能没有影响. 然而, 无论在实验或理论计算中, 都会有系统误差存在, 在对不同方法得到的体弹模量数值进行比较时, 由于系统误差的影响, 会增加结果的不确定性. 本研究采用的实验方法可以消除压力和偏应力这两个变量的误差, 更适用于压缩性能中细微差异的检测.

纳米晶材料由于表层原子密度降低, 压缩性通常会增加 (Gleiter, 1989; Trapp et al., 1995). 然而, 到目前为止, 基本没有关于纳米晶表面原子排列的具体信息, 也没有实验方法可以直接区分表面区域和晶体内部之间的压缩行为. Palosz 等 (2002) 在一系列研究中表明, 对于纳米晶材料, 很难从布拉格衍射峰的位置的变化中得到晶格参数, 从而无法得到有效的体弹模量. 由此, 他们提出了一种纳米晶粉末衍射数据的分析方法, 该方法基于单个布拉格衍射峰计算晶格常数, 并称之为“表观晶格常数” (apparent lattice parameters, alp), 在数值上与 $Q = 2\pi/d$ 相关, 其中 d 为 hkl 衍射峰对应的晶面间距, 单位为 \AA . 理论计算和实验结果都表明 alp 值与 Q 具有复杂的相关性, 并具有一定的特征极小值和极大值. 仔细分析这些特征就有可能揭示纳米晶的晶体结构和特征, 特别是表面层的结构和变形行为. 根据 Palosz 的分析, 在很大的 Q 值下观测到的衍射数据可以用来研究晶核的性质 (即纳米晶核的真实晶格常数), 而在较小的 Q 值下观测到的衍射数据则对晶粒表面 (即壳层) 的结构信息更加敏感.

基于 alp 的概念, 在目前的实验结果中根据不同的衍射峰分别计算了纳米晶和微米晶 Ni 的单体体积 (alp)³, 并用公式 (1) 对其进行拟合, 得到与 Q 值相对应的体弹模量如图 3 所示. 对于微米晶 Ni, 通过不同衍射峰得到的体弹模量数值基本相同, 与 Q 值无相关性; 对于纳米晶 Ni, 在 $Q = 3.1 \sim 3.5 \text{ \AA}^{-1}$ 时的体弹模量明显低于 $Q = 5.0 \sim 5.9 \text{ \AA}^{-1}$ 时的数值 (减小约 10%). 由于粉末 X 射线衍射实验可获得的 Q 值范围有限, 实验得到 Ni 的 Q 值范围较窄 ($\approx 3 \sim 6 \text{ \AA}^{-1}$), 无法准确地确定晶格常数, 从而无法准确地确定晶核的压缩性能. 然而, 对于具有表面壳层应变 (膨胀) 的纳米晶广义模型 (Palosz et al., 2002; Zhang et al., 2007; Chen et al., 2008) (如图 3 中的插图所示), 我们的研究表明纳米晶 Ni 的表面层比晶粒内部的可压缩性更强. 据此还可以推断, 与晶粒内部相比, 表面壳层具有某种膨胀结构,

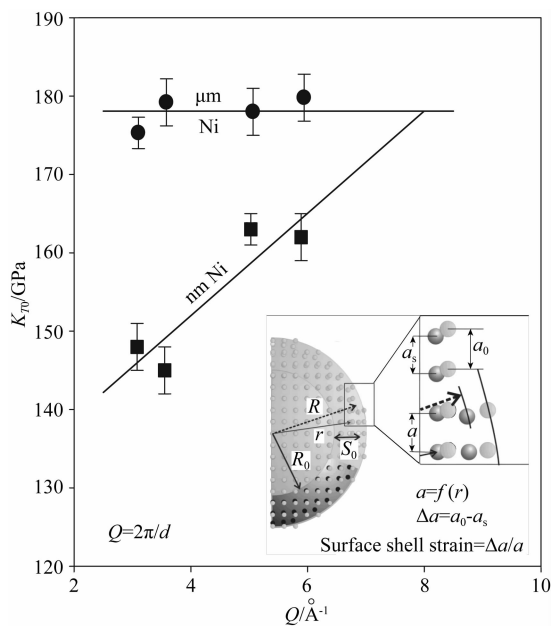


图 3 不同衍射矢量 Q 下纳米晶和微米晶的体弹模量. 体弹模量数值通过“表观晶格常数”由单独的布拉格衍射峰计算得出

右下角插图是具有表面拉伸应变的纳米晶 Ni 的广义模型, R_0 是完美晶格区域 (晶核) 半径, S_0 为表面层厚度, a_0 是完美晶格下 (晶核) 的原子间距离, a_s 是晶粒表面的原子间距离.

Fig. 3 The bulk moduli of nano- and micro-crystalline Ni at the corresponding diffraction vectors Q ($Q = 2\pi/d$). The bulk modulus values plotted here are determined based on the “apparent lattice parameters” calculated from individual Bragg diffraction

The insert at the lower right is a generalized model of a Ni nanocrystal with strained (expanded) surface layer, where R_0 is radius of the perfect crystal lattice (core) area, S_0 the thickness of the surface shell, a_0 interatomic distance in the perfect crystal lattice (in the core) and a_s interatomic distance at the grain surface.

原子间距离更长.

有研究者利用分子动力学模拟研究了纳米晶 Ni 体弹模量的晶粒尺寸依赖性 (Zhao et al., 2006), 计算的 P - V 数据表明纳米晶 Ni 比单晶 Ni 的体弹模量减小了 7%, 与我们的研究结果十分接近. 如果将块体纳米晶的体弹模量表示为晶粒表面壳层和内部核的模量组合, 利用一个简单的混合定则模型可以得出在 286 K 时表面壳层的体弹模量比晶粒内核小 9.2%, 该结果也与我们的实验结果一致. 因此, 实验和理论计算都表明, 纳米晶 Ni 的“整体”抗压缩性的减小是晶粒表面壳层抗压缩性减小的结果. 我们的研究表明, 将粉末衍射与压缩实验相结合的方法是探索纳米材料表面壳层结构和行为的有效手段.

2.2 纳米晶 Ni 的表现应变和晶粒尺寸计算方法

屈服强度(σ_y)是材料的一个重要性能指标,用来定义塑性变形和黏滞流动的初始阶段,通常由材料的应力-应变曲线测量来确定.高强度同步辐射 X 射线衍射技术和飞行时间中子衍射技术则可以在原子尺度上对块体样品进行形变研究(Weidner et al., 1994a; Zhang et al., 2002; Brown et al., 2003; Qian et al., 2005). 基于经典的 Williamson-Hall 方法及其后续演化方法(Williamson and Hall, 1953; Gerward et al., 1976; Weidner et al., 1994b; Révész et al., 1996; Ungár and Borbély, 1996; Ungár and Tichy, 1999),可以从衍射数据的峰宽分析中得到应变、强度、位错密度和晶粒尺寸等信息. 我们对纳米晶和微米晶 Ni 进行了 3 次高压同步辐射 X 射线衍射实验和 2 次高温中子衍射实验. 在所有的同步辐射 X 射线衍射实验中,纳米晶和微米晶 Ni 被装入同一样品腔,以便直接和准确地对比二者的性能差异. 在中子衍射实验中,将 Ni 粉装入直径为 6.35 mm 的钒管中,在真空条件下进行原位加热,温度范围为 318~1073 K,每个衍射图谱的采集时间为 2 h. 图 4 和图 5 分别为选定压力和温度下的同步辐射 X 射线衍射和中子衍射图谱,显示了不同

温压条件下峰宽的变化.

