

高压物理学报

GAOYA WULI XUEBAO

1987 年 9 月创刊

2020 年虚拟主题专刊

· 高压物性实验研究 ·

目 次

静态超高压下氢的晶体结构实验研究	吉 诚, 李 冰, 杨文革, 毛河光
纳米金属的塑性变形和细晶强化	周晓玲, 陈 斌
高导热金刚石/铝复合材料的高温高压制备	侯 领, 沈维霞, 房 超, 张壮飞, 张跃文, 王倩倩, 陈良超, 贾晓鹏
斜波压缩下锡的相变动力学特性	种 涛, 赵剑衡, 谭福利, 王桂吉
商业纯钛自加热高压热处理的力学性能	任玉铎, 张 洋, 罗 坤
RDX 单晶炸药的冲击-斜波加载实验研究	种 涛, 莫建军, 蔡进涛, 王桂吉
《高压物理学报》2020 年虚拟主题专刊名录	《高压物理学报》编辑部



官方网站: www.gywlxb.cn

官方邮箱: gaoya@caep.cn

联系电话: 0816-2490042



《高压物理学报》2020 年虚拟主题专刊名录

- ✧ 高压物性实验研究
- ✧ 高压物性的计算与模拟
- ✧ 高压地球科学
- ✧ 高压实验技术
- ✧ 高压下材料动态响应实验研究
- ✧ 高压下材料动态响应的计算与模拟
- ✧ 复合材料与结构的动态响应计算与模拟
- ✧ 高压科学应用——水下爆炸
- ✧ 高压科学应用——侵彻与防护
- ✧ 高压科学应用——气相爆炸

★ 获取地址: <http://www.gywlxb.cn/topics>

静态超高压下氢的晶体结构实验研究

吉 诚, 李 冰, 杨文革, 毛河光

(北京高压科学研究中心, 北京 100094)

摘要:在极端条件下, 固态氢会经历一系列相变, 理论预测其在足够高的压力下会演变为金属。由于金属氢被预测具有室温超导和超流等特性, 其研究受到了学界的极大关注。然而, 研究金属氢存在巨大的技术挑战: 一方面, 达到氢金属化的压力条件极为苛刻, 至今对冷压下是否已制备出金属氢仍未达成共识; 另一方面, 超高压下氢的精确表征十分困难, 特别是表征固态氢晶体结构的技术手段更是严重滞后。晶体结构作为了解一种材料的最基本信息, 对其认知的匮乏阻碍了理解氢在高压下如何逐步演化为金属氢的过程。为此, 着眼于超高压氢的晶体结构测量, 发展了一套先进同步辐射 X 射线衍射方法, 在室温下将氢的晶体结构测量扩展至 254 GPa, 将相关压力记录提高了一倍。介绍了相关的技术突破, 探讨了在超高压下对氢进行晶体结构测量的方法以及存在的问题, 以期在更高压力条件下测量氢的结构信息做好铺垫。

关键词: 氢; 超高压; 晶体结构; X 射线衍射

中图分类号: O521.3; O521.2

文献标识码: A

1 氢晶体结构测量的重要性及研究历史

氢是宇宙中含量最丰富的元素, 拥有最简单的电子结构。然而极端压力条件可使常温常压下绝缘的氢经历一系列相变, 最终可能演化为金属^[1]。由于氢的原子轻, 金属氢一方面被预测为室温超导体(德拜温度高, 电声耦合强)^[2], 另一方面又被预测为超流体(量子效应显著)^[3]。为验证这些预测, 高压实验科学家付出了不懈努力以推高压力极限, 不断逼近金属氢产生的实验条件。近年来, 有一些报道宣称获得了金属氢^[4-7], 但因实验细节^[8-12]存在争议且未获得重复实验, 因此并未得到普遍认可^[13-14]。在提升压力极限的过程中, 表征金刚石对顶砧(DAC)中高压氢的技术手段也在升级, 使得微小的氢样品可在 200 GPa 以上压力下通过微聚焦拉曼光谱^[5, 15-24]、可见光吸收光谱^[18, 25]、红外吸收光谱^[4, 6, 17, 20, 24, 26-28]、电阻测量^[5, 7]等方法进行检测。遗憾的是, 这些方法虽然可以提供氢的分子振动及电子结构信息, 但是难以直接提供晶体结构信息。目前已经被公认, 固体氢在 400 GPa 压力下至少存在 5 个物相^[22]。研究氢在压力下晶体结构的演变, 一方面对于理解氢的金属化过程至关重要, 另一方面可以为理论计算中如何处理量子效应以及多体效应等问题提供有力的参考。但由于氢的 X 射线散射能力是所有元素中最弱的, 想要通过 X 射线衍射方法直接测量高压氢的晶体结构绝非易事, 而基于中子衍射的高压实验又难以达到足够的压力, 导致氢的晶体结构研究滞后。长期以来, 只有氢的第 I 相晶体结构被明确确定为六方密堆积结构, 而其他大多数高压相的晶体结构研究主要通过对比理论计算结果和光谱数据间接进行。

* 收稿日期: 2020-03-03; 修回日期: 2020-03-14

基金项目: 国家自然科学基金(U1930401)

作者简介: 吉 诚(1985—), 男, 博士, 研究员, 主要从事基于超高压实验方法的凝聚态物理研究。

E-mail: cheng.ji@hpstar.ac.cn

通信作者: 毛河光(1941—), 博士, 研究员, 主要从事物理、地学、化学、材料学等多学科的高压科学研究。

E-mail: maohk@hpstar.ac.cn

这里将对氢已知高压相的认识进行简要介绍。图 1 展示了氢的高压相图中描述固体相的区域^[5, 22, 29–30], 更高温度下发生的液-液相变可参见文献^[31–34]。图 1 中虚线表示相边界是在室温条件下探测的, 不同工作中的相边界温压条件存在不一致性。氢的第 I 相具有六方密堆积结构。氢分子作为量子转子, 其时间平均的电荷空间分布为球形(而非哑铃形)^[35]。在低温下, 氢(氘)在 110 GPa^[36](28 GPa^[37])进入第 II 相, 氢分子由于压力不断增强的四极-四极相互作用由自由转子转变为“量子有序”, 即分子的转动具有取向性。第 II 相的相变条件受自旋异构和同位素效应的影响强烈^[35], 其他相则未明显表现出此现象。在低温

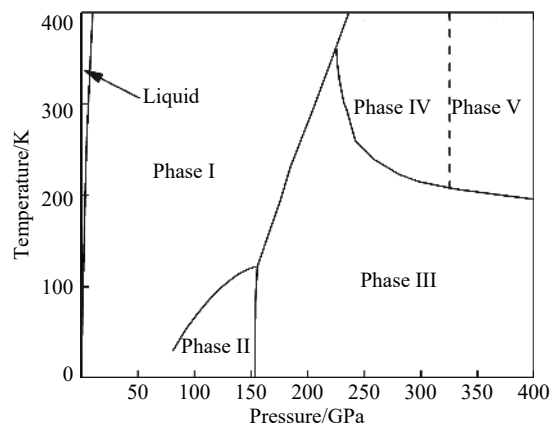


图 1 氢的高压相图^[5, 22, 29–30]

Fig. 1 Phase diagram of hydrogen^[5, 22, 29–30]

条件下继续将压力升高至 150 GPa 以上^[15], 氢进入第 III 相, 分子停止转动进而成为“经典有序”。在室温条件下加压, 氢在 190 GPa 进入第 III 相, 并在 220 GPa 以上进入第 IV 相^[18]。第 IV 相中出现两个独立的振子, 该特征与氢第 I、II 和 III 相的振动光谱显著不同。继续升压, 氢在 325 GPa(第 V 相)^[22] 再次经历相变, 其光谱特征类似第 IV 相, 也展现出两个独立振子。在室温条件、200 GPa 以上氢展现出较密集的相变, 且光谱特征新颖, 因此我们将实验目标条件确定为室温和 200 GPa 以上。在理论计算方面, 早期晶体结构分析主要是在立方密堆积结构的基础上研究氢分子取向有序造成的对称性变化^[38–42]。将基于密度泛函的随机结构搜索应用于氢的晶体结构计算^[43], 使氢不同相的晶体结构涌现了更多候选, 并趋于收敛^[44–46]。理论计算预测第 IV 相中存在类石墨烯的类原子层和双原子分子氢层^[44–45]可解释两个振子的现象。目前基于密度泛函得出的第 III 相和第 IV 相结构模型的典型代表分别是 $C2/c$ ^[43] 和 Pc ^[44](或 Cc ^[45]) 模型。然而对高密度氢进行理论计算仍然存在挑战, 特别是如何更好地处理量子效应和多体效应等问题需进一步研究, 譬如在密度泛函中的交换关联泛函^[47–49]、路径积分分子动力学方法^[50–51]、量子蒙特卡罗法^[52–54]等方面, 而最终理论方法的完善仍需要直接的晶体结构数据提供检验标准。

高压实验学家为推动固态氢晶体学的发展付出了不懈努力。美国华盛顿卡耐基研究院的 Hazen 等^[55] 最早对高压氢晶体结构进行测量。他们在接近氢固化的压力条件下(5.5 GPa^[56])利用 DAC 制成晶体质量很高且样品尺寸较大的氢单晶样品, 利用这些样品, 即使在氢原子 X 射线散射截面非常小的情况下, 也可通过实验室 X 射线单晶衍射仪获取氢的单晶 X 射线衍射数据^[55]。然而, 进一步升高压力会造成单晶破碎, 导致 X 射线衍射信号迅速减弱, 这就要求有更强的 X 射线源。毛河光等^[57] 在美国布鲁克海文国家实验室(BNL)的国家同步辐射光源(NSLS)搭建了可用对 DAC 样品进行单晶 X 射线衍射信号采集的实验装置(使用白光和能量色散点探测器)。通过运用亮度提高数个数量级的 X 射线源, 可在更高压力下测量氢的 X 射线衍射数据, 最高压力可达到 26.5 GPa。然而, 即使使用同步辐射光源, 在压力持续提升、晶粒破碎更加严重的情况下, 之前的方法已无法延续。Loubeyre 等^[58] 利用氢和氘的固体不互融原理在氦环境中生长氢单晶, 使得氢单晶在高达百万大气压的条件下仍然能够保持足够大的晶体质量, 从而利用毛河光等开发的单晶衍射方法在亮度更强的第三代同步辐射光源——欧洲同步辐射光源(ESRF)测量氢的 X 射线衍射结构数据, 最高可测压力达到 120 GPa。文献中记载的这个于 1996 年创下的室温压力记录保持了逾 20 年。随着大型面探测器的发展和成熟, 基于单色光和面探测器的角散 X 射线衍射技术也被运用到氢的晶体结构研究中。Akahama 等^[59] 在 100 K 低温条件下运用角散 X 射线衍射技术在日本 SPring-8 光源获得了氢的状态方程, 最高压力达到 180 GPa。该小组使用纯氢样品采集粉末衍射数据, 得到十分微弱但仍可辨认的 X 射线衍射信号。近日, Loubeyre 等^[4] 也报道了低温下 190 GPa 的 X 射线衍射数据, 但该文献中没有介绍实验细节。然而, 如欲在 200 GPa 以上测量氢的晶体结构, 在获取压力和取得有效 X 射线衍射数据上的难度都显著增加, 因此仍是一项

困难的任务。

固态氘的高压中子衍射实验虽在氢的晶体结构解析上具有独特优势,但其发展滞后于 X 射线衍射实验。Goncharenko 等^[60]运用中子衍射(38 GPa)结合同步辐射 X 射线衍射(60 GPa),在低温下对氘的第 II 相(X 射线衍射至 60 GPa)进行研究,发现了由氢分子取向的局部有序造成的对称破缺形成的非公度结构,这是目前利用中子衍射技术研究氢的压力记录。相较于 X 射线衍射,中子衍射对于研究氢的晶体结构有两个优势:一方面,氘的中子散射截面可观;另一方面,由于中子能够探测氘的原子核,对氘分子内原子核的分布和取向敏感,有利于探测氢高压相中分子取向有序性的信息。但由于中子束难以聚焦,而 DAC 样品获得高压的同时需要牺牲样品体积,因此在超高压下进行中子衍射仍然困难。近期发展的新型大腔体 DAC 在散裂中子源上的应用,可将高压中子衍射的压力提高至近 100 GPa^[61],但距离在 200 GPa 以上测量氢晶体结构仍然有相当大的差距,因此现阶段这个目标仍需要依靠 X 射线衍射的方法来实现。

我们投入近 5 年时间系统研究了在超高压下利用同步辐射 X 射线衍射测量氢晶体结构的方法,在室温条件下获得了高达 254 GPa 氢的 X 射线衍射数据^[62]。在此工作中,我们研究了氢在等温(室温)压缩时从第 I 相进入第 III 相及第 IV 相的晶体结构变化,发现氢在第 III 相和第 IV 相仍然具有类六方密堆积的晶体结构^[62]。考虑到晶胞 c/a 值以及拉曼光谱的显著变化并结合理论计算,我们提出氢很可能经历了等结构拓扑电子相变^[62]。对于早期工作中的科学发现^[62] 本文将不再赘述,以下将着重介绍和探讨实验工作的思路和方法。

2 超高压氢晶体结构测量实验面临的主要挑战

欲在 200 GPa 以上压力通过 X 射线衍射测量氢的晶体结构须克服两大挑战:一是获得适合进行 X 射线衍射的超高压氢样品;二是对样品进行有效的 X 射线衍射测量。

通过恰当的样品制备方法获得样品是第一步。众所周知,氢的分子尺寸很小,在高压下极易钻进金刚石压砧表面的微裂纹,从而造成金刚石破裂,导致实验失败。因此,氢的超高压实验非常具有挑战性,一个成功实验的代价往往是耗费数十对金刚石压砧。为了减少氢渗透对金刚石的损害,主要可考虑 3 种解决方法:(1)利用低温条件降低氢的渗透性,然而,我们研究的目标物相是室温相,因此低温法无法采纳。(2)在金刚石表面镀薄膜阻止氢的渗透,该方法在氢的电阻测量^[7]和红外光谱测量^[6]中被报道过。然而,在 200 GPa 条件下,氢的样品厚度接近 1 μm ,而镀层厚度通常在几十纳米,考虑到 X 射线衍射强度和样品的电子数平方成正比,几十纳米厚的镀层也可能产生比氢信号更强的衍射信号,从而对辨认氢的信号造成干扰,因此该法也未被采纳。(3)通过缩小样品尺寸降低氢与金刚石砧面的接触面积,从而降低金刚石表面微裂纹暴露于氢的机会,该法主要用于拉曼光谱研究中。在拉曼光谱测量时,包裹氢样品的金属封垫相当于一个小光圈,不会对拉曼背底造成显著影响,而在 X 射线衍射实验中情况却截然不同,小样品周围的重金属封垫会产生强烈的 X 射线衍射背景信号,如图 2(a)所示。图 2 中插图是样品的显微镜照片,红色虚线圈表示压砧的倒角面,绿色虚线圈内是氧化镁与环氧树脂的混合物。图 2(a)和图 2(b)原始数据中蓝框内为金刚石的衍射峰。图 2(a)中的衍射环均来自铯和氯化铯。两个样品均使用 30 μm 以 8.5°倒角至 300 μm 的金刚石压砧。两组数据均使用半峰宽为 300 nm 的聚焦光束,曝光时间均为 60 s。根据小样品避免渗透的原则,我们通过改进样品制备方法(复合垫片)解决了这个问题,下文会对具体方法进行介绍。

在获得超高压样品的基础上,更加困难的是获取氢的 X 射线衍射信号。为了获取 200 GPa 以上压力,使用砧面直径为 20~50 μm 的金刚石压砧,在 200 GPa 压力下样品体积为 0.02 pL 左右。超高压条件会导致晶粒破碎严重,这对于 X 射线衍射测量无异于雪上加霜。虽然传统金属封垫造成的衍射背底问题被复合垫片解决,但金刚石压砧康普顿散射造成的背底问题仍不可小觑,如图 3 所示,图中给出了同样曝光时间条件下有金刚石对顶砧(总厚度 4.8 mm)和无金刚石对顶砧时的信号。经过探索,我们最后利用纳米光束 X 射线衍射和多通道准直器(MCC)等技术予以解决。

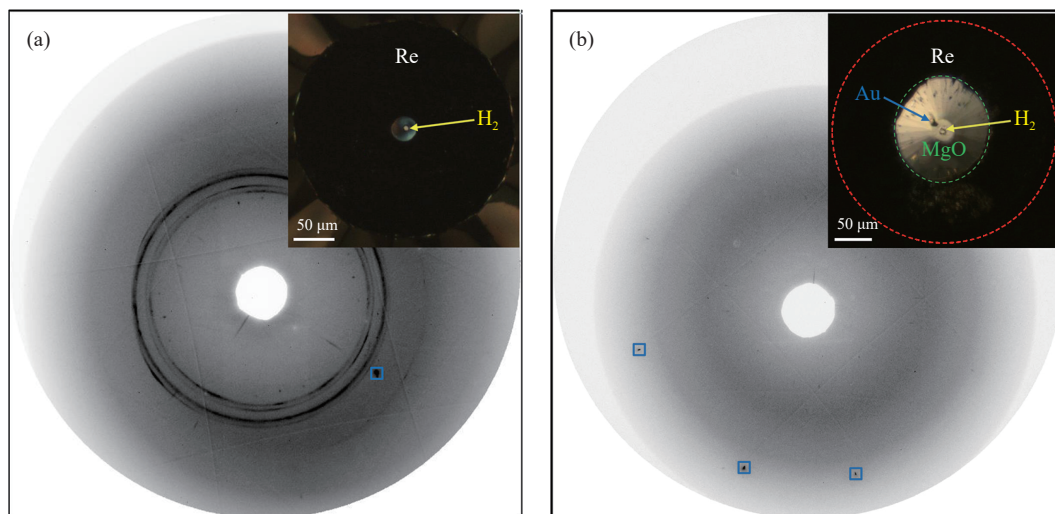


图 2 微小氢样品的 X 射线衍射图: (a) Re 封垫, 直径 3 μm ; (b) Re-MgO 复合封垫, 直径 6 μm

Fig. 2 XRD backgrounds from hydrogen DAC samples with Re gasket (a) and composite gasket with Re outskirt and MgO insert (b), respectively (The diameters of hydrogen samples in (a) and (b) are 3 μm and 6 μm , respectively.)

3 关键实验技术探索

3.1 复合封垫技术

复合封垫技术完美解决了小样品金属封垫 X 射线衍射背底过强这一棘手问题, 该问题也是超高压下进行 X 射线衍射实验的普遍难题。制作小尺寸样品是减少氢渗透得到超高压氢的一个关键举措。使用复合封垫制作小样品一方面提高了高压实验的成功率, 另一方面为产生干净的 X 射线衍射谱提供条件。使用复合封垫时, 氢样品周围近几十微米区域内没有重金属材料, 取而代之的是衍射能力较弱的立方氮化硼或氧化镁与环氧树脂混合物, 这样的几何构造会让入射聚焦 X 射线束的射线尾不直接轰击金属材料, 从而使 X 射线衍射的背底变得干净。由此得到的氢样品在 200 GPa 以上压力下的直径通常为 3~5 μm , 仍然能够在 X 射线衍射实验中获得干净的背底, 如图 2(b) 所示。这种复合封垫过去被应用于电输运测量中, 插入复合材料的目的是使复合材料具有绝缘效果。此前, 百万大气压以上条件下用复合封垫封装氢的实验只被 Eremets 小组报道过^[7, 63], 我们的实验结果表明, 此类复合封垫显著优化了超高压条件下 X 射线衍射数据的质量, 为氢以及低原子序数材料的相关研究提供了重要帮助。

3.2 氦环境下氢单晶的生长方法

我们探索了 Loubeyre 等^[58]提出的氦环境长氢单晶的方法, 结果表明此法具有一定的可行性, 但不适用于室温条件下、200 GPa 以上压力氢的 X 射线衍射测量。在超高压条件下获得尺寸相对可观的氢单晶, 主要考虑两种方法: 一种是 Loubeyre 等提出的氦环境中长氢单晶的方法(该样品下文简称为氦氢样品); 第二种是在超高压下通过反复熔化和凝固获取重结晶的大块氢单晶, 该方法虽相当于在低压下^[56]通过反复的加压、卸压(类似于降温升温)获取高质量的氢单晶, 但要在百万大气压下通过加热获得大块氢单晶样品并不容易。最近, Zha 等^[23]发表的氢的熔化曲线显示, 在 100~300 GPa 之间, 氢的熔点虽从 790 K 下降至 600 K, 但仍远高于室温。对于将室温下就极具渗透性的氢加热到 300°C 以上以获取氢