由于实验结果是将两种不同晶粒尺寸的样品进行对比,因此必须考虑晶粒尺寸对衍射峰宽的影响. 谢乐公式给出了晶粒尺寸与衍射峰半高宽之间的关系: $L = k\lambda/\Delta(2\theta)_{\text{size}} \cos\theta$, 其中, L 为晶粒尺寸, k 为谢乐常数, $\Delta(2\theta)_{\text{size}}$ 为特定波长 λ 下 2θ 处衍射峰的半高宽. 根据布拉格方程: $\lambda = 2d\sin\theta$, 利用晶面间距 d 和 2θ 之间的关系,可得 $\Delta(2\theta) = 2(\Delta d/d)\tan\theta$. 谢乐公式可用晶面间距 d 表示为: $L = kd^2/\Delta d_{\text{size}}$. 将 $\Delta d_{\text{size}} = kd^2/L$ 代入峰宽的高斯函数表达式的半高宽反卷积形式: $\Delta d_{\text{obs}}^2 = \Delta d_{\text{ins}}^2 + \Delta d_{\text{size}}^2 + \Delta d_{\epsilon}^2(P, T)$, 同时将方程用整体应变 $\Delta d/d$ 进行归一化可得:

$$\frac{\Delta d_{\text{obs}}^2}{d^2} = (\epsilon^2 + \Delta d_{\text{ins}}^2/d^2) + (k/L)^2 \cdot d^2(P, T), \quad (2)$$

其中, Δd_{obs} 、 Δd_{ins} 、 Δd_{ϵ} 和 Δd_{size} 分别为实验观察到的衍射峰半高宽、仪器造成的半高宽宽化、应变造成的半高宽宽化和晶粒尺寸造成的半高宽宽化. 公式(2)在本质上等同于经典的 Williamson-Hall 方法及其后续的演化方法(Williamson and Hall, 1953; Gerward et al., 1976; Weidner et al., 1994b; Révész et al., 1996; Ungár and Tichy, 1999). 根据我们之前的工作(Zhao et al., 2007),公式(2)可以用来量化高温

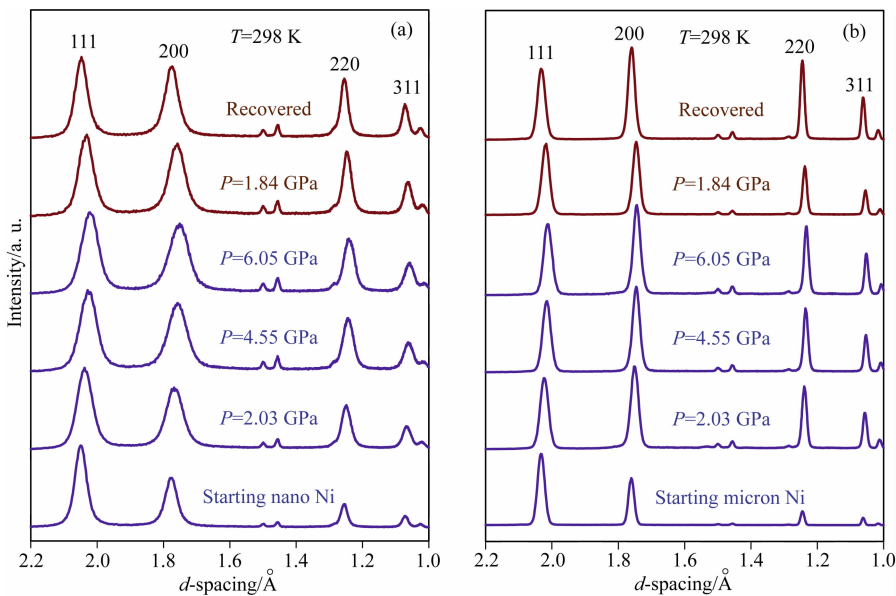


图 4 (a)纳米晶和(b)微米晶 Ni 在 298 K 和选定压力下,从单次高压实验得到的同步辐射 X 射线衍射图谱
图中最高采谱压力为 6.05 GPa(样品发生宏观屈服),图中蓝色和深红色分别代表升压和卸压过程.

hkl 衍射峰的强度通过室温下(111)晶面的峰强进行归一化,以便进行峰宽的对比.

Fig. 4 Synchrotron X-ray diffraction patterns of (a) nano and (b) micron Ni at 298 K and selected pressure conditions, obtained from a single high pressure experiment

The patterns plotted are from the experiment at pressures up to 6.05 GPa (i. e., after the bulk yielding of samples), with the blue and dark-red colors indicating compression and decompression, respectively. The peak intensities of the hkl diffractions are normalized relative to that of (111) at ambient conditions for width comparison purpose.

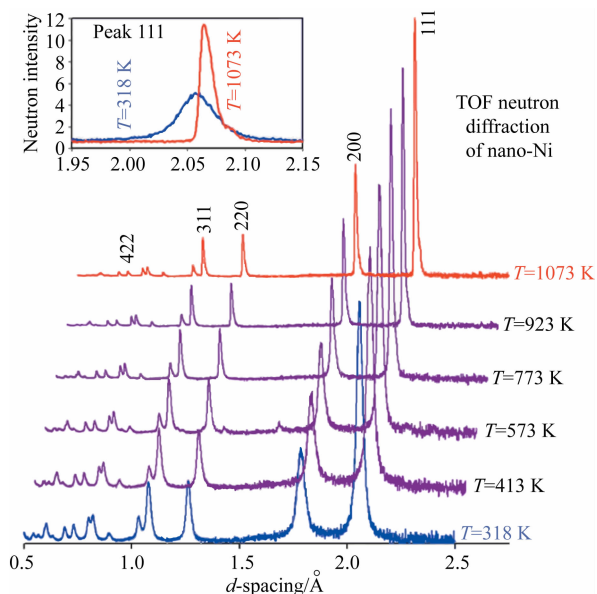


图5 纳米晶 Ni 在常压和选定温度下的飞行时间中子射线衍射图谱

hkl 衍射峰的强度通过 1073 K 下(111)晶面的峰强进行归一化, 以便对峰宽进行对比. 左上图为(111)晶面的衍射峰在温度为 318 K 和 1073 K 的放大对比图, 纵坐标为中子衍射强度. Fig. 5 The time-of-flight neutron diffraction patterns for nano Ni at atmospheric pressure and selected temperatures. The peak intensities of the hkl diffractions are normalized relative to that of (111) at $T=1073$ K for width comparison purpose. The insert at the top left shows the blow-up as well as comparison of the (111) peak between $T=318$ K and $T=1073$ K, with vertical axis being the neutron intensity.

高压下由非均匀应力、晶格变形和位错密度改变引入的应变, 还可以用于量化仪器响应和多晶材料晶粒尺寸对衍射数据的贡献. 由于半高宽以 \AA 为长度单位, 公式(2)可以应用于任何衍射数据, 而不依赖于探测模式(能量色散、角色散和飞行时间). 公式(2)是一个典型的 $Y = a + b \cdot X$ 函数, 因此, 可以通过拟合 $\Delta d_{\text{obs}}^2/d^2$ 与 $d^2(P, T)$ 曲线, 从纵坐标截距和斜率得到表观应变 $\epsilon_{\text{apparent}}^2 = \epsilon^2 + \Delta d_{\text{ins}}^2/d^2$ 和平均晶粒尺寸 L . 将实验得到的衍射数据利用该方法进行拟合的结果如图 6 所示.

图 6 所示数据表明, 观测到的原始数据(图 6 中黑色空心圆圈)呈现出显著的分散性, 并且随着压力增加分散性增大. 这种数据的分散性在微米晶 Ni 或其他微米尺度的陶瓷或矿物样品中并未被发现. 由于数据点分散, 不能通过简单的直线对其进行拟合进而得出应变和晶粒尺寸信息. 由此, 我们提出了一种基于不同晶面的杨氏模量的修正方法:

$$E_{hkl} = 1 / \left(S_1 + \frac{1}{2} S_2 \right), \quad (3)$$

其中, S_1 和 S_2 为弹性柔度数据. 对于纳米 Ni, 我们根据衍射弹性比的平方(DER^2), 提出了以下归一化路线, 并选择柔度最小($hkl = 111$)或最大($hkl = 200$)的晶面作为参考:

$$\text{DER}^2 = (E_{hkl}/E_{111})^2, \quad (4)$$

以及

$$\text{DER}^2 = (E_{hkl}/E_{200})^2. \quad (5)$$

通过将 DER^2 与观测到的原始数据相乘, 我们可以对不同晶面的应变差进行修正, 基于单晶 Ni 的弹性常数数据, 修正后的数据如图 6 中蓝色和青色实心圆点所示. 修正后的数值在 $\Delta d_{\text{obs}}^2/d^2$ 与 $d^2(P, T)$ 图中可以很好的用直线拟合, 从而能够推导出表观应变和晶粒尺寸信息. 通过 $(E_{hkl}/E_{111})^2$ 和 $(E_{hkl}/E_{200})^2$ 的校正, 我们分别得到了表观应变的上限和下限值.

2.3 纳米晶 Ni 的屈服与升压-卸压能量耗散

我们通过两组同步辐射 X 射线衍射实验在室温下同时研究了纳米晶和微米晶 Ni 的加载和卸载循环. 在两次衍射实验的最大压力下(分别为 1.4 和 6.0 GPa), 用公式(2)测定的纳米晶 Ni 的应变绝对值比微米晶 Ni 高 3~4 倍. 为了便于比较, 我们将实验得到的应变与在最高压力下的最大应变值进行了归一化, 结果如图 7 所示. 从图 7 中可以看出, 微米晶 Ni 在 $P_{y1} = 0.4$ GPa 和 $P_{y2} = 1.6$ GPa 有两个明显的屈服点, 对应的归一化应变值分别为 $\epsilon^{\text{norm}} = 0.7$ 和 $\epsilon^{\text{norm}} = 1.0$. 第一个屈服点代表粉末在压缩过程中在晶粒接触位置的高应力集中处产生的“局部”屈服; 第二个屈服点表示整个样品的“宏观”塑性变形, 也是经典力学中“屈服”的真正含义.

相比之下, 在纳米晶 Ni 中并没有观察到这两个屈服点, “局部”塑性变形阶段预计在远低于 0.4 GPa 的压力下发生, 很难用我们目前使用的实验技术来确定. 另一方面, 纳米晶 Ni 在高应变下观察到了明显的加工硬化作用. 根据最大压力的不同, 纳米晶 Ni 在卸载时具有更大的应变回复率, 约为 83%~84%, 而微米晶 Ni 仅为 49%~52%. 不可回复的应变可以由晶间(如弹性和塑性的各向异性)或晶内(如应力和位错密度的非均匀分布)机制引起. 前期的研究(Budrovic et al., 2004)表明, 纳米晶 Ni 在单轴拉伸作用下, 位错密度可完全恢复. 在我们的三轴压缩实验中, 纳米晶 Ni 不可回复的部分源于晶粒之间(弹性和塑性的各向异性)的应变, 而微米晶 Ni 的不可回复的部分源于晶粒内部(位错密度)的应变.