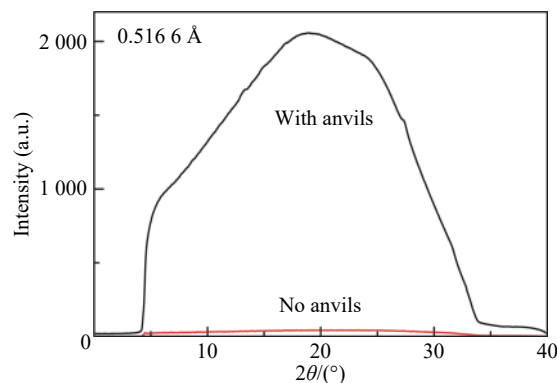


图 3 金刚石对顶砧产生的康普顿散射背底

Fig. 3 Compton scattering background from diamond anvils

单晶,其制备难度远超出氢氢样品的制备方法,因此我们选择氢氢长氢法,在 200 GPa 以上的高压条件下,使用 50 μm 的金刚石砧面在直径 15 μm 左右的腔体内于氢环境中长氢单晶样品。经过将氢体积分数为 20% 的氢氢混合物加压至 5.7 GPa(压力稍高于纯氢结晶压力^[56]),氢开始结晶,通过精准控制加热和冷却,可在腔体中央长出一块高质量的氢单晶。通过 30 余次实验制得 10 个左右高质量样品,该样品可在各自最终能够达到的最大压力范围内保持相对良好的晶体质量,用来进行氢单晶的 X 射线衍射实验。利用波荡器插入件发出的高能单色 X 射线(20 ~ 37 keV)微米聚焦光束(典型尺寸为 6 μm $\times$ 7 μm)结合面探测器(MarCCD165 或 Pilatus 1M)对样品沿 Ω 轴进行步进转动,采集单晶数据。通过使用 Boehler-Almax 设计的托块,在保证托块对金刚石侧向支撑的情况下,X 射线开角可以达到 40°(4 θ)。实验结果表明:1 s 曝光时间即可获取 158 GPa 下氢的 X 射线衍射数据^[64]。单从信号强度的角度衡量,该方法前景乐观。然而,该方法仍旧面临两个难以逾越的障碍。首先,反复熔化凝固制成的氢单晶样品往往在超高压下形成强烈的择优取向,使得六方密堆积晶胞 c 轴倾向于沿金刚石对顶砧的压缩轴方向排布^[64],测量到的氢衍射峰均为来自 ab 面内的峰,无法反映 c 轴的参数。若要克服障碍,需要加大压机的 X 射线开角。通过基于某样品实际数据的计算,开角需要扩大到 60°(4 θ)。增大开角意味着 Boehler-Almax 托块对金刚石支撑能力下降,可能会降低极限压力,因而未被采纳。其次,更大的问题在于氢氢样品难以获得更高压力,主要受两个因素限制。一是,氢原子的尺寸小于氢分子,作为传压介质的氢可能具备更强的渗透性,更易造成金刚石发生脆裂,导致实验失败。第二,由于长氢单晶的需要,样品腔的尺寸不能过小(通常直径在 15 μm 以上),使得强渗透性的氢与金刚石的接触面积过大,进一步导致压力难以提升。从欧洲同步辐射光源(ESRF)公开的实验报告中也可注意到 Loubeyre 等在发表了 120 GPa 的数据之后,曾尝试在室温下将氢氢样品做到更高的压力,但没有报道过显著提高压力的案例,随后 Loubeyre 等转向在低温下进行此类实验(因低温利于减少渗透造成的金刚石失效)。在超高压下维持可观尺寸氢单晶的努力受挫,促使我们调整思路,寻求测量破碎氢晶粒 X 射线衍射信号的方法。

3.3 纳米聚焦光束 X 射线衍射

我们的实验证明利用纳米聚焦光束可有效测量超高压下亚微米氢晶粒的 X 射线衍射信号,该方法与长氢氢样品的原理实质相同。氢氢方法的目标是维持一个尺寸和聚焦光斑(微米级光斑)匹配的结晶程度较高的氢单晶,而纳米衍射的目标是将 X 射线光子聚焦到一个亚微米晶粒当中,从而最大化 X 射线衍射的信号强度。纳米衍射方法的优点是允许使用很小的纯氢样品,从而有利于达到更高的压力。纳米光束衍射此前在对较高原子序数材料的高压研究中被成功运用^[65-66],我们发现它同样适用于氢的超高压研究。

使用了两种光斑尺寸的纳米聚焦光束展开研究。在先进光子源的 34 IDE 线站,利用半峰宽为 300 nm 的单色光 X 射线束(24 keV)对样品进行转角法单晶 X 射线衍射数据采集(与氢氢样品的数据采集方法一致),得到了十分锐利的氢衍射峰。如图 4(a)所示,红色方框内为氢的衍射峰,上插图 of 红框内数据的放大图,下插图 of 积分后的衍射峰。与氢氢样品的实验数据相比,利用纳米光束得到的数据中衍射峰多为斑点状,且信号背景比(信背比)提高了数倍。同时,数据显示晶体的镶嵌度较低,在 232 GPa 进行单晶数据采集时,摇摆曲线的半峰宽为 0.4°左右,相比之下 158 GPa 测量氢氢样品的摇摆曲线半峰宽在 2°左右,如图 4(c)所示。进一步测量氢晶粒的尺寸,通过在与 X 射线垂直的二维平面中扫描样品并追踪选定的衍射峰,可绘制衍射晶体在二维平面上的投影。如图 4(d)所示,在 160 GPa 压力下扫描了数十个晶粒,晶粒尺寸被确定为亚微米级且大于所使用的光斑尺寸(300 nm)。通过 300 nm 的 X 光束,准确测量了氢在 254 GPa 的 X 射线衍射数据^[62]。目前,限制实验的主要因素是获取更高的压力(4.1 节中将详细阐述)而非 X 射线衍射数据的质量。我们还试验了更小的纳米聚焦光斑,MAXIV 作为最新一代的同步辐射光源(衍射极限环),其 NanoMax 线站可提供半峰宽为 50 nm 的聚焦单色 X 射线束(20 keV)。在 200 和 220 GPa 压力下的实验表明,50 nm 光斑能够略微提高数据的信号背景比,测量的数据反映出更低的镶嵌度(摇摆曲线的半峰宽约为 0.2°,较 300 nm 光束降低了一半)。以上结果表明,当使用的光束尺寸小于晶粒尺寸时,能够有效对氢样品进行 X 射线衍射测量。实验数据显示,在百万大气压以上,

氢晶粒破碎为亚微米尺寸,但在 160 和 200 GPa 压力下的扫描数据显示晶粒并未随着压力升高发生进一步显著破碎,因而纳米聚焦光束有望在更高压力下对氢进行 X 射线衍射测量。最近, Loubeyre 等^[4]报道了利用红外吸收光谱在 425 GPa、100 K 条件下探测到可能的氢的金属化。根据第一性原理计算,该变化为 C2/c-24 结构转变到金属化的 Cmca-12 结构。纳米光束 X 射线衍射有望直接检验该温度和压力区间氢是否存在 Loubeyre 等提出的一级结构相变。

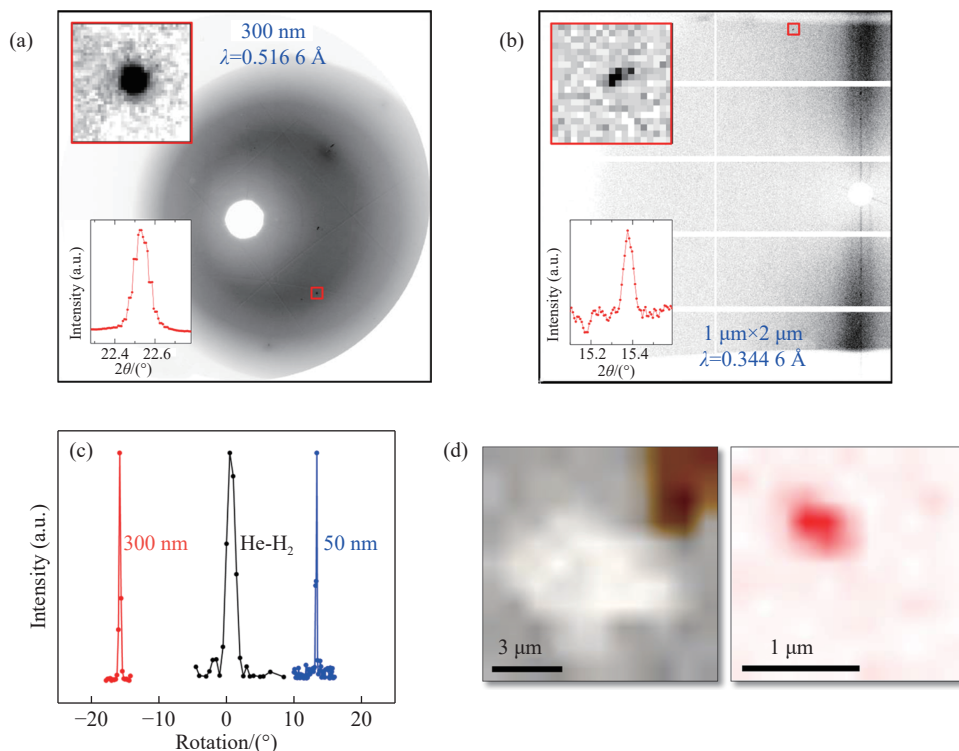


图 4 300 nm 聚焦光束、MCC 采集 X 射线衍射数据结果: (a) MarCCD165 探测器采集数据, (b) Pilatus 1M 探测器采集数据, (c) 不同实验条件的摇摆曲线对比, (d) X 射线衍射对比度成像结果(左图为二维扫描采集的样品 X 射线衍射对比度成像, 灰色代表氧化镁衍射峰, 橙色代表金的衍射峰, 白色区域为氢; 右图为氢晶粒的 X 射线衍射对比度成像, 红色代表氢的衍射峰强弱)

Fig. 4 XRD data collected by using 300 nm X-ray beam and MCC; MarCCD165 and Pilatus 1M were used in (a) and (b), respectively; Comparison of rocking curves in different experimental conditions (c); XRD contrast imaging (Two dimensional XRD contrast imaging of a sample (left) and a crystal grain of hydrogen (right). Left: grey, orange, and white represent the XRD peak intensity from MgO, Au, and hydrogen, respectively. Right: darker red color represents stronger XRD signal.) (d)

目前,使用纳米光束进行的 X 射线衍射实验技术存在一个缺陷。由于光斑和晶粒尺寸都很小,难以保证在转动样品进行数据采集的过程中 X 射线能够锁定其中一颗亚微米晶粒,使得采集到的数据为在一定样品范围内来自不同晶粒的统计结果,这些数据对于填补氢在超高压下晶体结构数据的空白有重要意义。若要进一步对氢的晶体结构模型进行精修,则需要对现有技术进行升级,例如提高样品转台及平移台的精度和稳定性,提高棚屋内的温度稳定性,优化聚焦光斑的尺寸以覆盖整个亚微米晶粒等,从而获取来自同一颗亚微米晶粒产生的 X 射线衍射数据。

3.4 多通道准直器(MCC)

MCC 作为微区准直装置,可以采集来自微小样品的信号并有效屏蔽周围背景,我们将其成功应用于 200 GPa 以上氢的 X 射线衍射研究中。在高压实验中, MCC 早期被用于同步辐射大体积腔体压机的 X 射线相关实验^[67-68],且多用来采集高压液体的微弱散射信号。近年来, MCC 的应用扩展至 DAC 实验中,成功测量了低压下的液态氢结构^[69]以及百万大气压下的 SiO₂ 玻璃^[70]结构。早期为研究液体散射设计的 MCC 存在垂直方向 X 射线散射角过小(10°)的缺陷,十分不利于单晶衍射实验,主要

由于液体散射和单晶衍射存在显著区别。液体散射信号通常是沿着 X 射线轴向对称分布,即使是 10° 的小开口也可采集到可靠的液体散射信号,但单晶衍射峰很可能出现在这个 10° 窗口范围之外的位置。为了更好地采集超高压氢单晶的 XRD 数据,美国阿贡国家实验室先进光子源高压研究团队(HPCAT)开发了新型增大垂直开角(30°)的 MCC,这种 MCC 结合大面积二维探测器(Pilatus 1M),X 射线出射信号基本可以覆盖整个探测器。利用该 MCC 结合微米聚焦光束(半峰宽为 $2\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$),可在 250 GPa 压力下采集到氢的 X 射线衍射信号,如图 4(b)所示。我们的实验表明,MCC 可以使来自金刚石的康普顿散射信号大幅减弱,信背比提高近 5 倍。值得一提的是,金刚石的康普顿散射信号是 DAC 实验的主要背景信号(图 3),尤其是在测量超高压实验中样品量非常少而且样品为低原子序数材料时(样品本身信号很弱,降低背景信号强度至关重要)。

最后需要指出使用 MCC 会带来两个副作用。首先,MCC 在几何上是由两层平行放置的金属薄片形成的狭缝,因而在过滤来自样品腔外信号的同时,也会阻挡来自样品的信号,导致信号的采集时间大幅增长。在我们的实验中,利用 MCC 采集一个 XRD 谱所用时间可长达 20 min,而同样的人射光强测量非低原子序数材料单晶样品的曝光时间通常在 1 s 以下。在高亮度 X 射线下,曝光时间增长一方面让原本就机时资源紧张的同步辐射实验变得不经济,更重要的是会提高金刚石的损害风险(4.1 节中阐述),从而令实验提前终止。其次,MCC 被置于样品和探测器之间,增加了样品和探测器的距离,从而减小数据在倒易空间的覆盖范围,这对于能量较高的线站(30 keV 以上)不会造成太大影响,但是对于在 20 keV 左右能量操作的线站,就要求使用更大的面探测器进行弥补,或是采用多个探测器位置进行数据采集(成倍数增加曝光时间)。但总体而言,大开角 MCC 的开发为超高压下氢以及其他低原子序数材料的晶体结构研究提供了一种有力工具。

4 与超高压氢 X 射线衍射实验相关的其他重要问题

本节将讨论与实验和数据分析相关的 3 个问题,探讨这些问题对于成功开展实验和正确解读数据具有重要的意义。

4.1 与 X 射线辐照相关的金刚石压砧破坏

在实验中发现,长时间的 X 射线辐照对于通过旋转法长时间曝光采集数据的超高压氢样品不利,易造成金刚石破损。得出这样的经验性判断是基于下述观察。从获得高压的角度,将新样品直接加压至特定高压再采集 X 射线衍射数据的成功率优于逐渐加压并测量获得数据。具体来说,前期实验中我们对氢样品采取逐渐加压,在每个压力点采集单晶衍射数据。这种做法一方面是为了丰富状态方程的数据点,另一方面为了方便追踪越来越弱的衍射峰。对于 MCC 测量的大多数纯氢样品(使用 10° 垂直开角 MCC)也遵循了逐渐加压和测量的操作,以便在低压下先锁定两条氢的衍射峰,从而在高压下不需要大范围扫描转角进行搜索(MCC 的曝光时间长且窗口太小)。这些步进加压并测量样品的压力最终都没能超越 210 GPa。后期实验中,每个样品都在几分钟内被快速加压至目标压力,立即进行 X 射线衍射数据采集。原则上一个压力点对应一个样品(不同样品的数据可通过 4.3 节中的 d_{100} 压标进行统一)。在该种操作下,得以在 210~254 GPa 压力范围内获得了氢的 XRD 数据。还需要强调的是,即使在每种压力下使用一个“新鲜”样品进行测量,大量的样品仍然会在数据采集过程中发生金刚石破裂。文献中报道的以及我们自己对其他样品的超高压实验中,并未观察到明显的由辐照造成的金刚石压砧破裂。本次实验相较于以往实验有 3 点显著不同:第一,样品是氢,具有高度渗透性;第二,本次实验需要对辐照中的样品做 $\pm 20^\circ$ 转动,由于转动会造成 X 射线穿过金刚石的体积大幅增加,大多数超高压实验测量粉末样品不需要在信号采集过程中对样品进行转动操作;第三,谱的采集时间长。在纳米聚焦光束的实验中,每个谱的采集时间为 60~120 s;而使用 MCC 的实验中,采集时间通常在 5~20 min。相较之下,波荡器线站对高压下的高原子序数材料进行数据采集所需的曝光时间只要几秒。如果样品是单晶,曝光时间往往低于 1 s。虽然由辐照导致的金刚石失效的具体机理不明,但是在对氢进行超高压 XRD 研究时,我们仍建议优化 X 射线的剂量,以尽可能小的入射剂量取得可以接受的 X 射线衍射信

号,而非入射线束亮度越高越好。在某些高亮度的波荡器线站,甚至要考虑削减X射线的强度。另外纳米光束从减少辐照损伤的角度也占有优势:一方面能够减少与金刚石接触的体积;另一方面,纳米光束的通量密度高,但是总通量不高,有利于保护金刚石。

4.2 氢衍射峰的辨认

与普通单晶XRD数据不同,辨认超高压氢的衍射峰需要额外的努力。虽然利用纳米聚焦光束得到的衍射峰多为点状,但与一般材料的单晶衍射强度相比,强度普遍不高,信号强度(I_s)与背景强度(I_b)的比值在1.2~10范围内^[64]。同时由于数据采集时间较长,探测器上会出现多种来源的杂质信号。Dubrovinsky等^[71]对我们工作^[62]中衍射峰的选取提出了质疑,称我们没有对原始数据谱中出现的所有衍射点给予充分解释。实际上,所有被Dubrovinsky等标注的衍射点之前已经被逐一检查过,并排除了来自于氢的可能。我们主要通过4个标准判断探测器上的点是否来自于氢样品,即:重复性(同一 d 值的衍射峰多次出现)、峰形(衍射点多为圆形,少数由于晶体的应变变成短弧形)、峰宽(积分后一维曲线中的 2θ 峰宽)以及摇摆曲线的半峰宽。以文献^[62]中232 GPa压力数据为例,该数据是使用300 nm聚焦光束通过MarCCD165探测器采集的。首先有40个衍射点被判定为来自于氢,其中有8个(100)、5个(002)以及27个(101)。这3类峰的 d 值方差/平均 d 值分别为0.000 9 Å/1.479 5 Å、0.001 Å/1.322 Å和0.000 9 Å/1.291 0 Å,可见每一族的衍射峰都能找到多个重复数据点。而且这些峰的峰形多为圆形,积分峰宽和摇摆曲线也都类似。积分峰宽(2θ)为 $0.1^\circ \pm 0.01^\circ$ (波长0.516 6 Å),摇摆曲线的半峰宽为 $0.3^\circ \pm 0.1^\circ$ 。另外,由于曝光时间长,采用CCD探测器时会产生一定量的电子暗电流信号,这些电子噪音通常只占据非常少的像素点,因而可以较清晰地辨认。还存在一些积分峰宽非常宽的衍射点(2θ 半峰宽通常大于 0.2°),这些峰摇摆曲线的半峰宽通常也很大(可达数度)。这些峰是由存在很大应变的金刚石压砧或封垫材料产生,或是这些信号所产生的多次散射,剩余不存在重复性的疑似信号是由宇宙射线等偶发事件产生。通过了以上判据的实验数据才被认定为来自于氢的信号。

4.3 基于氢X射线衍射的压标问题

标定压力对于统一和对比不同数据氢的状态方程十分重要,我们提供了一种基于氢X射线衍射数据的压标。在超高压下准确测量压力是一件棘手的任务。目前,在超高压范围内缺乏一个获得广泛认可的单一压标。这个缺憾的后果十分明显,如图5所示,不同研究者的低温数据(Arkahama等^[72]和Loubeyre等^[4]) 在200 GPa以内标压的系统偏差可达到近10%。为弥补缺乏单一压标的缺憾,我们的实验中使用了多种压标来保证压力的可靠性,具体有红宝石荧光压标(60 GPa以下低压范围)、金的状态方程压标^[73](最高压力至160 GPa)、氧化镁状态方程压标^[74](以氧化镁为填充物的复合封垫样品)、氢的100族 d 值压标(简称 d_{100} 压标)^[62]、金刚石拉曼边压标^[75]以及氢的振子压标^[76]。其中 d_{100} 压标是利用金的状态方程压标标定出来的。我们使用金压标在室温条件下将 d_{100} 和压力的关系标定到158 GPa,并将压力- d_{100} 曲线外插至更高的压力作为压标使用。因为氢的压缩性很强,体积变化对压力十分敏感,且该压标直接反映了氢样品本身的压力,此压标可为后续

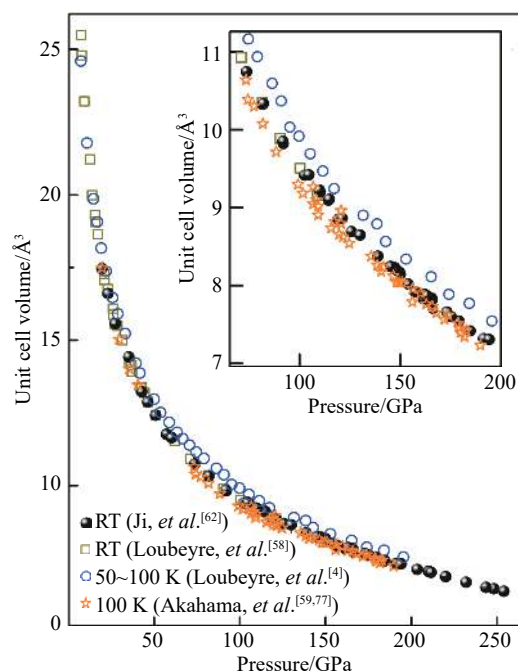


图5 不同X射线衍射工作中氢的状态方程数据
(插图为局部放大)

Fig. 5 Comparison of equation of state data of hydrogen from literatures (Inset shows a magnified figure.)