从图 7 中还可以看出, 屈服后的样品(b)比屈服前的样品(a)具有更显著的加载-卸载迟滞回线, 但

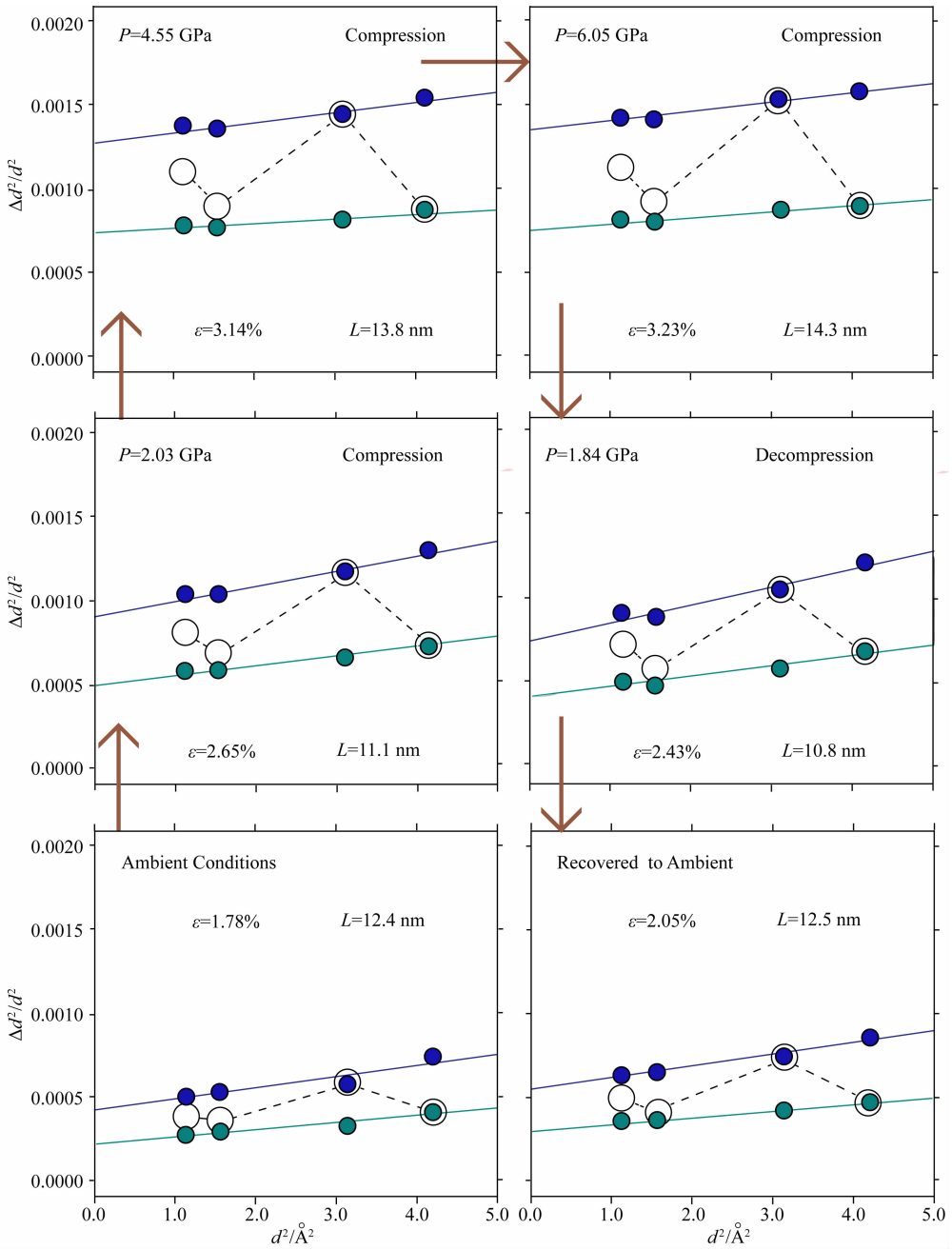


图 6 纳米晶 Ni 中 $\Delta d^2_{obs.}/d^2$ 随 $d^2(P, T)$ 的变化趋势

图中黑色空心圆圈代表了高度分散的原始数据. 经过 $DER^2 = (E_{hkl}/E_{200})^2$ 和 $DER^2 = (E_{hkl}/E_{111})^2$ 修正的数据分别为实心深蓝色和深青色圆圈. 实线代表了经过 DER^2 修正后的线性拟合结果, 纵坐标截距为表观应变, 斜率提供了晶粒大小信息. 应变 ϵ 和晶粒尺寸 L 是由 $(E_{hkl}/E_{200})^2$ 和 $(E_{hkl}/E_{111})^2$ 修正后得到平均值. 红色箭头代表实验升压和卸压过程.

Fig. 6 The plot of $\Delta d^2_{obs.}/d^2$ versus $d^2(P, T)$ for nano-Ni

In all panels, the highly scattered raw data are shown as the open black circles. The data corrected by $DER^2 = (E_{hkl}/E_{200})^2$ and by $DER^2 = (E_{hkl}/E_{111})^2$ are respectively shown as solid blue and dark cyan symbols. The solid straight lines show the linear regression results of the DER^2 corrected data, with the ordinate intercept providing apparent strains and the plot slopes providing grain size information. The strains (ϵ) and grain sizes (L) given in all panels are the values averaged from the $(E_{hkl}/E_{200})^2$ and the $(E_{hkl}/E_{111})^2$ corrections. The red arrows indicate the experimental path.

两种样品在屈服前后的应变恢复率相当, 表明 Ni 的位错密度在弹性加载阶段趋于饱和, 在塑性变形阶段没有进一步增加. 屈服后微米晶 Ni 的迟滞回线很

大, 说明高压对微米晶 Ni 的作用以热量的形式消散. 相比之下, 纳米晶 Ni 的迟滞回线很小, 说明在加工硬化塑性变形阶段的能量损失明显降低. 纳米晶

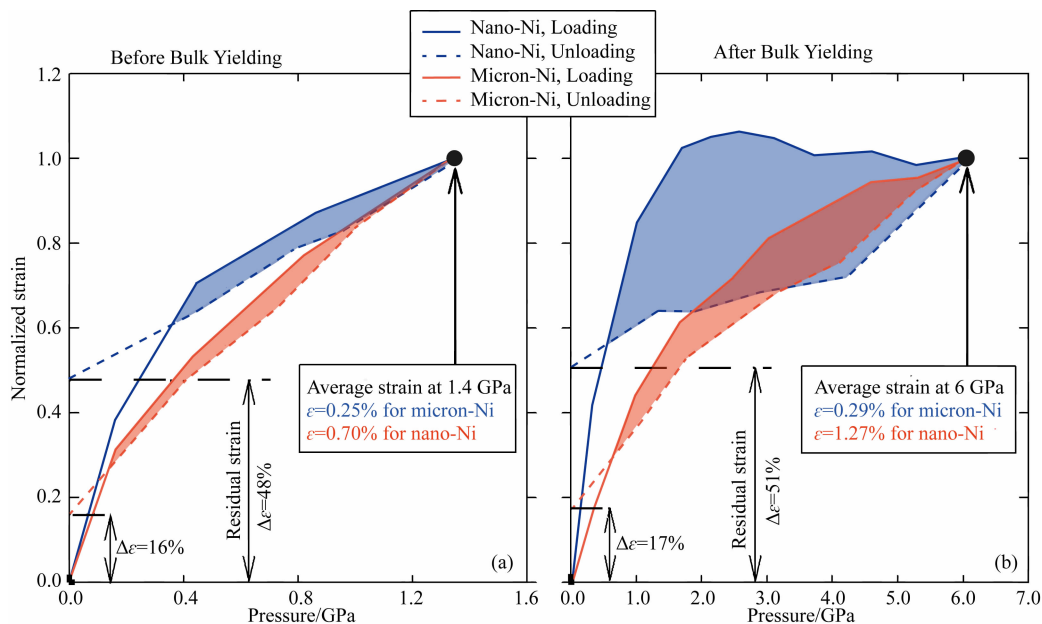


图 7 加载(实线)和卸载(虚线)过程中纳米晶 Ni(红线)和微米晶 Ni(蓝线)的归一化表观应变 $\bar{\epsilon}_{hkl}^{ap} = (\Delta d/d)_{hkl} / (\Delta d/d)_{hkl}^{max, P}$ 随压力的变化曲线

图(a)是最高压力为 1.4 GPa 的低压实验(在宏观/整体屈服之前),图(b)是更高压力的实验(在宏观/整体屈服之后). 图中的曲线代表了由四个不同的晶面(111, 200, 220 和 311)得到的平均应变 $\bar{\epsilon}$. 插图图框显示了在最高实验压力 P_{max} 下的平均应变.

Fig. 7 The normalized apparent strain $\bar{\epsilon}_{hkl}^{ap} = (\Delta d/d)_{hkl} / (\Delta d/d)_{hkl}^{max, P}$ plotted as a function of pressure for nano-Ni (red lines) and micron-Ni (blue lines) during loading (solid lines) and unloading (dash lines)

(a) is for the low-pressure experiment up to 1.4 GPa (before the “macro/bulk” yield) and (b) for the experiment at higher pressure (after the “macro/bulk” yield). For both panels, the plotted lines represent the averaged strains $\bar{\epsilon}$ derived from four different lattice planes (111, 200, 220, and 311). The average strains at the highest pressures, P_{max} , are listed in the inserted boxes.

Ni 在加载-卸载循环过程中能量耗散水平的降低表明,纳米材料在循环加载中可以承受更大的机械疲劳,这是纳米力学的一个重要发现.

纳米晶 Ni 在室温下升压和卸压时晶粒尺寸随压力的变化如图 8 所示. 在压缩过程中,三个独立的实验显示,在屈服压力之前(即在 ~ 1.8 GPa 以下的弹性变形阶段),样品的晶粒尺寸减小或发生破碎. 该现象在硬脆性陶瓷材料中也可以观察到(Qian et al., 2005),其原因为高压会抑制原子扩散并提高样品黏度. 当 $P = 7.4$ GPa 时,即纳米晶 Ni 发生整体塑性屈服后,在室温下观察到了纳米晶 Ni 的晶粒长大了约 60%. 对于纳米晶 Ni,压缩过程中在塑性屈服/黏性流动阶段的晶粒生长是由“冷焊”引起的. 在较大的偏应力驱动下,晶粒间的原子扩散和晶格旋转会使“非择优取向”的纳米晶粒相连接,从而导致晶粒长大. 我们的实验结果与 Shan 等(2004)的研究一致,他们认为纳米晶 Ni 在拉伸时发生的晶粒长大是由塑性变形时晶粒的旋转所导致. 卸压后样品晶粒尺寸的变化与升压过程中观察到的趋势相似,当压力完全释放后,晶粒尺寸恢复到初始值. 这种可

逆性晶粒尺寸变化的原因尚不清楚,但可能与卸压过程中样品所经历的不同应力状态有关.

2.4 纳米晶 Ni 的高温高压应力分析

我们使用同步辐射 X 射线对微米和纳米晶 Ni 同时在高温高压条件下进行了对比实验,压力和温度的极值分别为 7.4 GPa 和 1400 K. 为了比较微米和纳米晶 Ni 的高温力学性能,根据实验结果将表观应力表示为压力和温度的函数,结果如图 9 所示. 在计算时,首先利用衍射数据根据公式(2)计算出表观应变,然后通过 $\sigma = E \cdot \epsilon$ 计算出表观应力. 根据图 2 中的结果,纳米晶 Ni 比微米晶 Ni 的弹性模量减少了 10%,因此在计算中纳米晶 Ni 和微米晶 Ni 的杨氏模量分别取 $E = 180$ GPa 和 $E = 200$ GPa. 尽管该数值忽略了压力和温度对弹性模量的影响,但并不会对整体的变化趋势产生影响.

纳米晶和微米晶 Ni 的初始应力差是由残余应力、表面应变和晶粒尺寸效应造成的. 随着压力的增加,在弹塑性过渡区,即从“微观/局部”屈服到“宏观/整体”屈服阶段,纳米晶 Ni 的晶粒间的接触应力以更大的速率增加. 当整个样品的强度小于偏应力

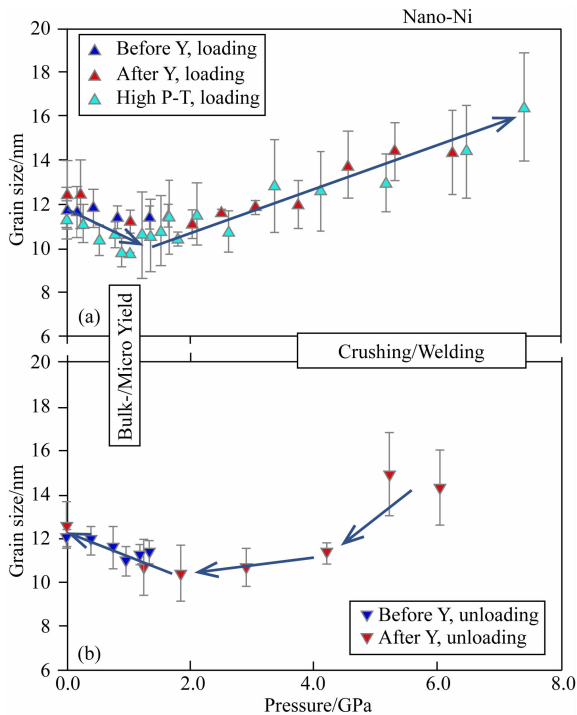


图 8 纳米晶 Ni 在室温下(a)加压和(b)卸压过程中晶粒尺寸随压力的变化趋势

蓝色三角形代表了在整体屈服前(最高压力 1.35 GPa)的变化趋势,红色三角形代表了在整体屈服后(最高压力 6.05 GPa)的变化趋势.青绿色三角形代表最高压力为 7.4 GPa 和最高温度为 1400 K 的高温高压实验中室温下的数据点,因此没有在室温条件下卸压的晶粒尺寸变化数据.

Fig. 8 The variations of grain size with pressure on (a) compression and (b) decompression at room temperature for nano-Ni

The blue triangles indicate the data derived from the experiment before the bulk yielding (up to 1.35 GPa) and the red triangles from the experiment after the bulk yielding (up to 6.05 GPa). The cyan triangles show the room temperature data obtained from the high P-T experiment up to 7.4 GPa and 1400 K, and therefore no grain size data can be derived from the room temperature decompression.

或剪切应力时,即开始发生宏观/整体屈服,并伴随着塑性变形或黏性流动的开始.相应的,在发生宏观屈服后衍射峰宽度变化不大,说明样品中的位错密度达到了饱和.

图 9 所示纳米晶 Ni 在三轴压缩作用下的屈服强度 $\Delta\sigma_{\text{yield}}^{\text{nm}} \approx 2.35$ GPa,与 Budrovic 等(2004)测试的单轴拉伸强度 2.25 GPa 相近.微米晶 Ni 在压缩作用下的屈服强度 $\Delta\sigma_{\text{yield}}^{\text{um}} \approx 0.75$ GPa,仅为纳米晶 Ni 的 1/3.该结果与经典的 Hall-Petch 定律一致,即随着晶粒尺寸减小到纳米尺度,材料的强度将显著增加.在塑性变形阶段,在一定的温度和压力条件下,衍射峰的连续宽化表示应变硬化,而衍射峰值的

锐化则表示应变软化.图 9 还表明,纳米晶 Ni 在屈服后仍能承受较高的偏/剪切应力,且当压力增加到 $P=7.4$ GPa 时,其应力值仍可增加约 1.0 GPa.而微米晶 Ni 则在较高压下发生了一定的应变软化.我们知道,纳米晶金属在单轴拉伸载荷下的加工硬化比相应的微米晶金属要小得多. Budrovic 等(2004)也观察到,纳米晶 Ni 由于塑性屈服抑制了位错的塞积,因此应变硬化非常有限.我们的三轴压缩数据则显示了相反的现象,这可能是由于压力造成的影响.

如图 9 所示,随着温度的升高,纳米晶 Ni 的应力变化曲线在 600 K 和 1000 K 处呈现出了两个拐点,将应力-温度变化分成了三个不同的阶段.基于晶粒尺寸分析结果,当温度 $T=300\sim 600$ K 时应力值的减小在很大程度上反映了纳米晶 Ni 表面/残余应变的回复;当 $T=600\sim 1000$ K 时,应力值由晶粒生长所主导;当温度大于 1000 K 时,样品达到了无应力状态.从图 9 中可以得出纳米晶 Ni 的初始应变约为 1.25×10^{-2} .这表明在 550~1150 K 的高温下,由于表面应变的回复,应力值减小了约 2.5 GPa,即纳米晶 Ni 的初始残余应力 $\Delta\sigma_{\text{res}}^{\text{nm}} \approx -2.5$ GPa.对于微米晶 Ni,在 800 K 时达到无应力状态,其表观应力松弛现象没有纳米晶 Ni 剧烈.同样,微米晶 Ni 的初始残余应力约为 $\Delta\sigma_{\text{res}}^{\text{um}} \approx 0.35$ GPa.