氢的 XRD 实验提供重要参考。然而,从拉曼实验可知,氢在室温条件下于 190 和 220 GPa 分别经历两次相变^[18],因此需要确定两次相变的边界 d_{100} 随压力的变化是平滑的。我们将复合垫片中氧化镁填充物与氢接触部分的压力和由 d_{100} 推算出的压力作了比较^[64],如图 6(a)所示,其中蓝色曲线是基于 d_{100} 压标绘制的晶胞参数 a -压力拟合曲线,插图给出了 100~400 GPa 范围的压力- d_{100} 曲线。 d_{100} 在两种压标下随着压力的移动并未因为第 I 相至第 III 相以及随后至第 IV 相的相变而发生明显不连续变化,证明了将压力- d_{100} 曲线外推至高压具有合理性。Dubrovinsky 等^[71]对我们使用 d_{100} 压标标定第 III、IV 相压力提出了质疑,上述论述阐明了使用该压标的理由。另外,我们将不同压标在 200 GPa 以上的表现进行了横向对比,如图 6(b)所示。定量来看,在 200 GPa 以上将其他压标与 d_{100} 压标进行对比,氢的振子压标和 d_{100} 压标最为接近,最大偏离 3%;氧化镁压标系统性将压力高估 3%~4%;金刚石拉曼边压标则最高偏离 9%。由于 d_{100} 与氢振子压标均为来自氢本身的压力,两者最为符合,也最为可靠。氧化镁压标反映的压力被系统性的高估,可根据高估比例进行修正。金刚石拉曼边压标则相对最不可靠,这与文献^[76]相符,因为该压标标定的压力受到多方面因素影响,如金刚石压砧的形貌、样品的尺寸、封垫材料、封垫的几何尺寸等。在室温和更高压力下,据报道氢在 325 GPa^[22]压力下再次发生相变。光谱数据^[18-19, 22]显示第 V 相在结构上变化不大^[46],因此 d_{100} 压标很可能仍适用。我们给出了该压标外推至 400 GPa 的数据^[64],但后续仍需对该压标与其他压标进行横向标定,以保证压标在相变后的准确性。

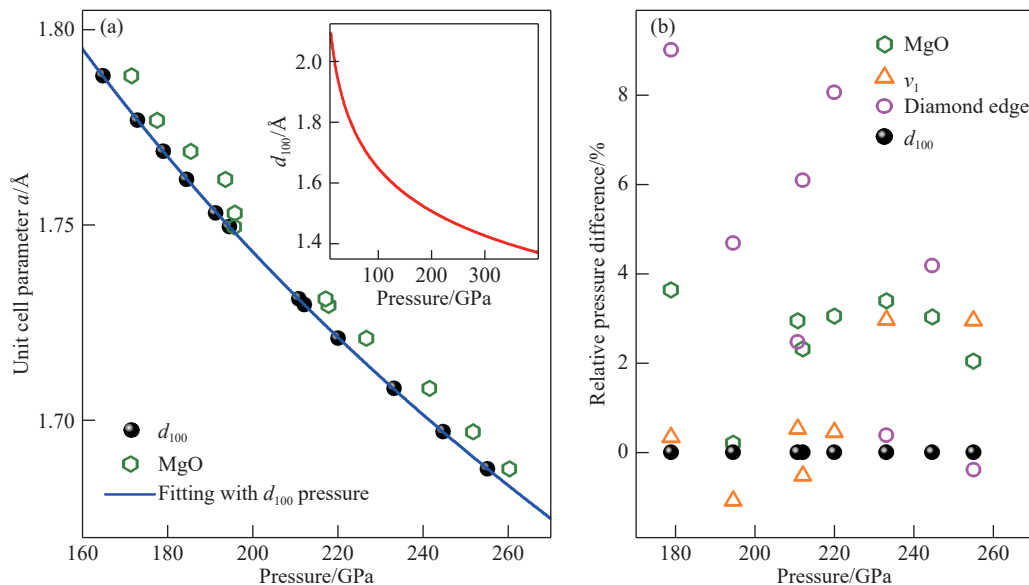


图 6 氧化镁压标和 d_{100} 压标对比(a),不同压标与 d_{100} 压标的相对偏差(b)

Fig. 6 Comparison of MgO scale with d_{100} scale (a), comparison of three other pressure scales to the d_{100} scale in relative difference(b)

5 结论与展望

通过系统性的研究,运用同步辐射纳米聚焦光束和 MCC 技术结合复合封垫技术,将氢的晶体结构测量压力提高至 254 GPa^[62]。从技术角度来看,这些实验方法适用于将氢的晶体结构研究延伸至更高压力。与此同时,仍有挑战亟待突破。譬如,如何有效地采集来自于一个孤立单晶的 X 射线衍射数据?如何采集到 101 族以上的弱衍射信号以提高数据在倒易空间的覆盖率?这两个问题决定了能否利用 X 射线衍射数据对氢的晶体结构模型进行精修。另外由于 X 射线衍射对于探测氢原子位置的先天不足,能够推广至更高压力的中子衍射技术同样亟待突破,以对 X 射线衍射数据进行必要的补充。总而言之,在同步辐射技术以及先进高压技术^[65, 78-80]不断进步的背景下,在更高压力条件下对氢甚至是金属氢的晶体结构进行直接测量指日可待。

参考文献:

- [1] WIGNER E, HUNTINGTON H B. On the possibility of a metallic modification of hydrogen [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1935, 3(12): 764–770.
- [2] ASHCROFT N W. Metallic hydrogen: a high-temperature superconductor? [J]. *Physical Review Letters*, 1968, 21(26): 1748–1749.
- [3] BABAEV E, SUDBØ A, ASHCROFT N W. A superconductor to superfluid phase transition in liquid metallic hydrogen [J]. *Nature*, 2004, 431(7009): 666–668.
- [4] LOUBEYRE P, OCCELLI F, DUMAS P. Synchrotron infrared spectroscopic evidence of the probable transition to metal hydrogen [J]. *Nature*, 2020, 577(7792): 631–635.
- [5] EREMETS M I, DROZDOV A P, KONG P P, et al. Semimetallic molecular hydrogen at pressure above 350 GPa [J]. *Nature Physics*, 2019, 15(12): 1246–1249.
- [6] DIAS R P, SILVERA I F. Observation of the Wigner-Huntington transition to metallic hydrogen [J]. *Science*, 2017, 355(6326): 715–718.
- [7] EREMETS M I, TROYAN I A. Conductive dense hydrogen [J]. *Nature Materials*, 2011, 10(12): 927.
- [8] EREMETS M I, DROZDOV A P. Comments on: the claimed observation of the Wigner-Huntington transition to metallic hydrogen [EB/OL]. arXiv: 1702.05125v1, [2020-03-03]. <https://www.researchgate.net/publication/313844817>.
- [9] GONCHAROV A F, STRUZHNIKIN V V. Comment on “observation of the Wigner-Huntington transition to metallic hydrogen” [J]. *Science*, 2017, 357(6353): eaam9736.
- [10] LIU X D, DALLADAY-SIMPSON P, HOWIE R T, et al. Comment on “observation of the Wigner-Huntington transition to metallic hydrogen” [J]. *Science*, 2017, 357(6353): eaan2286.
- [11] LOUBEYRE P, OCCELLI F, DUMAS P. Comment on: observation of the Wigner-Huntington transition to metallic hydrogen [EB/OL]. arXiv: 1702.07192, [2020-03-03].
- [12] SILVERA I F, DIAS R. Comment on: observation of a first order phase transition to metal hydrogen near 425 GPa [EB/OL]. arXiv: 1907.03198, [2020-03-03]. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/28839044>.
- [13] GENG H Y. Public debate on metallic hydrogen to boost high pressure research [J]. *Matter and Radiation at Extremes*, 2017, 2(6): 275–277.
- [14] GREGORYANZ E. Everything you always wanted to know about metallic hydrogen but were afraid to ask [J]. *Matter and Radiation at Extremes*(In Press), 2020.
- [15] HEMLEY R J, MAO H K. Phase transition in solid molecular hydrogen at ultrahigh pressures [J]. *Physical Review Letters*, 1988, 61(7): 857–860.
- [16] GONCHAROV A F, GREGORYANZ E, HEMLEY R J, et al. Spectroscopic studies of the vibrational and electronic properties of solid hydrogen to 285 GPa [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2001, 98(25): 14234–14237.
- [17] LOUBEYRE P, OCCELLI F, LETOULLEC R. Optical studies of solid hydrogen to 320 GPa and evidence for black hydrogen [J]. *Nature*, 2002, 416(6881): 613–617.
- [18] HOWIE R T, GUILLAUME C L, SCHELER T, et al. Mixed molecular and atomic phase of dense hydrogen [J]. *Physical Review Letters*, 2012, 108(12): 125501.
- [19] HOWIE R T, SCHELER T, GUILLAUME C L, et al. Proton tunneling in phase IV of hydrogen and deuterium [J]. *Physical Review B*, 2012, 86(21): 214104.
- [20] LOUBEYRE P, OCCELLI F, DUMAS P. Hydrogen phase IV revisited via synchrotron infrared measurements in H₂ and D₂ up to 290 GPa at 296 K [J]. *Physical Review B*, 2013, 87(13): 134101.
- [21] ZHA C S, COHEN R E, MAO H K, et al. Raman measurements of phase transitions in dense solid hydrogen and deuterium to 325 GPa [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2014, 111(13): 4792–4797.
- [22] DALLADAY-SIMPSON P, HOWIE R T, GREGORYANZ E. Evidence for a new phase of dense hydrogen above 325 gigapascals [J]. *Nature*, 2016, 529(7584): 63–67.
- [23] ZHA C S, LIU H Y, TSE J S, et al. Melting and high *P-T* transitions of hydrogen up to 300 GPa [J]. *Physical Review Letters*, 2017, 119(7): 075302.

- [24] GONCHAROV A F, CHUVASHOVA I, JI C, et al. Intermolecular coupling and fluxional behavior of hydrogen in phase IV [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2019, 116(51): 25512–25515.
- [25] GONCHAROV A F, TSE J S, WANG H, et al. Bonding, structures, and band gap closure of hydrogen at high pressures [J]. *Physical Review B*, 2013, 87(2): 024101.
- [26] ZHA C S, LIU Z X, HEMLEY R J. Synchrotron infrared measurements of dense hydrogen to 360 GPa [J]. *Physical Review Letters*, 2012, 108(14): 146402.
- [27] EREMETS M I, TROYAN I A, LERCH P, et al. Infrared study of hydrogen up to 310 GPa at room temperature [J]. *High Pressure Research*, 2013, 33(2): 377–380.
- [28] ZHA C S, LIU Z X, AHART M, et al. High-pressure measurements of hydrogen phase IV using synchrotron infrared spectroscopy [J]. *Physical Review Letters*, 2013, 110(21): 217402.
- [29] MCMAHON J M, MORALES M A, PIERLEONI C, et al. The properties of hydrogen and helium under extreme conditions [J]. *Reviews of Modern Physics*, 2012, 84(4): 1607–1653.
- [30] HOWIE R T, DALLADAY-SIMPSON P, GREGORYANZ E. Raman spectroscopy of hot hydrogen above 200 GPa [J]. *Nature Materials*, 2015, 14(5): 495–499.
- [31] JIANG S Q, HOLTGREWE N, GEBALLE Z M, et al. A spectroscopic study of the insulator-metal transition in liquid hydrogen and deuterium [J]. *Advanced Science*, 2020, 7(2): 1901668.
- [32] CELLIERS P M, MILLOT M, BRYGOO S, et al. Insulator-metal transition in dense fluid deuterium [J]. *Science*, 2018, 361(6403): 677–682.
- [33] MCWILLIAMS R S, DALTON D A, MAHMOOD M F, et al. Optical properties of fluid hydrogen at the transition to a conducting state [J]. *Physical Review Letters*, 2016, 116(25): 255501.
- [34] KNUDSON M D, DESJARLAIS P, BECKER A, et al. Direct observation of an abrupt insulator-to-metal transition in dense liquid deuterium [J]. *Science*, 2015, 348(6242): 1455–1460.
- [35] MAO H K, HEMLEY R J. Ultrahigh-pressure transitions in solid hydrogen [J]. *Reviews of Modern Physics*, 1994, 66(2): 671–692.
- [36] LORENZANA H E, SILVERA I F, GOETTEL K A. Orientational phase transitions in hydrogen at megabar pressures [J]. *Physical Review Letters*, 1990, 64(16): 1939–1942.
- [37] SILVERA I F, WIJNGAARDEN R J. New low-temperature phase of molecular deuterium at ultrahigh pressure [J]. *Physical Review Letters*, 1981, 47(1/2/3/4/5/6): 39–42.
- [38] MAZIN I I, HEMLEY R J, GONCHAROV A F, et al. Quantum and classical orientational ordering in solid hydrogen [J]. *Physical Review Letters*, 1997, 78(6): 1066–1069.
- [39] CUI T, CHENG E, ALDER B J, et al. Rotational ordering in solid deuterium and hydrogen: a path integral Monte Carlo study [J]. *Physical Review B*, 1997, 55(18): 12253–12266.
- [40] EDWARDS B, ASHCROFT N W, LENOSKY T. Layering transitions and the structure of dense hydrogen [J]. *Europhysics Letters*, 1996, 34(7): 519–524.
- [41] KAXIRAS E, GUO Z. Orientational order in dense molecular hydrogen: a first-principles path-integral Monte Carlo calculation [J]. *Physical Review B*, 1994, 49(17): 11822–11832.
- [42] MOSHARY F, CHEN N H, SILVERA I F. Remarkable high pressure phase line of orientational order in solid hydrogen deuteride [J]. *Physical Review Letters*, 1993, 71(23): 3814–3817.
- [43] PICKARD C J, NEEDS R J. Structure of phase III of solid hydrogen [J]. *Nature Physics*, 2007, 3(7): 473–476.
- [44] PICKARD C J, MARTINEZ-CANALES M, NEEDS R J. Density functional theory study of phase IV of solid hydrogen [J]. *Physical Review B*, 2012, 85(21): 214114.
- [45] LIU H Y, ZHU L, CUI W W, et al. Room-temperature structures of solid hydrogen at high pressures [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2012, 137(7): 074501.
- [46] MONSERRAT B, DRUMMOND N D, DALLADAY-SIMPSON P, et al. Structure and metallicity of phase V of hydrogen [J]. *Physical Review Letters*, 2018, 120(25): 255701.
- [47] MORALES M A, MCMAHON J M, PIERLEONI C, et al. Towards a predictive first-principles description of solid molecular hydrogen with density functional theory [J]. *Physical Review B*, 2013, 87(18): 184107.
- [48] AZADI S, ACKLAND G J. The role of van der Waals and exchange interactions in high-pressure solid hydrogen [J]. *Physical*

- [Chemistry Chemical Physics](#), 2017, 19(32): 21829–21839.
- [49] CLAY R C, MCMINIS J, MCMAHON J M, et al. Benchmarking exchange-correlation functionals for hydrogen at high pressures using quantum Monte Carlo [J]. [Physical Review B](#), 2014, 89(18): 184106.
- [50] MORALES M A, PIERLEONI C, SCHWEGLER E, et al. Evidence for a first-order liquid-liquid transition in high-pressure hydrogen from *ab initio* simulations [J]. [Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America](#), 2010, 107(29): 12799–12803.
- [51] LI X Z, WALKER B, PROBERT M I J, et al. Classical and quantum ordering of protons in cold solid hydrogen under megabar pressures [J]. [Journal of Physics: Condensed Matter](#), 2013, 25(8): 085402.
- [52] DRUMMOND N D, MONSERRAT B, LLOYD-WILLIAMS J H, et al. Quantum Monte Carlo study of the phase diagram of solid molecular hydrogen at extreme pressures [J]. [Nature Communications](#), 2015, 6(1): 7794.
- [53] CHEN J, REN X G, LI X Z, et al. On the room-temperature phase diagram of high pressure hydrogen: an *ab initio* molecular dynamics perspective and a diffusion Monte Carlo study [J]. [The Journal of Chemical Physics](#), 2014, 141(2): 024501.
- [54] AZADI S, FOULKES W M C, KÜHNE T D. Quantum Monte Carlo study of high pressure solid molecular hydrogen [J]. [New Journal of Physics](#), 2013, 15(11): 113005.
- [55] HAZEN R M, MAO H K, FINGER L W, et al. Single-crystal X-ray diffraction of n-H₂ at high pressure [J]. [Physical Review B](#), 1987, 36(7): 3944–3947.
- [56] MAO H K, BELL P M. Observations of hydrogen at room temperature (25 °C) and high pressure (to 500 kilobars) [J]. [Science](#), 1979, 203(4384): 1004–1006.
- [57] MAO H K, JEPHCOAT A P, HEMLEY R J, et al. Synchrotron X-ray diffraction measurements of single-crystal hydrogen to 26.5 gigapascals [J]. [Science](#), 1988, 239(4844): 1131–1134.
- [58] LOUBEYRE P, LETOULLEC R, HAUSERMANN D, et al. X-ray diffraction and equation of state of hydrogen at megabar pressures [J]. [Nature](#), 1996, 383(6602): 702–704.
- [59] AKAHAMA Y, NISHIMURA M, KAWAMURA H, et al. Evidence from X-ray diffraction of orientational ordering in phase III of solid hydrogen at pressures up to 183 GPa [J]. [Physical Review B](#), 2010, 82(6): 060101.
- [60] GONCHARENKO I, LOUBEYRE P. Neutron and X-ray diffraction study of the broken symmetry phase transition in solid deuterium [J]. [Nature](#), 2005, 435(7046): 1206–1209.
- [61] BOEHLER R, GUTHRIE M, MOLAISON J J, et al. Large-volume diamond cells for neutron diffraction above 90 GPa [J]. [High Pressure Research](#), 2013, 33(3): 546–554.
- [62] JI C, LI B, LIU W J, et al. Ultrahigh-pressure isostructural electronic transitions in hydrogen [J]. [Nature](#), 2019, 573(7775): 558–562.
- [63] DROZDOV A P, KONG P P, MINKOV V S, et al. Superconductivity at 250 K in lanthanum hydride under high pressures [J]. [Nature](#), 2019, 569(7757): 528–531.
- [64] JI C. Crystallography of low *z* material at ultrahigh pressure: case study on solid hydrogen [J]. *Matter and Radiation at Extremes*(In Press), 2020.
- [65] LI B, JI C, YANG W G, et al. Diamond anvil cell behavior up to 4 Mbar [J]. [Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America](#), 2018, 115(8): 1713–1717.
- [66] WANG L, DING Y, YANG W G, et al. Nanoprobe measurements of materials at megabar pressures [J]. [Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America](#), 2010, 107(14): 6140–6145.
- [67] MEZOUAR M, FAURE P, CRICHTON W, et al. Multichannel collimator for structural investigation of liquids and amorphous materials at high pressures and temperatures [J]. [Review of Scientific Instruments](#), 2002, 73(10): 3570–3574.
- [68] YAOITA K, KATAYAMA Y, TSUJI K, et al. Angle-dispersive diffraction measurement system for high-pressure experiments using a multichannel collimator [J]. [Review of Scientific Instruments](#), 1997, 68(5): 2106–2110.
- [69] WECK G, GARBARINO G, LOUBEYRE P, et al. Liquid hydrogen structure factor to 5 GPa and evidence of a crossover between two density evolutions [J]. [Physical Review B](#), 2015, 91(18): 180204.
- [70] PRESCHER C, PRAKAPENKA V B, STEFANSKI J, et al. Beyond sixfold coordinated Si in SiO₂ glass at ultrahigh pressures [J]. [Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America](#), 2017, 114(38): 10041–10046.
- [71] DUBROVINSKY L, DUBROVINSKAIA N, KATSNELSON M I. No evidence of isostructural electronic transitions in compressed hydrogen [EB/OL]. arXiv: 1910.10772, [2020-03-03]. <https://arxiv.org/abs/1910.10772>.

- [72] AKAHAMA Y, KAWAMURA H, HIRAO N, et al. Raman scattering and X-ray diffraction experiments for phase III of solid hydrogen [J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2010, 215(1): 012056.
- [73] ANDERSON O L, ISAAC D G, YAMAMOTO S. Anharmonicity and the equation of state for gold [J]. *Journal of Applied Physics*, 1989, 65(4): 1534–1543.
- [74] SPEZIALE S, ZHA C S, DUFFY T S, et al. Quasi-hydrostatic compression of magnesium oxide to 52 GPa: implications for the pressure-volume-temperature equation of state [J]. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 2001, 106(B1): 515–528.
- [75] AKAHAMA Y, KAWAMURA H. Pressure calibration of diamond anvil Raman gauge to 410 GPa [J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2010, 215(1): 012195.
- [76] HOWIE R T, GREGORYANZ E, GONCHAROV A F. Hydrogen (deuterium) vibron frequency as a pressure comparison gauge at multi-Mbar pressures [J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 114(7): 073505.
- [77] AKAHAMA Y, MIZUKI Y, NAKANO S, et al. Raman scattering and X-ray diffraction studies on phase III of solid hydrogen [J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2017, 950(4): 042060.
- [78] JENEI Z, O'BANNON E F, WEIR S T, et al. Single crystal toroidal diamond anvils for high pressure experiments beyond 5 megabar [J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 3563.
- [79] DEWAELE A, LOUBEYRE P, OCCELLI F, et al. Toroidal diamond anvil cell for detailed measurements under extreme static pressures [J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 2913.
- [80] DUBROVINSKY L, DUBROVINSKAIA N, PRAKAPENKA V B, et al. Implementation of micro-ball nanodiamond anvils for high-pressure studies above 6 Mbar [J]. *Nature Communications*, 2012, 3(10): 1163.

Crystallographic Studies of Ultra-dense Solid Hydrogen

Ji Cheng, LI Bing, YANG Wenge, MAO Ho-kwang

(Center for High Pressure Science and Technology Advanced Research, Beijing 100094, China)

Abstract: Under extreme compression, hydrogen goes through a series of phase transitions, and may transform to an exotic metal predicted by theoretical calculations. The pursuit of metallic hydrogen by the high pressure community is intense due to the predicted room temperature superconductivity and superfluidity. Unfortunately, significant technical obstacles present for such studies. On one hand, achieving the pressure of metallic hydrogen is daunting, as a result, there has been no consensus on the success synthesis of cold compressed metallic hydrogen yet. On the other hand, accurate characterizations of ultra-dense hydrogen remain very difficult, especially for measuring crystal structure. The lack of crystal structural information (the most fundamental information of a material) of hydrogen prevents understanding how does hydrogen evolves structurally to achieve the predicted metal from an insulating solid. In order to measure the crystal structure of hydrogen at ultrahigh pressures, we developed a series of advanced synchrotron X-ray diffraction techniques, and extended the crystal structural data of hydrogen to 254 GPa, which doubled the previous pressure record. In this paper, we will introduce our technical developments and discuss the related issues, in order to provide guidance for measuring crystallographic data of solid hydrogen at higher pressures.