实验在 $T>1100$ K 处的高温数据表明,纳米晶和微米晶 Ni 的应力/应变完全一致,再次确认了前文定义无应力状态.此时相应的表观应变完全是由仪器分辨率决定的,即 $\epsilon_{\text{ap}}^2 = \Delta d_{\text{ins}}^2 / d^2$,此时没有样品的应变和晶粒尺寸的影响.由于衍射光学和仪器校准的复杂性,仪器对衍射峰宽的真实贡献通常难以表征,特别是在能量色散衍射中.但利用公式(2)所述的方法,仪器对布拉格衍射峰宽的贡献可以通过多晶材料在高温下退火时的无应力状态来定量表征,对正确分析衍射峰形具有重要意义.

在所有实验温度下,用公式(2)得到的晶粒尺寸如图 10 所示.当温度小于 573 K 时,纳米晶 Ni 没有发生晶粒长大现象;在 573~773 K 温度范围内,经 E_{200} 和 E_{111} 修正后,晶粒尺寸分别从 13.5 nm 增长到 36.8 nm 和从 18.1 nm 增长到 49.3 nm;温度大于 823 K 时,晶粒迅速长大并接近微米尺度.图 10 还给出了压力为 7.4 GPa 时晶粒尺寸随温度的变化规律.当温度小于 573 K 时,晶粒尺寸基本保持不变;当温度继续升高时,晶粒的长大速率与常压相比明显减小.这些结果表明,压力是控制结晶过程的一个有效的热力学参数.由于晶粒生长通常伴随着长

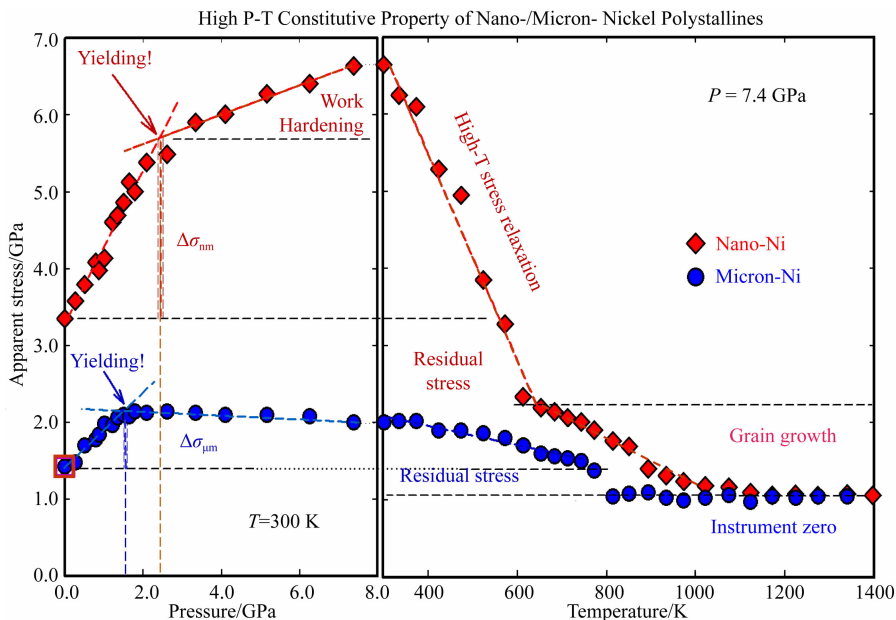


图9 纳米晶和微米晶 Ni 的表现应力随着压力和温度的变化曲线,其中包含了微观应变和仪器影响。

“屈服”点为弹性加载阶段和塑性加工硬化/软化阶段的交点。两种样品显示出了不同的初始屈服压力。屈服强度为样品在屈服状态和初始状态的应力差 $\Delta\sigma$ 。样品的残余应力为室温下的初始应力值和仪器基准线之间的差值。

紫色空心正方形用来标记应力/应变和晶粒尺寸完全恢复初始状态的微米晶 Ni 样品。

Fig. 9 Apparent stresses for nano-Ni and micron-Ni plot as functions of pressure and temperature, which include both microstrain and instrument-baseline effects. The “Yielding” points are derived by the intersections of elastic loading and plastic work-hardening/softening stages. The onset-pressures for the yielding are apparently different for the two samples. The corresponding high-P yield-strengths are the stress differences $\Delta\sigma$ between the yielding and the initial states. The residual stresses of the samples should be read from the instrument-baseline to the initial stress states at the ambient conditions. The purple open-square symbol is to mark the recovered samples, which come back completely to the initial micron-Ni in terms of stress/strain and grain sizes.

程原子重排,它在高压下在动力学上将受到阻碍或抑制。因此,压力也是合成纳米结构陶瓷材料的关键控制参数(Zhao et al., 2004)。

2.5 纳米晶 Ni 中的位错密度

为了得出纳米晶 Ni 中位错密度 ρ 随退火温度的变化规律,我们利用中子衍射数据结合以下公式进行计算(Shen et al., 1995):

$$\left(\frac{\Delta d}{d^2}\right)^2 = \left(\frac{0.9}{L}\right)^2 + \left(\frac{\pi b^2 \rho}{2A}\right) \cdot \left(\frac{C}{d^2}\right), \quad (6)$$

其中, b 为位错伯氏矢量的绝对值, A 为常数,取值为 3.3(Révész et al., 1996), C 是取决于材料的弹性各向异性的对比系数,可以通过 $C_{44}/(C_{11} - C_{12})$ 和 C_{12}/C_{44} 来表征,其中 C_{11} 、 C_{12} 和 C_{44} 为弹性常数。公式(6)中的所有其他参数与公式(2)中的含义相同。

由公式(6)得到的位错密度和晶粒尺寸随退火温度的变化趋势如图 11 所示。对比图 10 和图 11 中可知,由公式(2)和公式(6)所得到的晶粒尺寸的绝对值以及随温度的变化趋势是一致的。初始纳米晶 Ni 的位错密度约为 0.053 nm^{-2} ,当温度为 573 K

时,位错密度约为 0.019 nm^{-2} ,减小了约三分之一。当温度在 573~873 K 范围内时,随着温度的升高,位错密度不断减小,晶粒尺寸不断增大。

Ashby(1970)认为,晶体在塑性变形中产生的位错可以分为“几何必需”位错(与晶界的存在相关的位错)和“统计存储”位错(参与塑性变形的滑移位错)。在图 11 中,存在一个晶粒尺寸保持不变但位错总密度显著下降的温度范围。晶粒尺寸恒定表明在该退火温度范围内“几何必需”位错的密度没有发生改变,而实验观察到的总位错密度的下降是由于球磨过程中“统计存储”位错的湮灭所导致的。在较高的退火温度下,晶粒尺寸增大是由几何必需位错密度减小造成的。显然,这两种不同类型的位错在纳米晶 Ni 中都与晶粒尺寸的变化有关。