Keywords: hydrogen; ultrahigh pressure; crystal structure; X-ray diffraction

纳米金属的塑性形变和细晶强化

周晓玲, 陈 斌

(北京高压科学研究中心, 上海 201203)

摘要: 高压技术已被引入纳米材料研究约30年。早期的纳米材料研究主要采用X射线衍射、拉曼光谱、红外光谱等方法表征材料的结构转变和状态方程。近年来,我们采用径向金刚石对顶砧X射线衍射结合透射电镜的方法,扩展了对纳米金属塑性形变的探索,成功地在3 nm的小尺寸纳米晶中探测到位错活动的证据,发现偏位错和形变孪晶主导了20 nm以下纳米金属的塑性形变。利用该技术,我们观察到镍纳米晶晶粒旋转对晶粒尺寸依赖性的逆转,发现镍纳米晶体的强化可以扩展到3 nm。与传统技术相比,高压技术在将机械载荷施加到纳米尺寸样品上并在原位或离位表征结构和机械性能方面更具优势,从而有助于揭示微纳力学的奥秘,在多尺度材料力学中架起桥梁。这些发现有助于制造具有更广泛应用前景的先进材料。

关键词: 纳米金属; 塑性形变; 位错; 晶粒转动; 强度

中图分类号: O521.2

文献标识码: A

材料的力学性能与塑性形变机制密切相关。纳米材料的塑性行为是否与粗晶材料不同引起了人们极大的研究兴趣。随着晶粒尺寸的下降,晶界在纳米材料中所占的比例升高,因此传统观点认为,晶界活动在纳米金属塑性形变中发挥着重要作用。普遍的观点认为,在晶粒尺寸大于30 nm的纳米金属中,位错活动仍然是最主要的塑性形变机制^[1-3]。在晶粒尺寸更小的纳米金属中,人们提出了位错^[4-5]、形变孪晶^[6-7]、层错^[1,6]、晶界迁移^[8]、晶界滑移^[9-11]、晶粒转动^[12-14]等各种塑性形变机制,然而却难以达成共识。在低于10 nm的尺度内,理论研究一般认为纳米金属内部没有位错活动存在,晶界滑移是其唯一的塑性形变机制^[9-10]。实验技术的限制使得人们很难在10 nm的小尺度原位研究材料的塑性形变行为,纳米力学仍有很多未解之谜。

金属具有优良的导电性和延展性,但其机械强度和硬度较差。现代工业发展对高强度金属的需求日益增加,金属增强成为材料工程领域的重要课题。传统的金属增强方法包括晶粒细化、加工硬化或应变硬化、固溶体合金、孪晶强化以及引入第二相增强相强化,主要通过引入晶界、位错、点缺陷或增强相等,使缺陷与晶界、孪晶界、相边界相互作用,从而阻碍位错传播,使位错在界面处塞积,从而实现金属增强^[15-18]。然而前人的研究表明,当金属晶粒尺寸减小到临界尺寸时,金属由于塑性形变机制的转变出现软化或反常霍尔-佩奇效应^[9-10, 19-21]。这一现象限制了通过传统晶粒细化增强方法来获得超强金属的可能,同时也表明金属增强仍是材料科学领域的长期挑战性课题。

实际上超细晶纳米金属的尺寸效应会导致强化还是软化仍有很大争议,众多研究报道了两种截然不同的结论^[19-20, 22-26]。这种争议主要来自两方面因素的影响。一方面,有研究者质疑部分前述研究中的超细纳米晶金属的软化效应可能只是一些因素导致的假象,理由是常用的惰性气体沉积法、磁控溅射法、非晶晶化法、电镀法和机械研磨法等制备纳米材料的方法可能会引入孔隙、非晶区域、化学态

* 收稿日期: 2020-10-12; 修回日期: 2020-11-10

基金项目: 国家自然科学基金(11621062, 11772294, 11811530001); 国家自然科学基金委-中国工程物理研究院NSAF联合基金(U1530402)

作者简介: 周晓玲(1990—), 女, 博士, 主要从事高压力学研究. E-mail: zhouxiaoling2013@126.com

通信作者: 陈 斌(1968—), 男, 博士, 研究员, 主要从事高压物理研究. E-mail: chenbin@hpstar.ac.cn

改变、晶形改变、杂质等因素,使得微硬度测试和拉伸测试中出现反常霍尔-佩奇效应的假象^[27]。事实上,目前的材料制备方法很难制备出高质量的块体超细纳米金属用于传统的拉伸测试或硬度测试,尤其是晶粒尺寸在 10 nm 以内的块体纳米金属。另一方面,纳米金属的塑性变形机制仍有很多未知之处,虽然研究者们提出了包括位错^[4-5]、形变孪晶^[6-7]、层错^[1,6]、晶界迁移^[8]、晶界滑移^[9-11]、晶粒转动^[12-14]等在内的不同缺陷或过程,但哪一过程对纳米金属的塑性变形起主导作用并决定其强度仍不清楚。因此,纳米金属的尺寸效应对强度的影响仍需要深入、全面的研究。

综上所述,纳米金属的塑性变形机制和力学行为仍有很多疑团。本文将介绍采用金刚石对顶砧结合径向方位的 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)及劳厄衍射方法原位探测不同晶粒尺寸的纳米镍的位错活动、晶粒转动和机械强度,以期揭示压力、应力和晶粒尺寸如何影响纳米金属的塑性变形活动和机械强度。

1 纳米金属的塑性变形机制

1.1 小尺寸纳米晶内部位错活动的探测

塑性变形是由于施加应力而导致的晶体颗粒形状或尺寸永久变化。塑性变形的发生使晶体结构中存在位错(缺陷或不规则结构)的可能性增加。在计算机模拟和电子显微镜分析的基础上,通常的观点是位错主导的塑性变形在至少 10 nm(可能高达 30 nm)的粒径以下变得不活跃^[9-10]。这种观点认为,在某一临界晶粒尺寸以下,位错主导的变形活动将让位于晶界滑动、扩散和晶粒旋转等机制^[6-7,9-12]。然而,超细纳米晶内是否仍能产生位错主导的塑性变形,压力如何影响纳米晶粒的变形,都是尚未解决的难题。

为了研究晶粒尺寸和压力/应力对纳米金属塑性变形的影响,Chen 等^[4]在劳伦斯伯克利国家实验室先进光源(ALS)的 12.2.2 线站完成了金刚石对顶砧结合径向入射 XRD 实验,原位记录了晶粒尺寸为 500、20 和 3 nm 的多晶镍样品在不同压力下的形变织构(晶体优先取向)变化情况。图 1 显示了实验用全景压机和实验结果。对于 500 nm 的镍样品,在 3.0 GPa 以上的压力下已经观察到明显的织构;对于

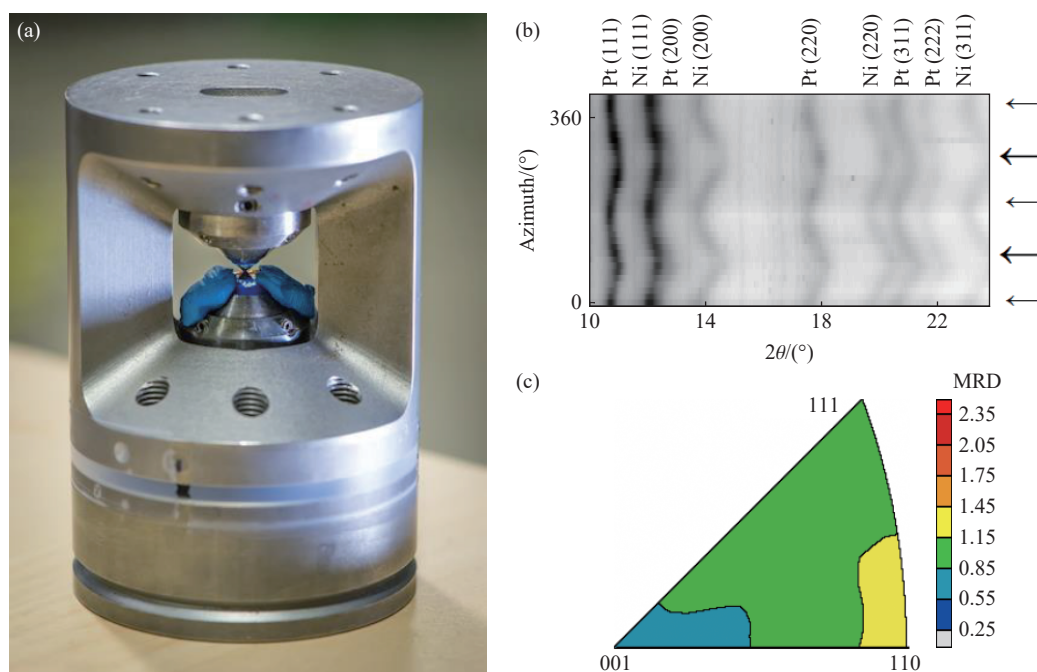


图 1 (a) 径向衍射实验用全景压机, (b) 3 nm 镍粉在 38.5 GPa 压力下的 XRD 表征, (c) 反映 3 nm 镍在 38.5 GPa 下的形变织构信息的反极图^[4]

Fig. 1 (a) Panoramic diamond anvil cell for radial XRD experiments, (b) unrolled XRD image of 3 nm nickel at 38.5 GPa, (c) inverse pole figure reflecting the deformation texture of 3 nm nickel at 38.5 GPa^[4]

20 nm 的镍样品, 在 11.0 GPa 以上的压力下可以观察到明显的织构。出人意料的是, 当压缩到 18.5 GPa 以上的压力时, 3 nm 的镍样品中也出现了织构。这说明在高外部压力(应力)下, 位错活动可以扩展到几纳米的小尺度。这一发现颠覆了传统观点认为的在 10 nm 以下的小尺度不存在位错活动的结论, 对后续纳米金属塑性变形机制探索、纳米金属增强研究以及纳米力学的发展具有积极的促进作用。随后 Hughes 等^[5]通过透射电镜在晶粒尺寸为 5 nm 的铜试样中也观察到了位错活动, 再次证明了 Chen 等通过原位监测纳米晶形变织构变化得到的位错活动的结论是正确的。

1.2 纳米尺度晶粒转动的探测

晶粒转动被认为是纳米金属塑性形变的重要过程^[12, 28], 且与一种特殊的晶体生长方式——晶粒的定向附着生长紧密相关^[29-30]。虽然通过 XRD 方法探测微米级晶体塑性形变中的晶粒转动是可行的^[31], 但是由于目前 X 射线光斑无法聚焦到几十纳米以下的尺寸, 对超细纳米晶体的晶粒转动进行原位探测仍非常困难, 从而限制了纳米尺度的力学研究。此外即使纳米 XRD 技术可用, X 射线对金属材料的穿透深度通常为微米级, 采集到的谱图包含成千上万个纳米晶的信息, 很难追踪单个纳米晶的晶向变化。

为了克服技术难题, Zhou 等^[13]采用劳厄 X 射线衍射技术来监测包裹在不同晶粒尺寸的纳米镍介质中的微米 WC 标记晶粒在不同应力下的转动情况。用 WC 颗粒自身的晶轴比率反映标记晶粒承受的应力状态时, 在相同的应力条件下, 相同粒径的 WC 标记晶粒的旋转角度应该大致接近。然而实验结果表明, 70 nm 镍介质中的 WC 标记晶体的旋转角度比其他任意尺寸的镍介质中 WC 标记晶体的旋转角度都大(见图 2)。这表明某一特定晶粒尺寸的镍介质的转动最活跃, 与传统基于 Read-Shockley 模

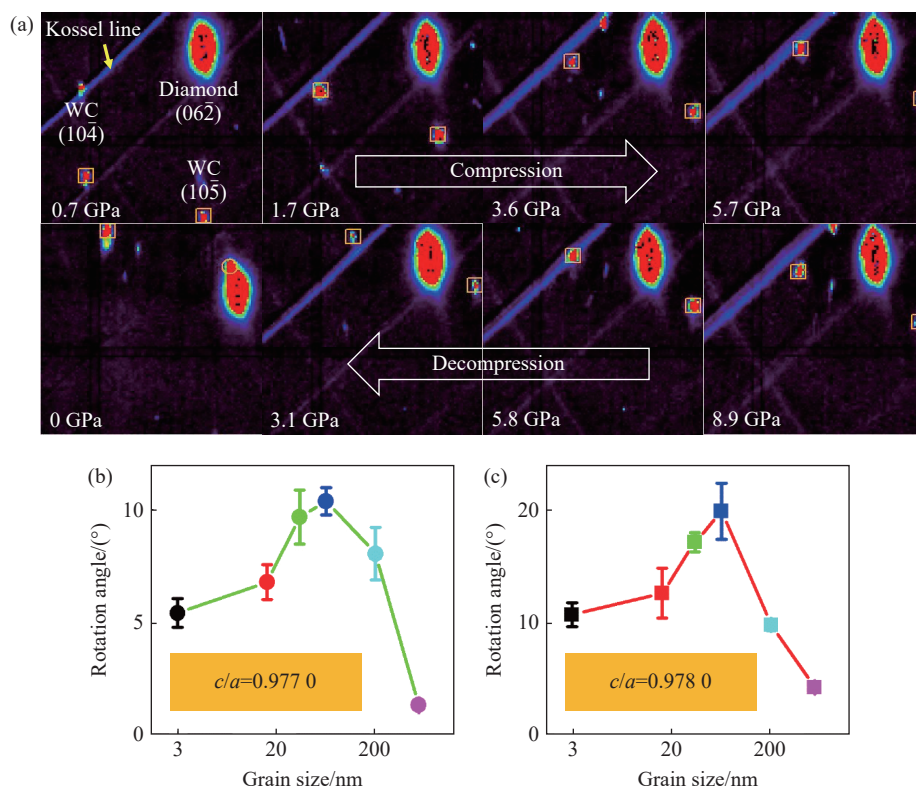


图 2 (a) 不同压力(应力)下 WC 标记晶粒的劳厄衍射斑点随金刚石的 (062) 衍射斑的位置发生变化, 表明标记晶粒发生了转动; (b)(c) 不同应力下不同晶粒尺寸的纳米镍介质中的 WC 标记晶粒的转动角度不同(WC 的晶轴比率 c/a 反映标记晶粒所处的应力状态, 在相同的应力条件下, 70 nm 的镍介质中的 WC 晶粒转动角度最大)^[13]

Fig. 2 (a) The position changes of WC Laue spots relative to the diamond (062) diffraction spot at different pressures/stresses, indicating that the WC marker crystal rotates; (b)(c) the rotation angles of WC marker crystals in nickel media with different grain sizes at two different shear stress conditions (The lattice parameter ratio c/a of WC is used to reflect the shear stress conditions which WC marker crystals are exposed. At the same stress level, WC crystals in 70 nm nickel medium rotate the most.)^[13]

型认为的晶粒尺寸越小则晶粒转动越活跃的观点^[32]迥然不同。他们推断,晶粒旋转的尺寸依赖性逆转变是由两种随晶粒尺寸变化趋势相反的形变机制交叠引起的,即由晶界位错主导的形变机制和由晶内位错主导的形变机制。前人的研究指出晶界位错活动随着晶粒尺寸的减小更加活跃^[12, 32],而Chen等^[4]和Zhou等^[13]通过纳米镍的形变织构变化发现了晶内位错活动随着晶粒尺寸减小而变弱的证据。这两种相反的变化趋势都对晶粒转动有贡献,它们的叠加导致某一中间特定尺寸的晶粒转动最大。这一新发现重塑了纳米金属塑性形变的知识,为理解和设计材料的结构和物理特性提供了指导,并推动了纳米技术的发展。

2 纳米细晶强化

在传统力学理论中,金属强度通常随着晶粒尺寸的减小而增加,遵循霍尔-佩奇关系。但是当晶粒尺寸减小到某一临界尺寸时,超细晶纳米金属的尺寸效应会导致强化还是软化仍存在很大争议^[19-20, 22-26]。为了在纳米尺度测试该定律,最近Yang等^[33]采用同步辐射XRD技术测量了钨在非静水压缩下的屈服强度。实验结果表明,随着晶粒尺寸的减小,钨样品的屈服强度大大提高,霍尔-佩奇效应甚至在10 nm的小尺度仍然成立。晶粒尺寸为10 nm的钨的屈服强度约为微米级钨的屈服强度的3.5倍^[33]。但是一些分子动力学模拟结果表明,在10~15 nm左右的临界尺寸以下,纳米金属的强度不再随晶粒尺寸的减小而增加^[9-10]。他们将其归因于纳米金属的塑性形变从位错主导向晶界滑移主导的机制转变。一方面,受限传统拉伸强度测试和硬度测量技术,人们无法在实验上对10~15 nm的纳米晶强度进行直接测量;另一方面,Chen等^[4]发现位错活动在3 nm的小尺度仍然活跃,这一对超细纳米金属塑性形变机制的纠正也表明有必要对超细纳米金属的强度进行实验验证。

Zhou等^[34]将地球科学中常用的研究矿物形变的实验技术^[35]——X射线径向衍射结合金刚石对顶砧实验技术引入纳米材料形变研究中。在测量了8种不同晶粒尺寸的纳米镍的屈服强度后,他们发现晶粒尺寸越小则金属强度越高的霍尔-佩奇效应在低至3 nm的小尺度仍然成立(见图3),且20 nm以下的纳米样品的强度相比于粗纳米晶有显著提升,3 nm镍样品的屈服强度是普通商用镍材料的10倍^[34]。对卸压后的样品进行透射电镜分析,结果表明,200 nm的粗晶镍样品中有经典的全位错活动,而3 nm和20 nm的镍样品中除了有少量全位错外,还有层错、孪晶等与偏位错有关的晶格缺陷^[34]。这表明小晶粒尺寸的纳米镍经历了与粗晶截然不同的塑性形变活动。在考虑压力效应并对实验进行理论模拟后,他们发现,压缩使得前人提出的晶界滑移、晶界迁移等晶界塑性活动被抑制,从而使偏位错和全位错活动在纳米晶的塑性形变中被激发,而激发偏位错和全位错所需的应力与晶粒尺寸成反比,因

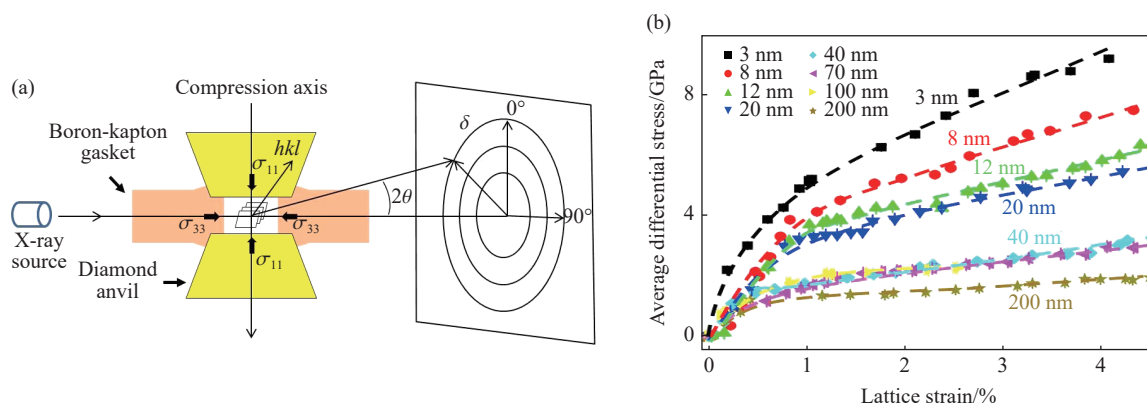


图3 (a) 高压原位径向X射线衍射示意图;(b) 不同晶粒尺寸的纳米镍的3个晶面的平均差应力-晶格应变曲线(平均差应力是统计镍的(111)、(200)和(220)晶面的差应力平均值,晶格应变则通过晶格参数的相对变化与常压下晶格参数的比值算出)^[34]

Fig. 3 (a) Experimental setup of *in situ* high pressure radial XRD; (b) average differential stress-lattice strain curves of three lattice planes of nano nickel with different grain sizes (The average differential stress is calculated by averaging the differential stress of (111), (200) and (220) planes of nickel and the lattice strain is calculated by the relative changes of lattice parameters over the lattice parameter at ambient conditions.)^[34]

此小晶粒尺寸的纳米晶需要更高的应力去激发偏位错和全位错,表现出更高的屈服强度。不同于粗晶样品内仅有全位错活动且晶界与全位错的作用导致细晶增强,在细纳米晶内部,层错和形变孪晶关联的偏位错主导的形变机制同全位错与晶界的相互作用共同导致了小尺寸纳米晶的超高强度^[34]。这项工作是晶粒尺寸小于 10 nm 的纳米金属强度的首次实验观察,也是晶粒尺寸在 10 nm 以下的纯金属存在晶粒尺寸增强效应的首次报道。这表明晶粒尺寸增强效应客观存在,通过调控晶界、抑制晶界塑性活动,有望得到超高强度的金属。

3 结 束 语

通过以上研究,我们对纳米金属的塑性形变机制有了进一步了解。我们发现位错活动活跃的极限尺寸可以拓展到 3 nm 的小尺寸;晶内位错和晶界位错这两种随晶粒尺寸变化表现相反的机制都对晶粒转动有贡献,它们的叠加效应导致某一中间尺寸的晶粒转动最活跃;晶粒尺寸的增强效应可以扩展到 3 nm 的小尺寸,且 20 nm 以下的纳米金属表现出更显著的高强度,这主要是由压力对晶界塑性的抑制以及层错和形变孪晶关联的偏位错同全位错与晶界的相互作用共同导致的。此发现有望对完善纳米力学理论知识以及开发具有优异性能的超强金属产生极大的推动作用。

参考文献:

- [1] YAMAKOV V, WOLF D, SALAZAR M, et al. Length-scale effects in the nucleation of extended dislocations in nanocrystalline Al by molecular-dynamics simulation [J]. *Acta Materialia*, 2001, 49(14): 2713–2722.
- [2] VAN SWYGENHOVEN H. Grain boundaries and dislocations [J]. *Science*, 2002, 296(5565): 66–67.
- [3] KUMAR K S, SURESH S, CHISHOLM M F, et al. Deformation of electrodeposited nanocrystalline nickel [J]. *Acta Materialia*, 2003, 51(2): 387–405.
- [4] CHEN B, LUTKER K, RAJU S V, et al. Texture of nanocrystalline nickel: probing the lower size limit of dislocation activity [J]. *Science*, 2012, 338(6113): 1448–1451.
- [5] HUGHES D A, HANSEN N. Exploring the limit of dislocation based plasticity in nanostructured metals [J]. *Physical Review Letters*, 2014, 112(13): 135504.
- [6] CHEN M W, MA E, HEMKER K J, et al. Deformation twinning in nanocrystalline aluminum [J]. *Science*, 2003, 300(5623): 1275–1277.
- [7] YAMAKOV V, WOLF D, PHILLIPS S R, et al. Deformation twinning in nanocrystalline Al by molecular-dynamics simulation [J]. *Acta Materialia*, 2002, 50(20): 5005–5020.
- [8] SHAN Z W, STACH E A, WIEZOREK J M K, et al. Grain boundary-mediated plasticity in nanocrystalline nickel [J]. *Science*, 2004, 305(5684): 654–657.
- [9] SCHIØTZ J, DI TOLLA F D, JACOBSEN K W. Softening of nanocrystalline metals at very small grain sizes [J]. *Nature*, 1998, 391(6667): 561–563.
- [10] SCHIØTZ J, JACOBSEN K W. A maximum in the strength of nanocrystalline copper [J]. *Science*, 2003, 301(5638): 1357–1359.
- [11] VAN SWYGENHOVEN H, DERLET P M. Grain-boundary sliding in nanocrystalline fcc metals [J]. *Physical Review B*, 2001, 64(22): 224105.
- [12] WANG L H, TENG J, LIU P, et al. Grain rotation mediated by grain boundary dislocations in nanocrystalline platinum [J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 4402.
- [13] ZHOU X L, TAMURA N, MI Z Y, et al. Reversal in the size dependence of grain rotation [J]. *Physical Review Letters*, 2017, 118(9): 096101.
- [14] ZHOU X L, TAMURA N, MI Z Y, et al. Measuring grain rotation at the nanoscale [J]. *High Pressure Research*, 2017, 37(3): 287–295.
- [15] THOMPSON A W. Effect of grain size on work hardening in nickel [J]. *Acta Metallurgica*, 1977, 25(1): 83–86.
- [16] NORFLEET D M, DIMIDUK D M, POLASIK S J, et al. Dislocation structures and their relationship to strength in deformed