3 结论

通过高温高压下的同步辐射 X 射线衍射和飞行时间中子衍射实验,我们提出了一种利用衍射数据研究和分析纳米晶本征力学性能的方法。利用该

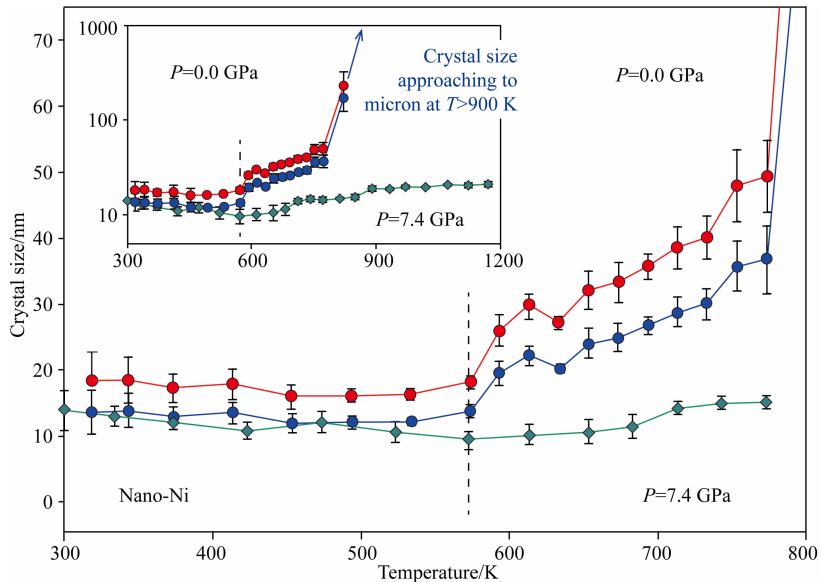


图 10 纳米晶 Ni 在常压(中子衍射数据)和 7.4 GPa(X 射线衍射数据)下晶粒尺寸随温度的变化曲线。

所有数据均由公式(2)计算得出并代表纳米晶 Ni 的平均晶粒尺寸

对于中子衍射数据,红色和蓝色实心圆点分别表示由 $(E_{hkl}/E_{111})^2$ 和 $(E_{hkl}/E_{200})^2$ 修正后的晶粒尺寸。绿色实心菱形为通过高压 X 射线衍射得到的并由 $(E_{hkl}/E_{200})^2$ 修正后的晶粒尺寸。插图显示了晶粒尺寸在更大尺度和更大温度范围内的变化趋势,显示了纳米晶 Ni 的快速生长并接近或达到微米尺度范围。

Fig. 10 Variation of grain sizes for nano Ni as a function of temperature at atmospheric pressure (neutron data) and 7.4 GPa (X-ray data). All values are derived from Eq. (2) and represent the average grain sizes for the Ni nanocrystals. For neutron data, the grain sizes derived with the $(E_{hkl}/E_{111})^2$ and $(E_{hkl}/E_{200})^2$ corrections are shown respectively by solid red and blue circles. The solid green diamonds denote the grain sizes derived from the high-P X-ray data using the $(E_{hkl}/E_{200})^2$ correction. The insert plots the grain size variation on a larger scale as well as over a wider temperature range, showing the rapid growth of Ni nanocrystals approaching or entering the micrometer region.

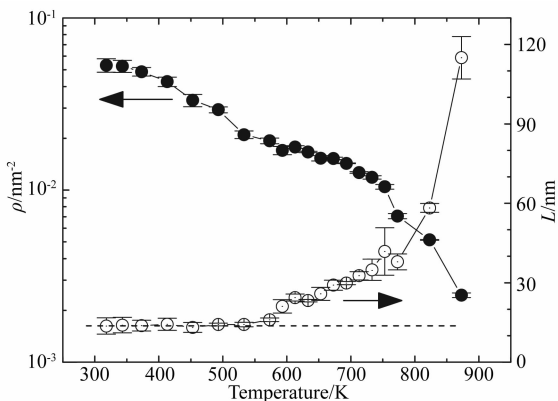


图 11 纳米晶 Ni 的位错密度 ρ 和晶粒尺寸 L 随温度的变化关系

水平虚线表示温度低于 573 K 时的平均晶粒尺寸。

Fig. 11 Dislocation density ρ and grain size L as a function of temperature for nanocrystalline Ni. Horizontal dashed line represents the average value of L below 573 K.

纳米 Ni 具有张性壳层。根据衍射数据的峰形分析得到了纳米晶 Ni 的屈服强度为 2.35 GPa,是微米晶 Ni 的 3 倍以上;与单轴拉伸实验相反,纳米晶 Ni 在高压塑性变形阶段表现出明显的加工硬化,而微米晶 Ni 则在高压下表现出了一定的加工软化,并有较大的能量耗散。加载-卸载循环过程中的迟滞回线表明,纳米晶 Ni 的能量耗散比微米晶 Ni 显著降低,说明纳米材料在循环加载过程中能够承受更大的机械疲劳。纳米 Ni 在弹性变形阶段表现出了晶粒破碎现象,而在高压加载下的整体塑性变形过程中晶粒稳定生长。在高温退火过程中,随着温度的升高,纳米 Ni 在 573 K 以上出现了明显的应力降低和晶粒长大现象。在高温下,7.4 GPa 下的晶粒生长速率明显小于常压下的晶粒生长速率,表明压力是控制晶化过程的有效参数。对纳米 Ni 中的位错密度进行计算的结果表明,晶粒尺寸随温度和压力的变化与“几何必需”位错和“统计存储”位错都具有相关性。本文使用的方法可以定量测定岩石矿物的高温高压流变强度,为反映大陆中上地壳的真实流变结构情况及发生在中上地壳的地震及其余震深度分布规律探索提

方法研究了纳米晶的弹性软化、微观应变、屈服强度、位错密度以及高温下的力学性能等。结果表明,在纳米晶 Ni 中存在明显的弹性软化现象,并证实了

供新的研究方法,为研究岩石圈以及地幔物质的蠕变对流提供了高科技的研究手段。

References

- Ashby M F. 1970. The deformation of plastically non-homogeneous materials. *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*, 21(170): 399-424.
- Birch F. 1978. Finite strain isotherm and velocities for single-crystal and polycrystalline NaCl at high pressures and 300°K. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 83(B3): 1257-1268.
- Bonetti E, Campari E G, Del Bianco L, et al. 1999. Mechanical behaviour of nanocrystalline iron and nickel in the quasi-static and low frequency anelastic regime. *Nanostructured Materials*, 11(6): 709-720.
- Brown D W, Bourke M A M, Tomé C N, et al. 2003. A neutron diffraction and modeling study of uniaxial deformation in polycrystalline beryllium. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 34(7): 1439-1449.
- Budrovic Z, Van Swygenhoven H, Derlet P M, et al. 2004. Plastic deformation with reversible peak broadening in nanocrystalline nickel. *Science*, 304(5668): 273-276.
- Chang H, Altstetter C J, Averback R S. 1992. Characteristics of nanophase TiAl produced by inert gas condensation. *Journal of Materials Research*, 7(11): 2962-2970.
- Chen B, Penwell D, Kruger M B. 2000. The compressibility of nanocrystalline nickel. *Solid State Communications*, 115(4): 191-194.
- Chen C C, Herhold A B, Johnson C S, et al. 1997. Size dependence of structural metastability in semiconductor nanocrystals. *Science*, 276(5311): 398-401.
- Chen J, Schmidt N, Chen J H, et al. 2005. Yield strength enhancement of MgO by nanocrystals. *Journal of Materials Science*, 40(21): 5763-5766.
- Chen L J, Li G S, Li L P. 2008. CuO nanocrystals in thermal decomposition of ammonium perchlorate. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 91(2): 581-587.
- Chokshi A H, Rosen A, Karch J, et al. 1989. On the validity of the hall-petch relationship in nanocrystalline materials. *Scripta Metallurgica*, 23(10): 1679-1683.
- Decker D L. 1971. High-pressure equation of state for NaCl, KCl, and CsCl. *Journal of Applied Physics*, 42(8): 3239-3244.
- Gerward L, Mørup S, Topsøe H. 1976. Particle size and strain broadening in energy-dispersive x-ray powder patterns. *Journal of Applied Physics*, 47(3): 822-825.
- Gleiter H. 1989. Nanocrystalline materials. *Progress in Materials Science*, 33(4): 223-315.
- Goldstein A N, Echer C M, Alivisatos A P. 1992. Melting in semiconductor nanocrystals. *Science*, 256(5062): 1425-1427.
- Hall E O. 1951. The deformation and ageing of mild steel; III discussion of results. *Proceedings of the Physical Society. Section B*, 64(9): 747-753.
- Hazen R M. 1993. Comparative compressibilities of silicate spinels: anomalous behavior of (Mg, Fe)₂SiO₄. *Science*, 259(5092): 206-209.
- Jiang J Z, Olsen J S, Gerward L, et al. 1998. Enhanced bulk modulus and reduced transition pressure in γ -Fe₂O₃ nanocrystals. *Europhysics Letters (EPL)*, 44(5): 620-626.
- Khan A S, Zhang H Y, Takacs L. 2000. Mechanical response and modeling of fully compacted nanocrystalline iron and copper. *International Journal of Plasticity*, 16(12): 1459-1476.
- Lu K, Wei W D, Wang J T. 1990. Microhardness and fracture properties of nanocrystalline Ni-P alloy. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 24(12): 2319-2323.
- McKeehan L W. 1923. The crystal structure of iron-nickel alloys. *Physical Review*, 21(4): 402-407.
- Palosz B, Grzanka E, Gierlotka S, et al. 2002. Analysis of short and long range atomic order in nanocrystalline diamonds with application of powder diffractometry. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 217(10): 497-509.
- Palumbo G, Erb U, Aust K T. 1990. Triple line disclination effects on the mechanical behaviour of materials. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 24(12): 2347-2350.
- Petch N J. 1953. The orientation relationships between cementite and α -iron. *Acta Crystallographica*, 6(1): 96-96.
- Qian J, Pantea C, Zhang J, et al. 2005. Yield strength of α -silicon nitride at high pressure and high temperature. *Journal of the American Ceramic Society*, 88(4): 903-906.
- Rekhi S, Saxena S K, Ahuja R, et al. 2001. Experimental and theoretical investigations on the compressibility of nanocrystalline nickel. *Journal of Materials Science*, 36(19): 4719-4721.
- Révész Á, Ungár T, Borbély A, et al. 1996. Dislocations and grain size in ball-milled iron powder. *Nanostructured Materials*, 7(7): 779-788.
- Shan Z W, Stach E A, Wiezorek J M K, et al. 2004. Grain boundary-mediated plasticity in nanocrystalline nickel. *Science*, 305(5684): 654-657.
- Shen T D, Koch C C, Tsui T Y, et al. 1995. On the elastic moduli of nanocrystalline Fe, Cu, Ni, and Cu-Ni alloys prepared by mechanical milling/alloying. *Journal of Materials Research*, 10(11): 2892-2896.
- Tolbert S H, Alivisatos A P. 1995. High-pressure structural transformations in semiconductor nanocrystals. *Annual Review of Physical Chemistry*, 46(1): 595-626.
- Trapp S, Limbach C T, Gonser U, et al. 1995. Enhanced compressibility and pressure-induced structural changes of nanocrystalline iron: *in situ* mössbauer spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 75(20): 3760-3763.
- Ungár T, Borbély A. 1996. The effect of dislocation contrast on x-ray line broadening: a new approach to line profile analysis. *Applied Physics Letters*, 69(21): 3173-3175.
- Ungár T, Tichy G. 1999. The effect of dislocation contrast on X-ray line profiles in untextured polycrystals. *Physica Status*

- Solidi (a)*, 171(2): 425-434.
- van Buuren T, Dinh L N, Chase L L, et al. 1998. Changes in the electronic properties of Si nanocrystals as a function of particle size. *Phys. Rev. Lett.*, 80(17): 3803-3806.
- Wang Y J, Zhang J Z, Zhao Y S. 2007. Strength weakening by nanocrystals in ceramic materials. *Nano Letters*, 7(10): 3196-3199.
- Wang Z W, Zhao Y S, Schiferl D, et al. 2003. Critical pressure for weakening of size-induced stiffness in spinel-structure Si_3N_4 nanocrystals. *Applied Physics Letters*, 83(15): 3174-3176.
- Wang Z W, Zhao Y S, Schiferl D, et al. 2004. Pressure induced increase of particle size and resulting weakening of elastic stiffness of CeO_2 nanocrystals. *Applied Physics Letters*, 85(1): 124-126.
- Weidner D J, Vaughan M T, Ko J, et al. 1992. Characterization of stress, pressure, and temperature in SAm85, a dia type high pressure apparatus. // Syono Y, Manghnani M H eds. *High-Pressure Research: Application to Earth and Planetary Sciences*. Tokyo: Terra Scientific Publishing, 67: 13-17.
- Weidner D J, Wang Y B, Vaughan M T. 1994a. Yield strength at high pressure and temperature. *Geophysical Research Letters*, 21(9): 753-756.
- Weidner D J, Wang Y, Vaughan M T. 1994b. Strength of diamond. *Science*, 266(5184): 419-422.
- Wenk H R, Lutterotti L, Vogel S. 2003. Texture analysis with the new HIPPO TOF diffractometer. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 515(3): 575-588.
- Williamson G K, Hall W H. 1953. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. *Acta Metallurgica*, 1(1): 22-31.
- Zhang J Z, Wang L P, Weidner D J, et al. 2002. The strength of moissanite. *American Mineralogist*, 87(7): 1005-1008.
- Zhang J Z, Zhao Y S, Palosz B. 2007. Comparative studies of compressibility between nanocrystalline and bulk nickel. *Applied Physics Letters*, 90(4): 043112, doi: 10.1063/1.2435325.
- Zhang J Z, Zhu J L, Velisavljevic N, et al. 2013. Thermal equation of state and thermodynamic Grüneisen parameter of beryllium metal. *Journal of Applied Physics*, 114(17): 173509, doi: 10.1063/1.4828886.
- Zhao S J, Albe K, Hahn H. 2006. Grain size dependence of the bulk modulus of nanocrystalline nickel. *Scripta Materialia*, 55(5): 473-476.
- Zhao Y S, Qian J, Daemen L L, et al. 2004. Enhancement of fracture toughness in nanostructured diamond-SiC composites. *Applied Physics Letters*, 84(8): 1356-1358.
- Zhao Y S, Zhang J Z, Clausen B, et al. 2007. Thermomechanics of nanocrystalline nickel under high pressure-temperature conditions. *Nano Letters*, 7(2): 426-432.

(本文编辑 何燕)