- nickel microcrystals [J]. *Acta Materialia*, 2008, 56(13): 2988–3001.
- [17] LU L, SHEN Y F, CHEN X H, et al. Ultrahigh strength and high electrical conductivity in copper [J]. *Science*, 2004, 304(5669): 422–426.
- [18] LU K, LU L, SURESH S. Strengthening materials by engineering coherent internal boundaries at the nanoscale [J]. *Science*, 2009, 324(5925): 349–352.
- [19] CHOKSHI A H, ROSEN A, KARCH J, et al. On the validity of the Hall-Petch relationship in nanocrystalline materials [J]. *Scripta Metallurgica*, 1989, 23(10): 1679–1683.
- [20] CONRAD H, NARAYAN J. Mechanism for grain size softening in nanocrystalline Zn [J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 81(12): 2241–2243.
- [21] LU L, CHEN X, HUANG X, et al. Revealing the maximum strength in nanotwinned copper [J]. *Science*, 2009, 323(5914): 607–610.
- [22] KNAPP J A, FOLLSTAEDT D M. Hall-Petch relationship in pulsed-laser deposited nickel films [J]. *Journal of Materials Research*, 2004, 19(1): 218–227.
- [23] CHEN J, LU L, LU K. Hardness and strain rate sensitivity of nanocrystalline Cu [J]. *Scripta Materialia*, 2006, 54(11): 1913–1918.
- [24] WEERTMAN J R. Hall-Petch strengthening in nanocrystalline metals [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 1993, 166(1/2): 161–167.
- [25] SANDERS P G, EASTMAN J A, WEERTMAN J R. Elastic and tensile behavior of nanocrystalline copper and palladium [J]. *Acta Materialia*, 1997, 45(10): 4019–4025.
- [26] MEYERS M A, MISHRA A, BENSON D J. Mechanical properties of nanocrystalline materials [J]. *Progress in Materials Science*, 2006, 51(4): 427–556.
- [27] KOCH C C, NARAYAN J. The inverse Hall-Petch effect: fact or artifact? [C]//Materials Research Society Symposium Proceeding. Cambridge: Cambridge University Press, 2001, 634: B5.1.1.
- [28] DAO M, LU L, ASARO R J, et al. Toward a quantitative understanding of mechanical behavior of nanocrystalline metals [J]. *Acta Materialia*, 2007, 55(12): 4041–4065.
- [29] LEE PENN R, BANFIELD J F. Imperfect oriented attachment: dislocation generation in defect-free nanocrystals [J]. *Science*, 1998, 281(5379): 969–971.
- [30] BANFIELD J F, WELCH S A, ZHANG H Z, et al. Aggregation-based crystal growth and microstructure development in natural iron oxyhydroxide biomineralization products [J]. *Science*, 2000, 289(5480): 751–754.
- [31] MARGULIES L, WINTHER G, POULSEN H F. *In situ* measurement of grain rotation during deformation of polycrystals [J]. *Science*, 2001, 291(5512): 2392–2394.
- [32] UPMANYU M, SROLOVITZ D J, LOBKOVSKY A E, et al. Simultaneous grain boundary migration and grain rotation [J]. *Acta Materialia*, 2006, 54(7): 1707–1719.
- [33] YANG J, DENG W, LI Q, et al. Strength enhancement of nanocrystalline tungsten under high pressure [J]. *Matter and Radiation at Extremes*, 2020, 5(5): 058401.
- [34] ZHOU X L, FENG Z Q, ZHU L L, et al. High-pressure strengthening in ultrafine-grained metals [J]. *Nature*, 2020, 579(7797): 67–72.
- [35] MERKEL S, WENK H R, SHU J F, et al. Deformation of polycrystalline MgO at pressures of the lower mantle [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2002, 107(B11): 2271.

Plastic Deformation and Size Strengthening of Nanometals

ZHOU Xiaoling, CHEN Bin

(Center for High Pressure Science and Technology Advanced Research, Shanghai 201203, China)

Abstract: High pressure techniques have been introduced to nanomaterials research for about three decades. Most of the studies, especially in the earlier time, were mainly X-ray diffraction (XRD), Raman and infrared spectroscopy investigations on the structural transition and equation of state. In recent years, we extended the explorations for the plastic deformation of nanomaterials by employing radial diamond-anvil cell XRD and transmission electron microscopy (TEM). We have successfully probed the dislocation activities in 3 nm nanocrystals, but also seen that partial dislocations and deformation twinning dominate the plastic deformation below 20 nm. We have observed the reversal in the grain size dependence of grain rotation in nickel, and have found that the strengthening of nickel nanocrystals could be extended down to 3 nm. Compared with the traditional techniques, high pressure techniques are more advantageous in applying mechanical load to nanosized samples and characterizing the structural and mechanical properties *in situ* or *ex situ*, which could help to unveil the mysteries of mechanics at the nanoscale and bridge the knowledge on the material mechanics at the multiscale. With these knowledges, more advanced materials could be fabricated for wider and specialized applications.

Keywords: nanometal; plastic deformation; dislocation; grain rotation; strength

高导热金刚石/铝复合材料的高温高压制备

侯 领, 沈维霞, 房 超, 张壮飞, 张跃文, 王倩倩, 陈良超, 贾晓鹏

(郑州大学物理学院(微电子学院)材料物理教育部重点实验室, 河南 郑州 450001)

摘要: 以纯铝为基体, 使用体积分数为 50% 的 200 μm 镀钛金刚石为填充材料, 利用高温高压粉末冶金法在压力 3 GPa、温度 700 $^{\circ}\text{C}$ 条件下烧结 10 min 得到热导率为 529 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 的高导热金刚石/铝复合材料。通过光学显微镜和 X 射线衍射对镀钛金刚石的形貌和物性进行表征, 并利用激光导热仪、扫描电镜和热膨胀仪对制备的金刚石/铝复合材料进行性能测试。研究发现, 使用放电等离子体烧结制备的镀钛金刚石镀层成分主要是单质钛, 并伴有少量碳化钛生成。通过对比在相同制备条件下没有经过镀覆处理的金刚石发现, 使用镀钛金刚石能够有效提高金刚石/铝复合材料的热导率。同时, 高温高压法能够制备全密度的金刚石/铝复合材料, 有效提高铝基体与金刚石的界面结合, 减少界面空隙, 进而有效提高复合材料的热导率。相比真空热压、放电等离子体烧结、气压熔渗等常规方式, 高温高压粉末冶金制备方式具有样品制备周期短(数分钟)的特点。此项研究有助于拓宽高导热复合材料的制备方式, 同时能够扩大国内六面顶压机的产品种类, 为其他金属基体导热复合材料的制备提供技术支持。

关键词: 高温高压; 粉末冶金法; 复合材料; 金刚石; 镀钛

中图分类号: O521.3

文献标识码: A

随着微电子技术的飞速发展, 特别是 5G 技术的出现以及电子器件微型化要求其功率密度越来越高, 对电子封装材料的散热要求越来越严格, 其导热性能和热匹配直接决定着电子元器件的稳定性和可靠性^[1-2]。目前电子封装材料已经经历第 1 代合金(10~20 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)、第 2 代 W(Mo)-Cu 合金(200 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)、第 3 代陶瓷/金属 SiC_p/Al (120~230 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)发展到现今的第 4 代 Al(Cu)/Diamond(400~900 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)。目前, 高导热、低热膨胀、轻量化是新一代电子封装材料的发展趋势。金刚石具有较高的导热系数(1 000~2 200 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$), 同时金刚石已实现工业化生产, 价格低廉, 是制备金属基导热复合材料最理想的高效填充材料。与铜、银、钨等金属基体相比, 铝具有优良的导热系数(237 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$), 同时兼具低密度、低成本等优点^[3-6]。因此, 高导热铝/金刚石复合材料是极具发展潜力的高导热金属基电子封装材料。

近年来, 利用真空热压法(VHP)、放电等离子体烧结法(SPS)和气压熔渗法(GPI)等制备方式, 通过长时间连续烧结、金属基体合金化、金刚石表面金属化等手段相继制备出高性能金刚石/铝复合材料, 其热导率达到 140~760 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ^[7-11]。这些制备方式的共同特点是受设备升降温速率影响, 整个样品制备周期较长, 至少需要 1~2 h。与上述制备方式相比, 高温高压(HTHP)方式在制备高导热金属/金刚石复合材料上具有较高的效能。高温高压制备方式通常用来合成金刚石、立方氮化硼等超硬材料, 近年来国内外开始利用高温高压方式制备高导热复合材料^[12-20]。俄罗斯 Ekimov 等^[18]在 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 、8 GPa 超高压条件下使用体积分数为 95% 的 200 μm 金刚石颗粒制备了热导率高达 900 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 的金刚石/铜

* 收稿日期: 2020-02-24; 修回日期: 2020-03-03

基金项目: 国家自然科学基金(11704340, 11804305); 河南省科技攻关项目(202102210198)

作者简介: 侯 领(1992—), 男, 硕士研究生, 主要从事高温高压合成研究. E-mail: 1262310078@qq.com

通信作者: 张壮飞(1985—), 男, 博士, 讲师, 主要从事高温高压合成研究. E-mail: zhangzf@zzu.edu.cn

陈良超(1989—), 男, 博士, 讲师, 主要从事高温高压合成研究. E-mail: chenlc@zzu.edu.cn

复合材料,认为高压实现了金刚石与金刚石界面的桥接,形成了部分连续导热通道,从而大幅度提升了整体复合材料的热导率。然而,8 GPa 的超高制备压力目前无法实现工业化生产,国内六面顶压机能够达到的制备压力一般在5~6 GPa。日本 Yoshida 等^[19]在1 150 ℃、4.5 GPa 高压熔渗工艺条件下利用粒度为90~110 μm、体积分数为70%的金刚石颗粒作为增强体,成功制备出具有超高导热性能的金刚石/铜复合材料,其热导率达到742 W/(m·K),他们也认为高压导致材料内部实现了部分金刚石颗粒之间的连通,即金刚石/铜界面被金刚石/金刚石界面所取代,从而大幅度降低了界面热阻。相关高温高压制备金属基金刚石复合导热材料的文献报道大部分是以铜基体为主^[16-21]。同时,有文献报道采用VHP、SPS、GPI等方式制备的镀钛金刚石/铝复合材料能够促进金刚石与基体的润湿性,减小空隙热阻,热导率得到极大提升^[5-7, 10, 20, 22-23]。然而,利用高温高压方式制备以镀钛金刚石为填充材料的金刚石/铝复合材料却鲜有报道。

本研究使用经放电等离子烧结处理的200 μm 镀钛金刚石颗粒为填充材料,使用纯铝为金属基体材料,在3 GPa、700 ℃ 条件下烧结10 min,考察金刚石/铝复合材料的微观组织形貌、导热性能和热膨胀性能。

1 实验方法

1.1 镀钛金刚石的制备

实验所用的原材料金刚石、铝粉和钛粉形貌如图1所示。金刚石颗粒粒度为200 μm,购于河南黄河旋风有限公司,利用傅里叶红外光谱测试其氮含量范围在0.015%~0.020%,根据相关文献计算其热导率范围为1 500~2 000 W/(m·K)^[18, 24]。使用粒径10 μm、纯度99.99%的钛粉作为镀覆材料,使用粒径40 μm、纯度99.99%的铝粉作为金属基体材料。

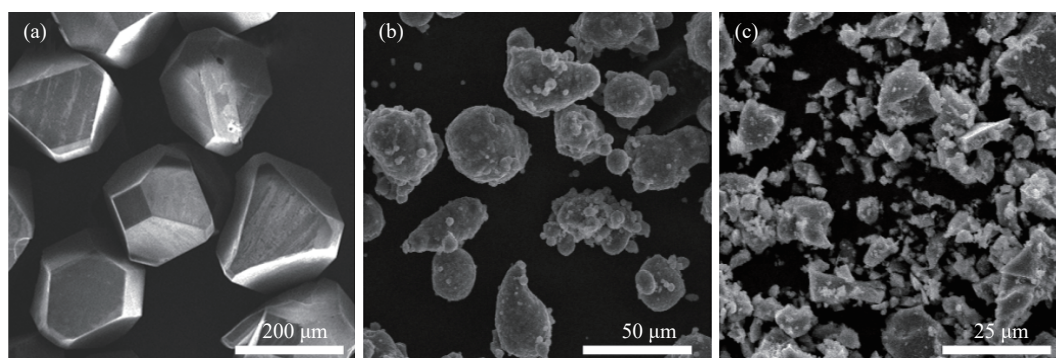


图1 金刚石(a)、铝粉(b)和钛粉(c)的外观形貌

Fig. 1 Morphology of diamond particles (a), aluminum powders (b) and titanium powders (c)

金刚石和钛粉按照质量比9:1在玛瑙研钵内混合2 h,混合过程中加入乙二醇使金刚石和钛粉混合均匀。将混合料放入直径20 mm的石墨模具内,通过油压机冷压成型,然后将石墨模具放入放电等离子体烧结设备(日本思立LABOX-325R型)进行烧结处理。抽真空至真空度低于10 Pa后加压至50 MPa,然后以100 ℃/min的加热速度加热至800 ℃,保温30 min后停止加热自然降温。冷却脱模取出样品,样品经破碎、超声、洗涤、干燥,最后获得镀层厚度在150~200 nm左右的镀钛金刚石颗粒^[15]。图2所示为金刚石/钛粉末放电等离子体烧结处理前后的光学照片。可以看出,经放电等离子体烧结处理的金刚石/钛混合粉末由黄色变为灰黑色,说明钛粉末颗粒在放电等离子体烧结处理过程中粘覆到金刚石晶面上,导致光线不能透过金刚石晶面,进而显现为灰黑色。

1.2 金刚石/铝复合材料的制备和样品处理

铝粉与制备的镀钛金刚石颗粒按照体积比1:1放入玛瑙研钵中混合2 h,混合过程中加入乙二

醇。均匀混合后的颗粒使用金属模具冷压成 $\phi 10.0 \text{ mm} \times 3.5 \text{ mm}$ 的圆柱,然后将样品放入高压组装腔体内,将高压组装块放置在烘箱内,于 120°C 干燥 2 h ,去除吸附水和乙二醇。实验组装如图 3 所示。实验所用的高压设备是国产铰链式六面顶压机(BT6 $\times$ 800),通过电加热石墨管获取实验所需的温度,将经过干燥处理的高压组装块放入高压设备腔体内,先升压至 3 GPa ,然后以 $200^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 700°C 并保温 10 min ,而后停止加热、卸载压力,取出高压组装块和样品。使用不经镀钛处理的金刚石颗粒做对比,样品经表面打磨、清洗以去除表面粘附的杂质,并于真空干燥处理。

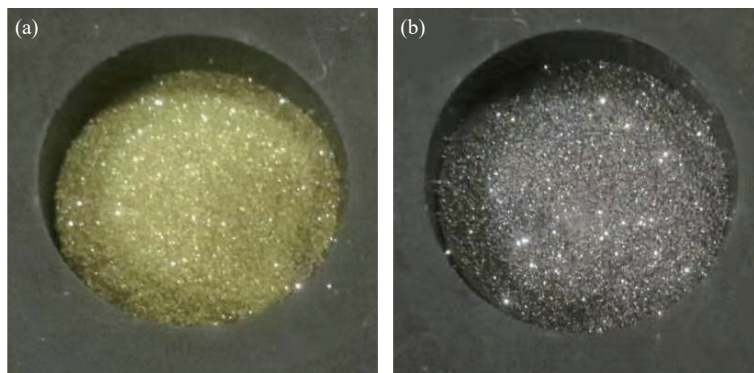


图 2 金刚石颗粒放电等离子体烧结 30 min 前(a)、后(b)对比

Fig. 2 Optical image comparison before (a) and after (b) diamond particles treatment for 30 min by SPS

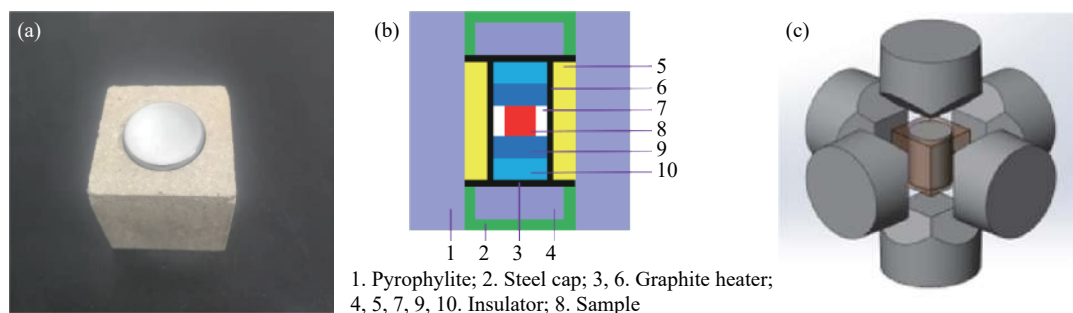


图 3 金刚石/铝复合材料实验组装示意图: (a)高压组装块实物, (b)高压组装块示意图, (c)高压设备腔体示意图

Fig. 3 Sample assembly for diamond/Al composites under high pressure conditions: (a) high pressure cell for composites fabrication, (b) assembly schematic diagram, (c) schematic diagram of high pressure apparatus

在实验过程中,温度根据 Pt-30%Rh/Pt-6%Rh 热电偶进行标定,压力根据标压物 Bi、Ba 的高压相变点建立的油压和腔体压力关系进行标定。

1.3 样品表征

使用激光导热仪(德国耐驰 LFA467)测试金刚石/铝样品的热扩散系数。根据公式 $\lambda = \rho c_p \alpha$ (λ 为热导率, α 为热扩散系数, ρ 为样品密度, c_p 为样品定压比热容)进行计算^[24-25]。通过阿基米德排水法测量样品的密度。使用光学显微镜和 X 射线衍射仪(日本理学 DMAX-RB)对镀钛金刚石颗粒和物性进行分析。使用扫描电子显微镜(日本电子 IT200)分析金刚石/铝复合材料的微观组织形貌。通过热膨胀仪(德国耐驰 DIL402C)测量样品的热膨胀系数。

2 分析和讨论

2.1 镀钛金刚石物性分析和形貌表征

图 4 是镀钛金刚石颗粒的 XRD 图谱。可以看出,除金刚石特征峰外,还存在单质钛和碳化钛的特征峰,说明经过放电等离子体烧结处理金刚石和钛混合粉末能够在金刚石晶面形成镀层,同时镀层的

主要成分为单质钛和碳化钛^[15]。镀钛层能够有效抑制易潮解相碳化铝的形成,提升其使用寿命^[5-7,10]。图 5(a)和图 5(b)分别为金刚石镀钛前、后的普通光学照片,金刚石从金黄色变为灰黑色,从图 5(b)的反光性来看,镀层相对均匀;从图 5(c)镀钛颗粒的扫描电镜图像可以发现,镀层较为平整,表面存在一定数量、形状不规则的凹坑;进一步在图 5(d)中可以看出,在部分晶面交界处存在部分漏镀区域,说明放电等离子烧结镀覆方式虽然能够实现金刚石表面镀钛,但会存在凹坑和漏镀的缺陷。然而,放电等离子体烧结镀覆方式的技术要求相对较低、操作简单,可以扩展到其他金属基体。

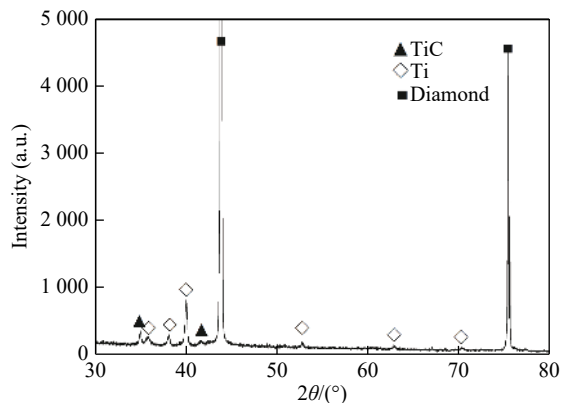


图 4 镀钛金刚石的 X 射线衍射图谱

Fig. 4 XRD pattern of Ti-coated diamond particles

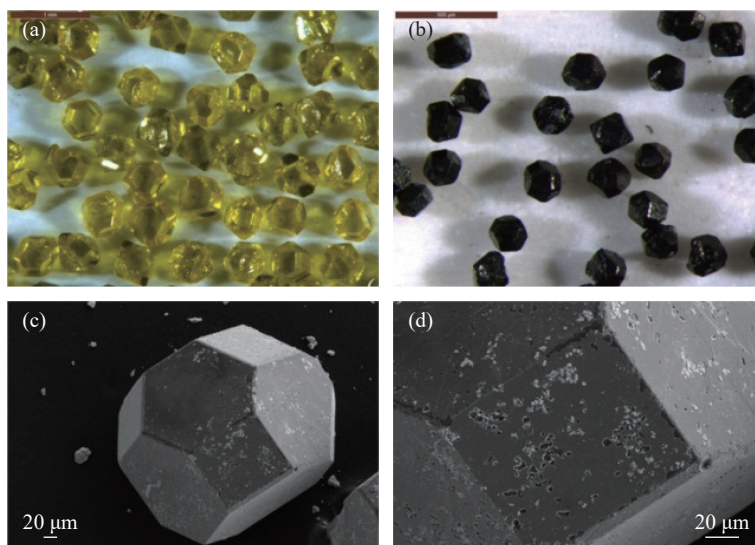


图 5 金刚石颗粒形貌: (a)原材料金刚石, (b)镀钛金刚石, (c)镀钛金刚石扫描电镜图像, (d)镀钛金刚石表面局部放大图像

Fig. 5 Morphology of diamond particles: (a) raw diamond, (b) Ti-coated diamond, (c) SEM of Ti-coated diamond, (d) the surface of Ti-coated diamond

2.2 金刚石/铝复合材料的微观组织形貌

表 1 是制备的金刚石/铝复合材料密度和致密度的测量结果。在 3 GPa、700 °C 条件下,未镀钛处理的金刚石/铝复合材料密度达到了 $3.06 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,是理论密度的 98.4%,该数值高于常规制备方式。而在相同的制备条件下,镀钛金刚石样品密度可上升到理论密度 $3.11 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 水平,样品达到全密度^[3,8]。高温高压制备时样品所受压力远远超过常规制备方式的压力范围(30~100 MPa),高制备压力能够有效促进铝基体与金刚石颗粒结合并减少空隙。当使用镀钛金刚石颗粒作为填充材料后,由于钛镀层与铝基体具有较好的润湿性,能够更好地促进铝基体与金刚石颗粒的充分结合,进一步降低空隙热阻,提高复合材料的导热率。

表 1 金刚石/铝复合材料的密度和致密度

Table 1 Density and relative density of diamond/Al composites

Diamond type	Density of composites/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Relative density of composites/%
Raw	3.06	98.40
Ti-coated	3.11	100.00

图 6 为金刚石/铝复合材料断裂面扫描电镜图像。从图 6(a)可以发现, 未镀钛处理的金刚石和铝基体界面处存在一定数量的空隙, 从而产生较高的空隙热阻, 阻碍热量传递。从图 6(b)放大图中也可以发现, 金刚石晶面上基本没有发现铝基体残留, 说明金刚石和铝基体的非润湿特性导致两相界面结合较差。从图 6(c)中可以看出, 金刚石颗粒表面存在一定量的铝基体残留, 图 6(d)放大图可以清楚看到金刚石晶面处有大量的铝基体包覆, 说明镀钛层能够改善金刚石和铝基体的润湿性, 提升两相的界面结合, 减少空隙热阻对热传导的阻碍, 有利于提升复合材料整体的传热性能。此外, 图 6 中未发现金刚石破碎, 说明金刚石体积分数在 50% 以内时, 其颗粒之间的硬接触较少, 不会导致金刚石破碎^[16, 20]。

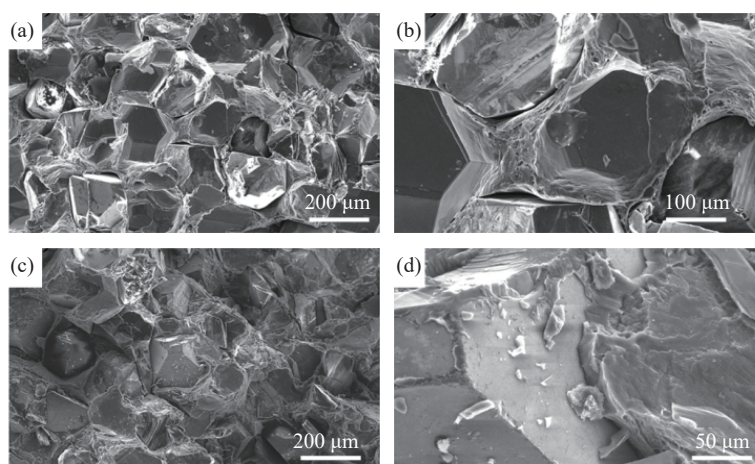


图 6 金刚石/铝复合材料断裂面扫描电镜图像: 未镀钛金刚石(a)~(b), 镀钛金刚石(c)~(d)

Fig. 6 SEM images of fracture surfaces of the diamond/Al composites with diamond of un-coated (a), (b) and Ti-coated (c), (d)

为了进一步分析镀钛层对复合材料界面结合的增强效果, 对金刚石颗粒与铝基体界面结合区域中铝、钛、碳元素分布进行扫描, 如图 7 所示。图 7 中钛元素主要集中在金刚石和金刚石与铝基体的界面结合处, 说明钛镀层在金刚石和铝基体结合部分起到过渡的作用, 能够有效改善金刚石和铝基体的润湿性, 在增强界面结合方面具有关键作用。

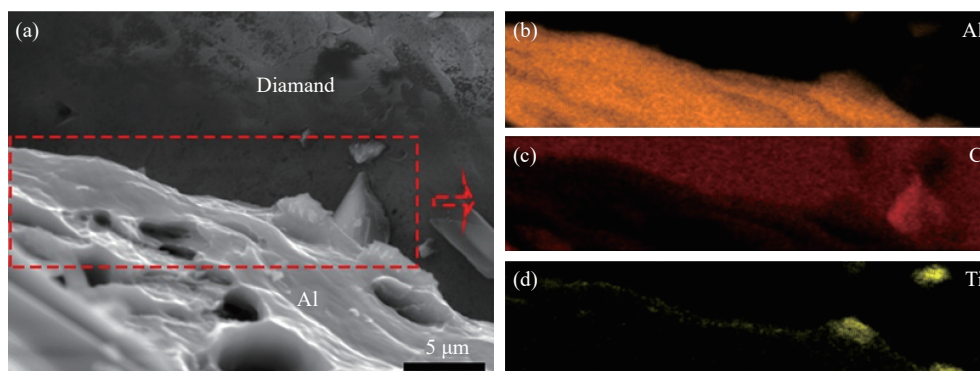


图 7 镀钛金刚石/铝复合材料界面扫描电镜结果和元素分布: (a)界面结合部位, (b)铝, (c)金刚石, (d)钛

Fig. 7 SEM images of the interface between diamond particles and Al matrix in the diamond/Al composites with Ti-coated on diamond particles: (a) interface area, (b) Al, (c) diamond, (d) Ti

2.3 金刚石/铝复合材料的导热性能

图 8 为使用镀钛与未镀钛金刚石制备的金刚石/铝复合材料的热扩散系数和换算后的热导率。对比发现, 未镀钛处理制备的金刚石/铝复合材料的热导率为 $144 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 低于纯铝的热导率 $230 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 主要由于热量从铝基体传导到金刚石内, 由电子运动传导转换为声子振动传导, 具有较强的界面热阻, 可以达到 $2.2 \times 10^{-8} \text{ m}^2\cdot\text{K}/\text{W}$ ^[26]。当使用经过镀钛处理的金刚石时, 其热导率显著提高到 $529 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,

充分说明钛镀层是提升热导率的关键因素。我们认为钛镀层能够增强铝基体与金刚石的润湿性,有效改善铝基体与金刚石颗粒的界面结合,降低界面热阻,进而提高复合材料的热导率^[27-30]。

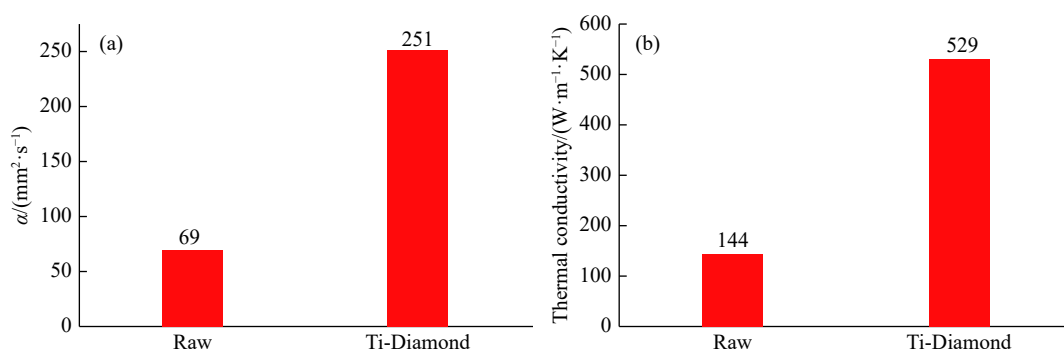


图 8 金刚石/铝复合材料的热学性能: (a) 热扩散系数, (b) 热导率

Fig. 8 Thermal properties of the diamond/Al composites: (a) thermal diffusion coefficient, (b) thermal conductivity

为了更好地理解钛涂层对金刚石/铝复合材料热导率的影响,采用 Maxwell 模型对复合材料的理论热导率进行计算^[31]

$$\lambda_{\text{com}} = \lambda_m \frac{2V_d \left(\frac{\lambda_d}{\lambda_m} - 1 \right) + \left(\frac{\lambda_d}{\lambda_m} + 2 \right)}{V_d \left(1 - \frac{\lambda_m}{\lambda_d} \right) + \left(\frac{\lambda_d}{\lambda_m} + 2 \right)} \quad (1)$$

式中: λ_{com} 为复合材料的热导率; λ_m 为铝基体的热导率, 设定为 230 W/(m·K); λ_d 为金刚石颗粒的热导率, 设定为 1 500 W/(m·K); V_d 为金刚石颗粒的体积分数(50%)。根据参考数值, 计算得到体积分数为 50% 的金刚石填充金刚石/铝复合材料的理论热导率 λ_{com} 为 561 W/(m·K)。本实验结果为理论热导率的 94%, 远超过常规制备方式^[3, 8-9]。

2.4 金刚石/铝复合材料的热膨胀性能

图 9 所示为未镀钛与镀钛金刚石制备金刚石/铝复合材料的热膨胀性能测试结果。从图 9(a)中可以看到, 普通金刚石制备的复合材料在不同测试温度下的相对伸长率(dL/L)远高于镀钛处理金刚石制备的复合材料。普通金刚石制备的复合材料热膨胀系数(CTE)为 $2.0 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, 使用镀钛金刚石制备的复合材料其热膨胀系数下降至 $1.3 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, 如图 9(b)所示。分析认为, 由于未镀钛金刚石与铝基体界面结合较弱, 铝基体在复合材料的热膨胀中占主导地位; 而镀钛金刚石增强的金刚石/铝复合材料中, 由于钛镀层能够有效促进铝基体与金刚石的界面结合, 可以抑制高温带来的弹性和塑性变形^[10, 32],

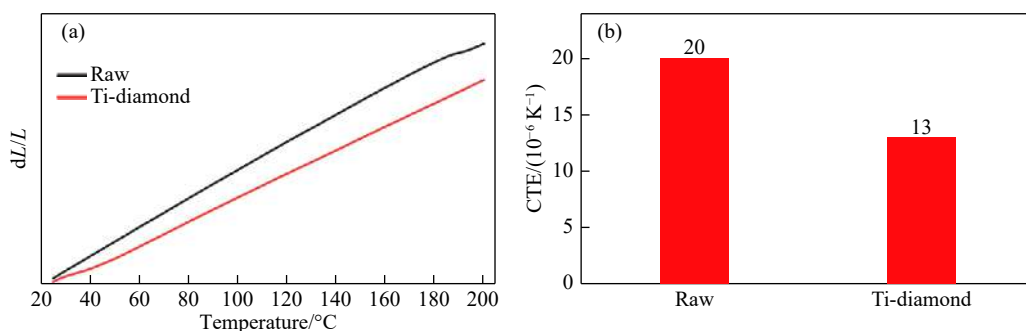


图 9 未镀钛和镀钛制备的金刚石/铝复合材料的变温伸长率(a)和热膨胀系数(b)

Fig. 9 Relative elongations (a) and CTEs (b) of diamond/Al composites reinforced with uncoated and Ti-coated diamond particles

表明钛镀层对于提高热导率、降低热膨胀系数起主要作用^[15, 23]。高压制备方式虽然能够促进界面结合,但由于受到金刚石和铝基体没有润湿性的影响,其界面结合易受外界环境因素的影响^[33]。因此,高温高压与金刚石表面镀钛处理两者共同作用能够显著提升金刚石/铝复合材料制备效能。

3 结 论

采用高温高压粉末冶金方式,使用纯铝粉末和镀钛金刚石颗粒成功制备出热导率为 529 W/(m·K)的高导热金刚石/铝复合材料,热导率达到 Maxwell 理论模型的 94%。研究表明:高温高压制备方式和镀钛处理能够有效提高基体和金刚石的界面结合,钛镀层有效降低了界面热阻,显著提升了复合材料的热导率,降低了热膨胀系数。本研究为高温高压制备新型金属基导热复合材料的发展提供了重要的实验支撑。

感谢郑州大学物理学院(微电子学院)贾晓鹏教授课题组的全体成员。

参考文献:

- [1] MOORE A L, SHI L. Emerging challenges and materials for thermal management of electronics [J]. *Materials Today*, 2014, 17(4): 163–174.
- [2] ZWEBEN C. Advances in composite materials for thermal management in electronic packaging [J]. *JOM*, 1998, 50(6): 47–51.
- [3] JOHNSON W B, SONUPARLAK B. Diamond/Al metal matrix composites formed by the pressureless metal infiltration process [J]. *Journal of Materials Research*, 1993, 8(5): 1169–1173.
- [4] YANG W L, PENG K, ZHOU L P, et al. Finite element simulation and experimental investigation on thermal conductivity of diamond/aluminium composites with imperfect interface [J]. *Computational Materials Science*, 2014, 83: 375–380.
- [5] ABYZOV A M, KIDALOV S V, SHAKHOV F M. High thermal conductivity composite of diamond particles with tungsten coating in a copper matrix for heat sink application [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2012, 48: 72–80.
- [6] HE J S, WANG X T, ZHANG Y, et al. Thermal conductivity of Cu–Zr/diamond composites produced by high temperature-high pressure method [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2015, 68: 22–26.
- [7] MA S D, ZHAO N Q, SHI C S, et al. Mo₂C coating on diamond: different effects on thermal conductivity of diamond/Al and diamond/Cu composites [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 402: 372–383.
- [8] TAN Z Q, LI Z Q, FAN G L, et al. Fabrication of diamond/aluminum composites by vacuum hot pressing: process optimization and thermal properties [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2013, 47: 173–180.
- [9] MIZUUCHI K, INOUE K, AGARI Y, et al. Bimodal and monomodal diamond particle effect on the thermal properties of diamond-particle-dispersed Al-matrix composite fabricated by SPS [J]. *Microelectronics Reliability*, 2014, 54(11): 2463–2470.
- [10] CHE Z F, WANG Q X, WANG L H, et al. Interfacial structure evolution of Ti-coated diamond particle reinforced Al matrix composite produced by gas pressure infiltration [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2017, 113: 285–290.
- [11] ZHANG Y, LI W J, ZHAO L L, et al. Optimisation of high thermal conductivity Al/diamond composites produced by gas pressure infiltration by controlling infiltration temperature and pressure [J]. *Journal of Materials Science*, 2015, 50(2): 688–696.
- [12] FANG C, SHEN W X, ZHANG Y W, et al. Si doping effects on the growth of large single-crystal diamond in a Ni-based metal catalyst system under high pressure and high temperature [J]. *Crystal Growth & Design*, 2019, 19(7): 3955–3961.
- [13] ZHANG Z F, JIA X P, LIU X B, et al. Synthesis and characterization of a single diamond crystal with a high nitrogen concentration [J]. *Chinese Physics B*, 2012, 21(3): 038103.
- [14] FANG C, ZHANG Y W, SHEN W X, et al. Synthesis and characterization of HPHT large single-crystal diamonds under the simultaneous influence of oxygen and hydrogen [J]. *CrystEngComm*, 2017, 19(38): 5727–5734.
- [15] CHANG R, ZANG J B, WANG Y H, et al. Study of Ti-coated diamond grits prepared by spark plasma coating [J]. *Diamond and Related Materials*, 2017, 77: 72–78.
- [16] EKIMOV A, SUETIN N V, POPOVICH A F, et al. Thermal conductivity of diamond composites sintered under high pressures [J]. *Diamond and Related Materials*, 2008, 17(4/5): 838–843.

- [17] KIDALOV S V, SHAKHOV F M, VUL A Y. Thermal conductivity of sintered nanodiamonds and microdiamonds [J]. *Diamond and Related Materials*, 2008, 17(4/5): 844–847.
- [18] EKIMOV A, SUETINN V, POPOVICH A F, et al. Effect of microstructure and grain size on the thermal conductivity of high-pressure-sintered diamond composites [J]. *Inorganic Materials*, 2008, 44(3): 224–229.
- [19] YOSHIDA K, MORIGAMI H. Thermal properties of diamond/copper composite material [J]. *Microelectronics Reliability*, 2004, 44(2): 303–308.
- [20] HE J S, ZHANG H L, ZHANG Y, et al. Effect of boron addition on interface microstructure and thermal conductivity of Cu/diamond composites produced by high temperature-high pressure method [J]. *Physica Status Solidi A*, 2014, 211(3): 587–594.
- [21] CHEN H, JIA C C, LI S J. Effect of sintering parameters on the microstructure and thermal conductivity of diamond/Cu composites prepared by high pressure and high temperature infiltration [J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 2013, 20(2): 180–186.
- [22] CHU K, JIA C C, LIANG X B, et al. Modeling the thermal conductivity of diamond reinforced aluminium matrix composites with inhomogeneous interfacial conductance [J]. *Materials & Design*, 2009, 30(10): 4311–4316.
- [23] LIANG X B, JIA C C, CHU K, et al. Thermal conductivity and microstructure of Al/diamond composites with Ti-coated diamond particles consolidated by spark plasma sintering [J]. *Journal of Composite Materials*, 2012, 46(9): 1127–1136.
- [24] YAMAMOTO Y, IMAI T, TANABE K, et al. The measurement of thermal properties of diamond [J]. *Diamond and Related Materials*, 1997, 6(8): 1057–1061.
- [25] TWITCHEN D J, PICKLES C S J, COE S E, et al. Thermal conductivity measurements on CVD diamond [J]. *Diamond and Related Materials*, 2001, 10(3/4/5/6/7): 731–735.
- [26] STONER R J, MARIS H J. Kapitza conductance and heat flow between solids at temperatures from 50 to 300 K [J]. *Physical Review B*, 1993, 48(22): 16373–16387.
- [27] 王平平. 金刚石/铝复合材料的界面结构与导热性能 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
WANG P P. Interface microstructure and thermal properties of diamond particles reinforced Al matrix composites [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2017.
- [28] 刘永正. 金刚石/铝复合材料影响因素研究 [J]. *超硬材料工程*, 2009, 21(5): 15–17.
LIU Y Z. Research on influencing factors of diamond-aluminium composites [J]. *Superhard Material Engineering*, 2009, 21(5): 15–17.
- [29] 郭静, 孙久娜, 孙璐, 等. 铝-金刚石双相连续导热复合材料的制备 [J]. *粉末冶金工业*, 2010, 20(3): 17–20.
GUO J, SUN J N, SUN L, et al. Preparation of Al/diamond composite with consecutive phases [J]. *Powder Metallurgy Industry*, 2010, 20(3): 17–20.
- [30] 刘永正, 崔岩. 超高导热金刚石/铝复合材料研究 [C]//第七届中国功能材料及其应用学术会议论文集. 长沙: 中国仪器仪表学会, 2010: 439–441.
- [31] ARAI S, UEDA M. Fabrication of high thermal conductivity Cu/diamond composites at ambient temperature and pressure [J]. *AIP Advances*, 2019, 9(8): 085309.
- [32] 王新宇, 于家康, 朱晓敏. 镀 TiC 金刚石/铝复合材料的热膨胀性能 [J]. *特种铸造及有色合金*, 2011, 31(11): 1046–1049.
WANG X Y, YU J K, ZHU X M. Thermal expansion behavior of TiC-coated diamond/Al composites [J]. *Special Casting & Nonferrous Alloys*, 2011, 31(11): 1046–1049.
- [33] 王一鸣. 金刚石/铝复合材料性能及其影响因素研究 [D]. 北京: 北方工业大学, 2019.
WANG Y M. Research on properties and influencing factors of diamond/aluminum composites [D]. Beijing: North China University of Technology, 2019.

High Thermal Conductivity of Diamond/Al Composites via High Pressure and High Temperature Sintering

HOU Ling, SHEN Weixia, FANG Chao, ZHANG Zhuangfei, ZHANG Yuewen,
WANG Qianqian, CHEN Liangchao, JIA Xiaopeng

(Key Laboratory of Material Physics of Ministry of Education, School of Physics and Microelectronics,
Zhengzhou University, Zhengzhou 450051, Henan, China)

Abstract: Diamond/aluminum composites with a high thermal conductivity of 529 W/(m·K) were prepared using pure aluminum as the matrix and 50 vol.% Ti-coated 200 μm diamond as the filling material within 10 min by high temperature (700 $^{\circ}\text{C}$) and high pressure (3 GPa) powder metallurgy method. The morphology and properties of Ti-coated diamond were characterized by optical microscope and X-ray diffraction. The properties of the prepared diamond/aluminum composite were tested by laser thermal diffusion instrument, scanning electron microscope and thermal expansion instrument. It is found that the Ti-coating diamond prepared by spark plasma sintering is mainly composed of titanium and a small amount of titanium carbide. Compared with raw diamond under the same preparation conditions, the Ti-coated diamond could effectively improve the thermal conductivity of diamond/aluminum composites. Meanwhile, the high temperature and high pressure method can be used to prepare the full density of diamond/aluminum composites, which can effectively improve the interface bonding between aluminum matrix and diamond particles, reduce the interface spaces and effectively improve the thermal conductivity of composites. Compared with the conventional methods such as vacuum hot pressing, spark plasma sintering and gas pressure infiltration, the sample preparation period of high temperature and high pressure powder metallurgy is short (several minutes). This research is helpful to expand the preparation method of high thermal conductivity composites, expand the product types of domestic six-sided top press, and provide technical support for the preparation of other metal matrix thermal conductive composites.

Keywords: high temperature and high pressure; powder metallurgy method; composites; diamond; Ti-coated

斜波压缩下锡的相变动力学特性

种 涛, 赵剑衡, 谭福利, 王桂吉

(中国工程物理研究院流体物理研究所, 四川 绵阳 621999)

摘要: 利用磁驱动加载装置 (CQ-4) 和高精度速度测试装置 (DPV), 开展了斜波加载下锡的动态压缩实验。实验结果表明: 锡在加载阶段经历了弹塑性转变和相变等物理过程, 相变压力约为 7.5 GPa。 β - γ 相变对应的特征速度随着锡厚度的增加, 从 676.3 m/s 减小到 636.8 m/s, 对应的压力从 7.62 GPa 降低到 7.11 GPa。结合 Hayes 多相状态方程和非平衡相变动力学模型, 对锡的斜波压缩实验过程进行了模拟, 数值计算结果可以较好地描述锡在加载阶段的弹塑性转变和相变等物理过程。讨论了体模量在不同热力学过程中的物理形式, 计算结果显示, 斜波压缩过程需考虑压力对体模量的修正。分析了相变弛豫时间、体模量等典型物理参数对速度波形的影响, 结果表明, 相变弛豫时间和各相初始自由能主要影响混合区部分速度波形, γ 相的体模量参数只影响相变后的速度波形, β 相的体模量参数会影响整体速度波形。

关键词: 相变; 多相状态方程; 斜波加载; 锡

中图分类号: O521.2

文献标识码: A

金属锡有 4 个固体相和 1 个液态相, 其结构对压力和温度非常敏感。针对锡的这些动力学特性, 人们从实验^[1-5] 和理论^[6-13] 方面开展了深入研究。锡在常温常压下为 $I4_1/amd$ 群的体立方正交结构 (β 相), 温度低于 287 K 时转变为立方金刚石结构 (α 相), 505 K 时开始发生熔化^[14]。利用静高压实验结合 X 射线衍射 (XRD) 装置观测到: 常温下压力超过 9.4 GPa 时锡会发生 β - γ 相变^[15-16], γ 相为 $I4/mmm$ 群的体立方正交结构, 此相变为一二级相变, 会引起约 2.6% 的体积间断^[2,17-21]; 当压力超过 40 GPa^[3-4] 时 γ 相转变为 bcc 相, γ 相和 bcc 相在 40~56 GPa 压力范围内可以共存, 这一相变也是一级相变, 对应的体积变化约为 0.76%^[14]。在冲击压缩实验中, 锡的 β - γ 相变可以由 Hugoniot 数据^[22] 或速度波剖面^[15-16] 观测到, 而 γ -bcc 相变因为体积间断太小无法识别。冲击加载下, 锡在压力超过 23 GPa 时发生卸载熔化, 在压力超过 49 GPa 时发生冲击熔化^[16]。Vaboya 等^[20]、Barnett 等^[2]、Liu 等^[4] 和 Cavaleri 等^[23] 测量了锡的 β 相和 γ 相的等温压缩线。Rayne 等^[24]、Kamioka^[25]、Hu 等^[26] 和 Song 等^[27] 开展了锡的高压声速测量和计算。锡的冲击熔化性能也被广泛研究^[9-10,28]。Davis 等^[29] 首次利用 Z 装置开展了斜波压缩下锡的动力学实验研究, 观测到了锡的 β - γ 相变, 并利用 Hayes^[30] 多相状态方程对实验过程进行了数值模拟, 计算结果和实验结果大致吻合, 但在相变混合区存在较大差异。Anderson 等^[15] 利用冲击实验开展了锡的相变和层裂研究, 观测到了相变和层裂现象, 给出了物理模型及参数, 但未给出计算结果。

对于锡的多相状态方程, Anderson 等^[15]、Cox^[31]、Buy 等^[32] 分别构建了 Grüneisen 形式的物态方程, Khishchenko^[33] 建立了自由能形式的完全物态方程, 但并未给出模型参数, 张林等^[34] 基于德拜模型构建

* 收稿日期: 2019-08-28; 修回日期: 2019-09-26

基金项目: 国家自然科学基金青年基金 (11702276); 四川省青年科技创新研究团队专项计划项目 (2016TD0022)

作者简介: 种 涛 (1986—), 男, 博士, 主要从事动高压实验加载技术和材料动力学行为研究。

E-mail: maoda318@163.com

通信作者: 赵剑衡 (1969—), 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 主要从事强激光破坏机理、爆轰物理、冲击动力学、超高速发射和超高压加载技术研究。E-mail: jianh_zhao@sina.com

了锡的 β 相和 γ 相的自由能形式的完全物态方程, 该模型计算的相图和等温压缩线可以和实验较好吻合。Song 等^[27] 结合多相状态方程和多相 Steinberg Guinan 本构模型对锡的冲击实验进行了数值模拟, 其中多相本构关系考虑了包氏效应(Bauschinger effect), 可以更好地描述冲击卸载过程。

迄今为止, 锡的相变动力学特性研究主要集中在静高压和冲击实验, 斜波压缩实验技术在材料相变动力学研究方面具有一定的优势^[35], 但是将斜波加载技术用于锡的相变研究工作很少。另外, 锡的多相状态方程研究主要集中在 Grüneisen 状态方程形式, 自由能研究主要用于计算相图, 利用基于自由能的多相状态方程对动力学实验过程开展数值模拟的工作未见公开报道。本研究基于磁驱动加载装置 CQ-4^[36] 开展纯锡的斜波压缩动力学实验, 探究锡的相变动力学特性; 结合 Hayes 多相状态方程和非平衡相变速率模型, 对实验动力学过程开展数值模拟, 用以模拟锡的弹塑性转变和相变等物理过程。

1 加载实验原理和负载区设计

1.1 磁驱动斜波加载实验原理

CQ-4 装置是采用低电感电容器组储能、固体绝缘、平行板传输的紧凑型磁驱动加载装置, 当工作电压为 85 kV 时, 负载区可输出上升沿 400~600 ns、峰值约 4.0 MA 的光滑脉冲电流^[36]。磁驱动准等熵平面压缩装置的加载原理如图 1 所示。脉冲大电流流经由两个相近的平行导电平板构成的回路时, 在两个电极板之间的间隙中感生脉冲强磁场。由于趋肤效应, 脉冲电流沿电极板内表面流动, 脉冲大电流和感生强磁场相互作用产生的洛伦兹力作用在电极板内表面, 形成压缩应力脉冲(磁压力)并沿电极板厚度方向传播, 作用在置于电极板上的样品。所产生的磁压力与放电电流之间的关系^[37]为

$$p = \frac{1}{2} k \mu j^2 \quad (1)$$

式中: p 为压力; μ 为真空磁导率; j 为流经极板内侧的线电流密度; k 为电极构型系数, k 值主要与极板构型、上下极板间隙、电极材料、放电波形等因素相关。

1.2 实验负载区设计

为保证在实验关注的时间、空间范围内对锡样品进行一维应变加载, 且保证样品中不形成冲击波, 需要对磁驱动斜波加载实验负载区构型进行优化设计, 具体的设计方法见文献^[37]。本实验的负载区布局如图 1 所示, 单发实验设置 4 个速度测试点, 分别测量 3 个不同厚度的锡样品自由面速度和 1 个铝极板自由面速度, 4 个测速点均设置在样品或极板中心位置。实验样品和极板的参数如表 1 所示。3 个锡样品的直径均为 8.0 mm, 厚度分别为 1.278、1.568 和 1.871 mm; 极板宽度为 8.0 mm, 厚度分别为 1.006、1.006、0.998 和 0.996 mm, 铝极板自由面速度测试位置的极板厚度为 0.996 mm。

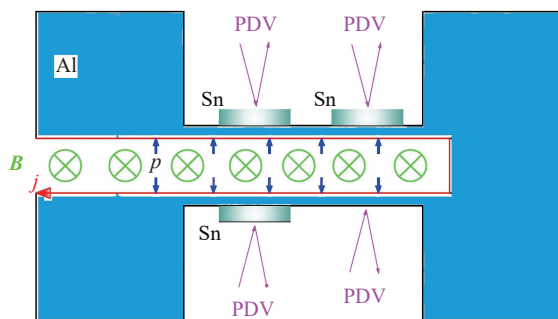


图 1 磁驱动斜波实验负载区样品布局图

Fig. 1 Schematic diagram of magnetically driven ramp wave loading and the samples

表 1 实验条件

Table 1 Experimental condition

Exp. No.	Position	Material	Size/(mm × mm)
	Plate_top left	1100Al	8.0 × 1.006
	Sample_top left	Sn	∅8.0 × 1.278
	Plate_top right	1100Al	8.0 × 1.006
Shot 696	Sample_top right	Sn	∅8.0 × 1.568
	Plate_bottom left	1100Al	8.0 × 0.998
	Sample_bottom left	Sn	∅8.0 × 1.871
	Plate_bottom right	1100Al	8.0 × 0.996

2 实验结果分析

实验测得 3 种厚度的锡样品的自由面速度剖面如图 2 所示。由图 2 可知, 3 种厚度的锡样品的自由面速度剖面波形基本一致, 只是幅值存在差异。随着加载压力的增加, 锡的自由面速度平滑上升, 依次经历弹塑性转变和相变过程。速度剖面上动力学过程对应的特征值如表 2 所示, 锡的弹塑性拐点对应的特征速度 u_{EP} 约为 40 m/s, 弹性极限为 381.2 MPa, 对应的屈服强度为 197.0 MPa, 3 种厚度锡样品的特征值基本相等。 β - γ 相变对应的特征速度随着锡厚度的增加, 从 676.3 m/s 减小到 636.8 m/s, 对应的压力从 7.62 GPa 降低到 7.11 GPa, 这是由相变应力波演化造成的, 与现有的铁的冲击实验结果变化趋势相同。

3 数值模拟与分析

为了准确地描述相变的动力学过程, 除守恒方程外, 还需要描述相变过程的相变动力学方程和多相状态方程。本研究采用率相关的非平衡相变动力学方程和 Hayes 多相状态方程。

3.1 相变动力学方程

非平衡相变动力学方程采用 Hayes^[30] 模型, 其物理背景为: 相变速率与相变驱动力及可供初始相相变生长的空间成正比, 具体形式为

$$\dot{\xi} = H \frac{1}{rk_B T} \frac{G_1 - G_2}{\tau}, \quad H = \begin{cases} 1 - \xi & G_1 - G_2 \geq D_{12} \\ 0 & -D_{21} < G_1 - G_2 < D_{12} \\ \xi & G_1 - G_2 \leq -D_{21} \end{cases} \quad (2)$$

式中: ξ 为新相的质量分数, H 为可供初始相相变生长的空间, G 为 Gibbs 自由能, $G_1 - G_2$ 为相变驱动力, r 为单位体积中的原子数, k_B 为 Boltzmann 常数, T 为当前温度, τ 为相变弛豫时间, D_{12} 为初始相向新相转变的能障, D_{21} 为新相向初始相转变的能障。当相变弛豫时间 $\tau = 0$ 时, 满足相变临界准则, 相变瞬间完成, 这就是平衡相变模型。

3.2 锡的自由能

相变速率方程需要计算各相的 Gibbs 自由能, 而 Gibbs 自由能也可以由 Helmholtz 自由能得到 ($G(v, T) = F(v, T) + pv$)。锡在给定比容 v 和温度 T 时的 Helmholtz 自由能^[34] 为

$$F(v, T) = \phi_0(v) + F_{\text{ion}}(v, T) + F_{\text{el}}(v, T) \quad (3)$$

式中: $\phi_0(v)$ 为固体的结合能, $F_{\text{ion}}(v, T)$ 为晶格的振动自由能, $F_{\text{el}}(v, T)$ 为电子的自由能。

固体的结合能只是比容的函数, 与温度无关, 具体表达式为

$$\phi_0(v) = \Phi_0(v_R) + \left(\frac{B_R}{B'_R} - p_R \right) (v - v_R) + \frac{B_R v_R}{B'_R (B'_R - 1)} \left[\left(\frac{v_R}{v} \right)^{B'_R - 1} - 1 \right] \quad (4)$$

式中: v_R 为参考比容, $\Phi_0(v_R)$ 为结合能在参考比容的值, B_R 为绝对零度时固体在参考点处的体模量, B'_R 为 B_R 对压强的导数, p_R 为对应的压强。

在准谐振子近似下, 晶格的振动自由能形式为

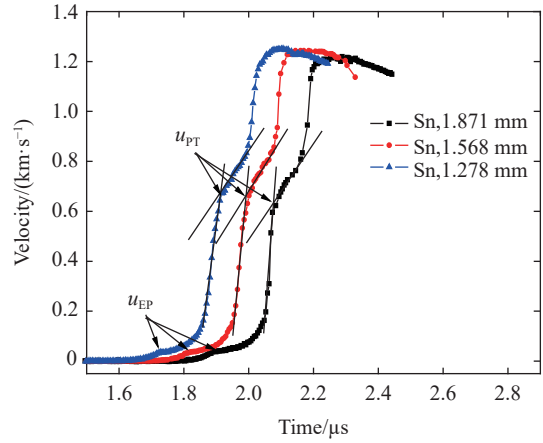


图 2 Shot 714 实验测量的自由面速度剖面

Fig. 2 Experimental free surface velocities of shot 714

表 2 速度波剖面上的特征值

Table 2 Characteristic values of the velocity profiles

Thickness of Sn/mm	$u_{EP}/(\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$	$u_{PT}/(\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$	p_{PT}/GPa
1.278	40.0	676.3	7.62
1.568	39.6	660.0	7.41
1.871	40.2	636.8	7.11

$$F_{\text{ion}}(v, T) = Nk_B \left\{ \frac{9}{8} \Theta(v) + 3T \ln[1 - e^{-\Theta(v)/T}] - T D \left(\frac{\Theta(v)}{T} \right) \right\} \quad (5)$$

式中: N 为固体单位质量的原子数, $\Theta(V)$ 为德拜温度, $D(z)$ 为德拜积分。

电子的自由能表达式为

$$F_{\text{el}}(v, T) = -\frac{1}{2} \Gamma(v_R) \left(\frac{v}{v_R} \right)^\alpha T^2 \quad (6)$$

锡的 Helmholtz 自由能参数见表 3。

表 3 锡的 Helmholtz 自由能计算参数^[34]

Table 3 Parameters for the Helmholtz free energy of tin^[34]

Phase	$v_R/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	T_R/K	p_R/GPa	$\Theta(v_R)/\text{K}$	q_1	B_R'/GPa	B_R'	$\Phi_0/(\text{J} \cdot \text{kg}^{-1})$	$\Gamma/(\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-2})$	α
β	0.137 2	298.15	0	180.91	1.60	58.0	2.8	0	0.015	1.0
γ	0.119 8	298.15	8.664	187.77	1.38	78.1	0.2	85.3×10^3	0.015	1.0

3.3 多相状态方程和本构关系

Hayes^[30] 提出的多相状态方程广泛应用于材料动态压缩下相变过程的数值模拟研究, 其压力和温度的具体计算形式为

$$\begin{cases} \dot{p} = B_{S,\xi}(\dot{\varepsilon}^v - \Delta \varepsilon^v \cdot \dot{\xi} - \alpha_\xi \dot{T}) \\ \dot{T} = -\frac{T \Delta \eta \cdot \dot{\xi} + A s_{ij} \dot{\gamma}_{ij}^C}{c_{p,\xi}} \end{cases} \quad (7)$$

式中: ξ 为某时刻各相质量分数, $B_{S,\xi}$ 为该时刻的等熵体模量, $\Delta \varepsilon^v$ 为相变引起的体应变间断, $c_{p,\xi}$ 为定压比热容, α_ξ 为体膨胀系数。

对等熵体模量 ($B_{S,\xi}$) 进行细致分析。在冲击压缩相变实验中, 材料的物理状态可以认为是从初始态跳跃到终态, 在压力-比容平面上对应的路径是两条 Rayleigh 线, 体波声速对应的是两条 Rayleigh 线的斜率, 可以认为是常数, 由热力学关系 $K_0 = \rho_0 C_0^2$ 可知, 各相的体模量也可设为常数。在斜波压缩相变实验中, 材料的物理状态是连续的从初始态过渡到终态, 在压力-比容平面上对应的路径是完整的(准)等熵线, 体波声速、体模量等物理量都是连续变化的, 并且是当前状态(压力、温度、比容等)的函数, 不能再近似为常数。本研究只考虑压力对体模量的影响, 斜波压缩过程中温度升高很小, 可以忽略温度的影响, 借鉴适用于等熵过程的 Murnaghan 状态方程, 将等熵体模量写为

$$B_S = B_{S0} + B'_{S0} p \quad (8)$$

式中: B_S 为等熵体模量, B_{S0} 为初始等熵体模量, B'_{S0} 为体模量对压力的一阶导数, p 为压力。本研究中 B_{S0} 和 B_R 相等, B'_{S0} 和 B'_R 相等。

本构关系采用 Steinberg 模型^[38]

$$Y = Y_0 [1 + \kappa(\varepsilon_p + \varepsilon_i)]^n [1 + A p \eta^{-1/3} - C(T - 300)] \quad (9)$$

式中: Y_0 为初始屈服强度, κ 和 n 为硬化系数, ε_p 为等效塑性应变, ε_i 为初始塑性应变, A 和 C 分别为剪切模量对压力和温度的系数, $\eta = V_0/V$ 。由于锡的 β 相和 γ 相强度较低, 差异较小, 对相变影响较小, 本研究对两相采用相同的模型和参数, 具体参数见表 4。

表 4 锡的 Steinberg 模型^[38] 参数

Table 4 Parameters for the Steinberg model^[38] of tin

τ/ns	$\Delta \varepsilon^v$	Y_0/GPa	κ	ε_i	n	A/GPa^{-1}	C/K^{-1}
6.0	-0.018	0.2	2 000.0	0.0	0.06	8.66	2.12×10^{-3}

3.4 计算结果和分析

本研究以极板内表面压力历史为输入条件,加载压力由铝极板自由面速度历史结合反积分程序给出,图 3(a)显示了加载电流和压力随时间的变化,电流上升沿约为 550 ns,电流峰值约为 2 MA,压力峰值约为 18 GPa。3 种厚度的锡的物理模型和对应的参数均相同,加载边界相同,图 3(b)为计算和实验速度波形图。由图 3(b)可知,计算和实验结果基本一致,计算结果能很好地再现锡样品在斜波压缩下经历的弹塑性转变和相变过程,且计算得到的弹塑性拐点和相变拐点数据与实验结果吻合,验证了物理模型及其参数的正确性。

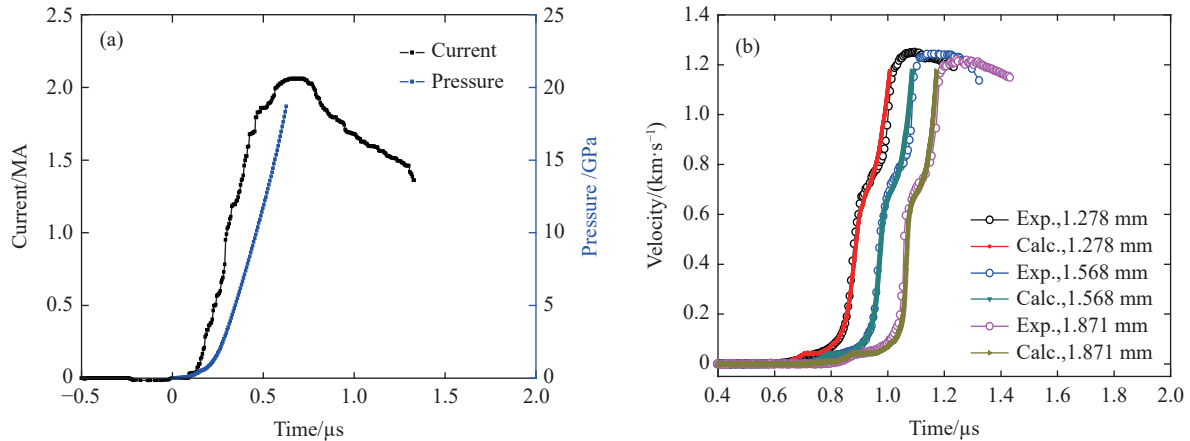


图 3 实验加载压力(a)以及计算与实验速度波形(b)

Fig. 3 The loading pressure(a) and the calculated and experimental velocities (b)

图 4 为考虑和未考虑式(8)对 Hayes 模型修正两种情况的计算结果和实验速度剖面,未考虑修正的 Hayes 模型 $B'_{s0} = 0.0$,其他参数不变。由图 4 可知:未修正模型得到的计算结果在发生弹塑性转变之后小于实验结果,相变起始点对应的特征速度小于实验值;修正后的 Hayes 模型得到的计算结果与实验结果吻合良好,两种情况最终得到的峰值速度基本相等。整体来看,未考虑修正模型得到的计算结果显示材料偏软,这是由于两种情况下的等效体模量不同。图 5 为 0.7 μs 时厚度为 1.568 mm 的锡样品中的压力和 γ 相的质量分数沿厚度方向的分布曲线,将厚度 $H = 0$ mm 处定义为加载面, $H = 1.568$ mm 处定义为自由面。由图 5 可知,压力在加载面处最高,约为 18 GPa,随后沿锡的厚度方向降低,在自由面附近压力为零。由于压力作用及材料本身的动力学特性,根据锡所处热力学状态的不同,将压力沿

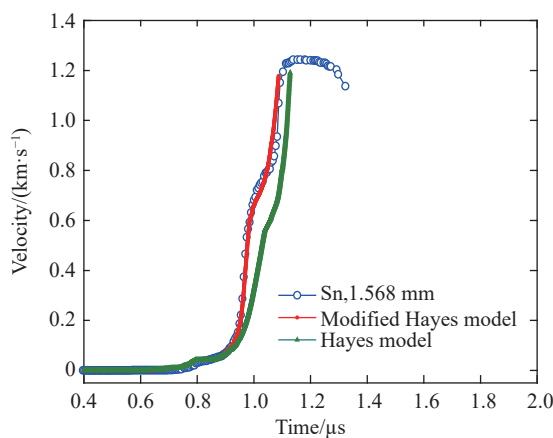


图 4 计算和实验自由面速度对比

Fig. 4 Comparison of measured free surface velocity with calculated values

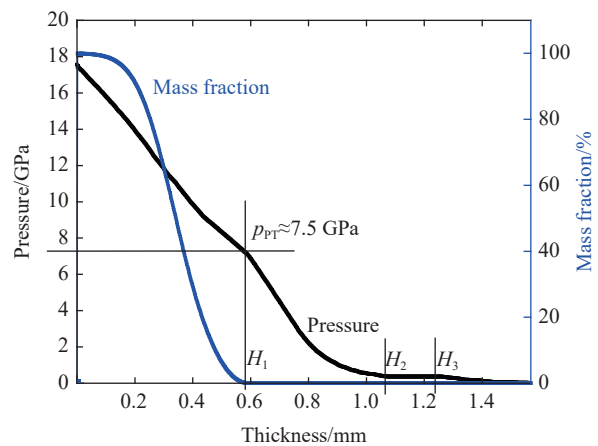


图 5 0.7 μs 时压力和 γ 相质量分数沿样品厚度方向分布

Fig. 5 Pressure and mass fraction of γ phase along the thickness of the sample at 0.7 μs

样品厚度方向分布曲线分为4个区域:自由面至 H_3 ($H_3 \approx 1.26$ mm)为压力较低的弹性段; H_3 至 H_2 ($H_2 \approx 1.07$ mm)为压力基本相同的弹塑性转变段, H_3 处压力约为380 MPa; H_2 至 H_1 ($H_1 \approx 0.58$ mm)为压力逐渐上升的 β 相塑性段; H_1 至加载面, γ 相质量分数从零递增至100%,这一区域为混合相区, H_1 处压力约为7.5 GPa。从 H_1 处开始,向加载面方向压力上升的斜率明显减小,这是由相变引起的体应变间断 $\Delta\epsilon^v$ 造成的,由于 $\Delta\epsilon^v < 0$,如果样品在某位置处发生相变,那么等效体应变中将会产生一个负的修正项 $\Delta\epsilon^v \cdot \xi$,该修正项会导致压力减小,可以近似地认为相变的同时产生一个稀疏波,该稀疏波的强度与材料相变引起的体应变间断和这一时刻的相变速率相关。

3.5 模型参数对速度波形的影响

参数 τ 为相变弛豫时间,其物理意义为相变建立平衡需要的时间。理论上 τ 值越大,相变需要的时间越长,相变混合区跨越的压力区间越大,由 β 相向 γ 相的力学特性过渡越平稳。在速度波形上表现为, τ 值越大,相变混合区对应的速度区间斜率越平滑。不同相变弛豫时间对应的速度波形如图6所示,其他动力学参数不变,如表4所示,得到的计算结果与理论分析结果相同。参数 Φ_0 为结合能在参考比容的值,也是Helmholtz自由能的初始值,理论分析时更关心各相间的相对值,因此一般将初始相的值设为零,由相变动力学方程式(2)可得,新相的 Φ_0 值直接影响相变起始点。根据不同 Φ_0 计算得到的结果如图7所示,其他动力学参数不变,得到的计算结果与理论预估趋势吻合,但是整体波形基本不变。

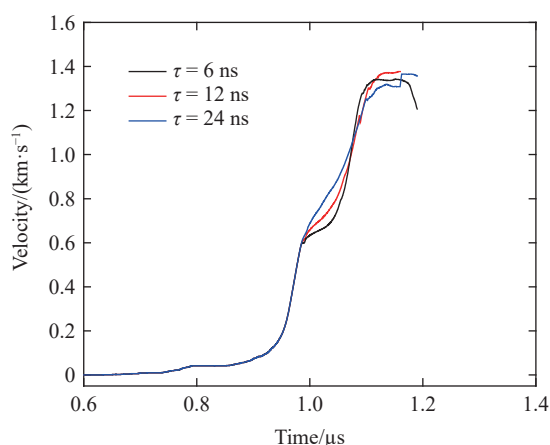


图6 τ 对相变速度波形的影响

Fig. 6 Influence of τ on velocity waveform

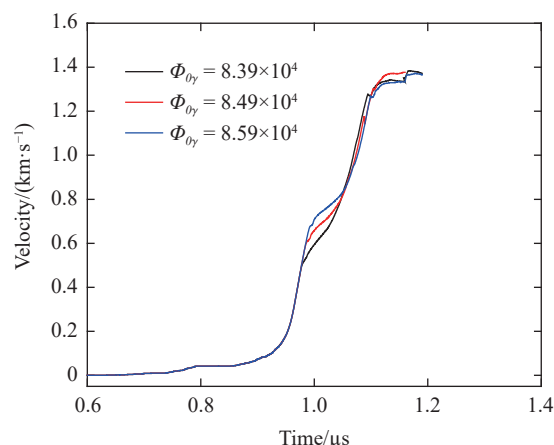
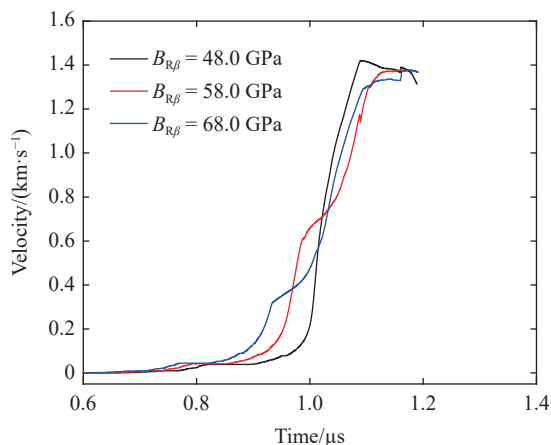
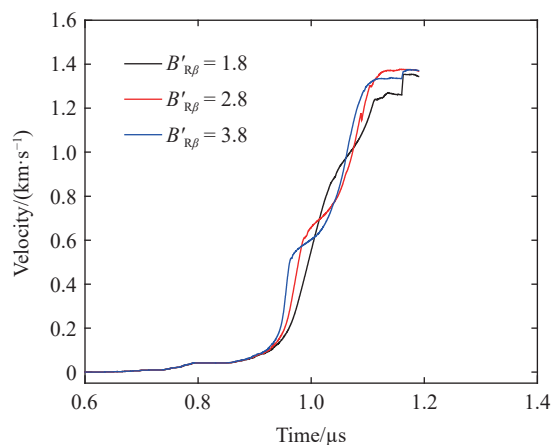
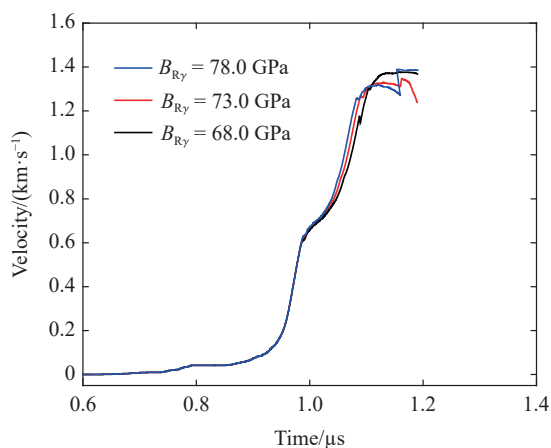
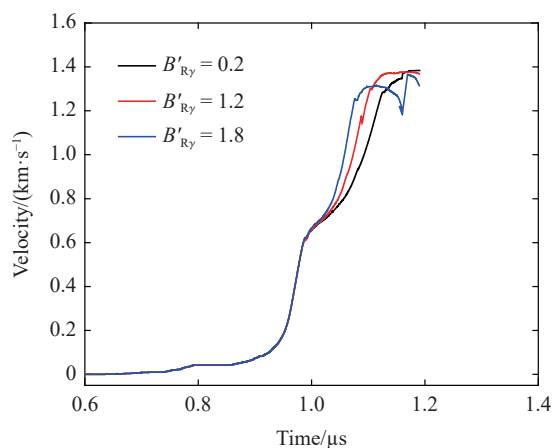


图7 Φ_0 对相变速度波形的影响

Fig. 7 Influence of Φ_0 on velocity waveform

参数 $B_{R\beta}$ 为 β 相的初始体模量,由体波声速 $C_b = \sqrt{B/\rho}$ 可知,随着体模量的减小,声速减小,自由面速度起跳点推迟,弹塑性转变对应的速度平台被拉长。另外,在相同的比容和温度下,随着体模量的减小,压力减小,相变起始压力降低。不同 $B_{R\beta}$ 值的速度波形见图8,其他动力学参数不变,计算得到的波形变化趋势和理论分析相同。参数 $B'_{R\beta}$ 为 β 相的体模量对压力的一阶导数,它对体模量的影响虽然与压力有关,但在低压段表现不明显,随着压力的增加,影响越来越显著。图9为根据不同 $B'_{R\beta}$ 数值计算得到的速度波形。由图9可知,在100 m/s内,相变速度几乎没有受到影响;随着加载压力的提高, $B'_{R\beta}$ 增大,初始相速度斜率明显提高,相变起始点对应的特征速度明显增加。

$B_{R\gamma}$ 和 $B'_{R\gamma}$ 分别为 γ 相的初始体模量和体模量对压力的一阶导数,与 β 相的参数相似,它们直接影响混合相和 γ 相对应速度波形。不同 $B_{R\gamma}$ 和 $B'_{R\gamma}$ 值的速度波形如图10和图11所示。随着 $B_{R\gamma}$ (或 $B'_{R\gamma}$)的增加,相变前速度波形不变,相变开始后对应的速度斜率明显提高,与理论值吻合。

图 8 $B_{R\beta}$ 对相变速度波形的影响Fig. 8 Influence of $B_{R\beta}$ on velocity waveform图 9 $B'_{R\beta}$ 对相变速度波形的影响Fig. 9 Influence of $B'_{R\beta}$ on velocity waveform图 10 $B_{R\gamma}$ 对相变速度波形的影响Fig. 10 Influence of $B_{R\gamma}$ on velocity waveform图 11 $B'_{R\gamma}$ 对相变速度波形的影响Fig. 11 Influence of $B'_{R\gamma}$ on velocity waveform

4 结 论

通过金属锡的斜波压缩实验,研究了锡的相变动力学特性,结合 Hayes 多相状态方程和非平衡相变动力学模型对锡的斜波压缩实验过程进行了模拟,得到以下结论。

(1)通过斜波压缩实验得到了不同厚度的锡样品后表面含有弹塑性转变和相变信息的自由面速度剖面;锡的 β - γ 相变对应的特征速度随着样品厚度的增加,从 676.3 m/s 到 636.8 m/s 略有减小,对应的压力从 7.62 GPa 降低到 7.11 GPa。

(2)数值计算结果可以较好地描述锡在加载阶段的弹塑性转变和相变等物理过程。讨论了体模量在不同热力学过程中的物理形式,计算结果显示,斜波压缩过程需要考虑压力对体模量的修正。相变弛豫时间和结合能主要影响混合区部分速度波形, γ 相的体模量参数只影响相变后的速度波形,而 β 相的体模量参数会影响整体速度波形。

感谢中国工程物理研究院流体物理研究所的吴刚、邓顺益、税荣杰、胥超和马骁在实验运行、维护和测速方面提供的帮助!

参考文献:

- [1] DUDLEY J D, HALL H T. Experimental fusion curves of indium and tin to 105 000 atmospheres [J]. *Physical Review*, 1960,

- 118(5): 1211–1216.
- [2] BARNETT J D, BEAN V E, HALL H T. X-ray diffraction studies on tin to 100 kilobars [J]. *Journal of Applied Physics*, 1966, 37(2): 875–877.
- [3] DESGRENIERS S, VOHRA Y K, RUOFF A L. Tin at high pressure: an energy-dispersive X-ray-diffraction study to 120 GPa [J]. *Physical Review B*, 1989, 39(14): 10359–10361.
- [4] LIU M, LIU L G. Compressions and phase transitions of tin to half a megabar [J]. *High Temperatures-High Pressures*, 1986, 18: 79–85.
- [5] SERVAS E M. Sound-velocity doppler laser interferometry measurements on tin [C]//Shock Compression of Condensed Matter-2001. Atlanta, GA(USA): American Institute of Physics, 2002, 620: 1200–1203.
- [6] CHEONG B H, CHANG K J. First-principles study of the structural properties of tin under pressure [J]. *Physical Review B: Condensed Matter*, 1991, 44(9): 4103–4108.
- [7] CORKILL J L, GARCA A, COHEN M L. Erratum: Theoretical study of high-pressure phases of tin [J]. *Physical Review B*, 1991, 43(11): 9251–9254.
- [8] CHRISTENSEN N E, METHFESSEL M. Density-functional calculations of the structural properties of tin under pressure [J]. *Physical Review B*, 1993, 48(9): 5797–5807.
- [9] RAVELO R, BASKES M. Equilibrium and thermodynamic properties of grey, white, and liquid tin [J]. *Physical Review Letters*, 1997, 79(13): 2482–2485.
- [10] BERNARD S, MAILLET J B. First-principles calculation of the melting curve and hugoniot of tin [J]. *Physical Review B*, 2002, 66(1): 012103.
- [11] AGUADO A. First-principles study of elastic properties and pressure-induced phase transitions of Sn: LDA versus GGA results [J]. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, 2003, 67(21): 212104.
- [12] YU C, LIU J, LU H, et al. *Ab initio* calculation of the properties and pressure induced transition of Sn [J]. *Solid State Communications*, 2006, 140(11/12): 538–543.
- [13] CUI S X, CAI L C, FENG W X, et al. First-principles study of phase transition of tin and lead under high pressure [J]. *Physica Status Solidi*, 2008, 245(1): 53–57.
- [14] TONKOVEY, PONYATOVSKY E G. Phase transformations of elements under high pressure [M]. Boca Raton, FL: CRC Press, 2005.
- [15] ANDERSON W W, CVERNA F, HIXSON R S, et al. Phase transition and spall behavior in β -tin [C]//AIP Conference Proceedings. American Institute of Physics, 2000: 443–446.
- [16] MABIRE C, HEREIL P L. Shock induced polymorphic transition and melting of tin [C]//Shock Compression of Condensed Matter-1999. New York: American Institute of Physics, 2000, 505(1): 93–96.
- [17] STAGER R A, BALCHAN A S, DRICKMER H G. High-pressure phase transition in metallic tin [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1962, 37(5): 1154–1154.
- [18] STROMBERG H D, STEPHENS D R. Effects of pressure on the electrical resistance of certain metals [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1964, 25(9): 1015–1022.
- [19] MARTIN J E, SMITH P L. Tin and indium antimonide at very high pressures [J]. *British Journal of Applied Physics*, 1965, 16(4): 495–500.
- [20] VABOYA S N, KENNEDY G C. Compressibility of 18 metals to 45 kbar [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1970, 31(10): 2329–2345.
- [21] OHTANI A, MIZUKAMI S, KATAYAMA M, et al. Multi-anvil apparatus for high pressure X-ray diffraction [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1977, 16(10): 1843–1848.
- [22] MARSH S P. LASL shock hugoniot data [M]. Berkeley: University of California Press, 1980: 141.
- [23] CAVALERI M E, PLYMATE T G, STOUT J H. A pressure volume temperature equation of state for Sn (β) by energy dispersive X-ray diffraction in a heated diamond anvil cell [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1988, 49(8): 945–956.
- [24] RAYNE J A, CHANDRASEKHAR B S. Elastic constants of β tin from 4.2 K to 300 K [J]. *Physical Review*, 1960, 120(6): 1658–1663.
- [25] KAMIOKA H. Temperature variations of elastic moduli up to eutectic temperature in tin-bismuth alloys [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1983, 22(12): 1805–1809.
- [26] HU J B, ZHOU X M, DAI C D, et al. Shock-induced bct-bcc transition and melting of tin identified by sound velocity measurements [J]. *Journal of Applied Physics*, 2008, 104(8): 083520.

- [27] SONG H F, LIU H F, ZHANG G C, et al. Numerical simulation of wave propagation and phase transition of tin under shock-wave loading [J]. *Chinese Physics Letters*, 2009, 26(6): 066401.
- [28] KIEFER B, DUFFY T, UCHIDA T, et al. Melting of tin at high pressures [R]. APS User Activity Report, 2002.
- [29] DAVIS J, HAYES D B. Isentropic compression experiments on dynamic solidification in tin [J]. *Journal of Membrane Science*, 2004, 476(1): 20–29.
- [30] HAYES D B. Wave propagation in a condensed medium with N transforming phases: application to solid-I-solid-II-liquid bismuth [J]. *Journal of Applied Physics*, 1975, 46(8): 3438–3443.
- [31] COX G A. A Multi-phase equation of state and strength model for tin [C]//Shock Compression of Condensed Matter-2005. Baltimore, Maryland (USA) : American Institute of Physics, 2006, 845(1): 208–211.
- [32] BUY F, VOLTZ C, LLORCA F. Thermodynamically based equation of state for shock wave studies: application to the design of experiments on tin [C]//Shock Compression of Condensed Matter-2005. Baltimore, Maryland (USA): American Institute of Physics, 2006, 845(1): 41–44.
- [33] KHISHCHENKO K V. Equation of state and phase diagram of tin at high pressures [J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2008, 121(2): 022025.
- [34] 张林, 李英华, 李雪梅, 等. 锡的 β 和 γ 两相物态方程 [C]//第六届全国爆炸力学实验技术学术会议, 2010: 301–307.
- [35] 种涛, 王桂吉, 谭福利, 等. 磁驱动准等熵压缩下铁的相变 [J]. *中国科学:物理学 力学 天文学*, 2014, 44(6): 630–636.
- CHONG T, WANG G J, TAN F L, et al. Phase transition of iron under magnetically driven quasi-isentropic compression [J]. *Scientia Sinica: Physica, Mechanica & Astronomica*, 2014, 44(6): 630–636.
- [36] WANG G J, LUO B Q, ZHANG X P, et al. A 4 MA, 500 ns pulsed power generator CQ-4 for characterization of material behaviors under ramp wave loading [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2013, 84(1): 015117.
- [37] HALL C A, ASAY J R, KNUGSON M D, et al. Experimental configuration for isentropic compression of solids using pulsed magnetic loading [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2001, 72(9): 3587–3595.
- [38] STEINBERG D J. Equation of state and strength properties of selected materials [R]. Livermore, California: Lawrence Livermore National Laboratory, 1996.

Dynamic Characteristics of Phase Transition of Tin under Ramp Wave Loading

CHONG Tao, ZHAO Jianheng, TAN Fuli, WANG Guiji

(*Institute of Fluid Physics, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, Sichuan, China*)

Abstract: The dynamics of phase transition of tin under ramp wave loading was studied with experiment and simulation. The ramp wave compression experiment of tin was carried out with photonic Doppler velocimetry (PDV) and compact pulsed power generator CQ-4. The velocity wave profiles obtained experimentally show that tin undergoes physical processes such as elastoplastic transition and phase transition in the loading section, and the phase transition pressure is about 7.5 GPa. As the increase of thickness of tin, the characteristic velocity corresponding to the onset of phase transition decreased slightly from 676.3 m/s to 636.8 m/s, and the corresponding pressure was from 7.62 GPa to 7.11 GPa. The Hayes multi-phase equation of state and non-equilibrium phase transition kinetic model were employed to simulate the experimental process, and the numerical results can well describe the physical processes such as elastoplastic transformation and phase transformation in the loading section. The calculated results revealed that the correction of the bulk modulus with pressure needed to be considered under ramp wave compression. The influence of typical physical parameters, such as phase transition relaxation time and bulk modulus, on the velocity waveform was discussed. The results show that phase transition relaxation time and initial free energy mainly affect the velocity waveform in the mixing zone, the bulk modulus of the two phases affect the velocity waveform after phase transition and overall velocity waveform respectively.

Keywords: phase transition; multi-phase equation of state; ramp wave loading; tin

商业纯钛自加热高压热处理的力学性能

任玉铎¹, 张 洋¹, 罗 坤²

(1. 吉林建筑大学材料科学与工程学院, 吉林 长春 132021;

2. 燕山大学亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室, 河北 秦皇岛 066004)

摘要: 研究了压力对商业纯钛 (CPTi) 淬火过程的影响。分别制备了退火、水淬及高压处理样品用于比较, 分析了相组成和显微组织, 并测量了显微硬度。结果表明: 高压淬火处理后, 样品组织均为 Ti 马氏体; 随着压力的增加, 晶粒生长被抑制, 显微硬度增加。与常压水淬样品相比, 在低压处理后样品硬度没有显著升高。为了研究高压处理后样品的拉伸性能, 对采用自加热方式的高温高压处理样品进行了拉伸试验。研究表明, 处理后样品强度有所提高, 并且延展性良好, 接近原始样品。

关键词: 高压; 纯钛; 拉伸性能; 组织优化

中图分类号: O521.2

文献标识码: A

钛和钛合金由于具有良好的机械强度和延展性、良好的生物相容性以及优异的耐腐蚀性而成为研究热点^[1-3]。为了满足实际生产需求, 已有大量关于纯钛和钛合金处理的研究工作, 主要针对如何增强材料性能^[4-5]。一般的强化方法是通过剧烈的塑性变形获得细晶粒: 对钛合金板进行轧制处理, 使用较大的挤压力获得极细的晶粒^[6-7], 但轧制处理后的样品有织构, 需要进行后处理。等通道转角挤压 (ECAP) 和高压扭转 (HPT) 通过压力实现强烈的变形, 是制造纳米级材料的快速方法^[8-10], 然而产品尺寸过小是这些技术的局限。表面机械研磨处理 (SMAT) 过程中瞬时微变形所产生的纳米孪晶对合金表面强化非常有利^[11], 但均匀性控制问题难以解决。相比之下, 具有静态、大尺寸产品和均质优势的传统热处理方法可获得较小晶粒尺寸且组织均匀的样品, 而高压处理方法在钛和钛合金的实际研究中使用较少, 其原因在于此方法对钛合金中马氏体或晶粒细化进行强化的作用有限^[12]。近年来研究人员发现, 纯金属或合金在高压下通过热处理可以显示出优异的机械性能和更精细的显微组织, 这得益于高压处理可以大大提高样品的冷却速度^[13], 同时, 高压处理可以在不同程度上抑制原子扩散^[14]。此外, 一些实验结果表明, 随着施加压力的增加, 结晶活化能降低^[15]。这使得高压处理成为设计和制造材料的非常好的选择^[16]。

通过以上讨论, 可以将高压热处理视为对钛和钛合金强化的新型方法。已有研究者在高压 (2 ~ 40 GPa) 下对钛合金的相变、组织演变和力学性能进行研究^[17-18], 结果显示, 经高压处理后, 钛合金具有优异的显微硬度和延展性。但是, 为了保持压力, 在常规高压方法下处理的产品尺寸很小, 并且形状为硬币形或短圆柱状, 很难实现大块样品的高压处理。

本研究以商业纯钛 (CPTi) 为例, 使用传统的石墨胶囊 (GC) 高压炉和自加热高压加热炉进行高温高压处理, 测试水淬 (WQ)、GC 高温高压处理和自加热高温高压处理 (SH) 样品的相变、显微组织演变和显微硬度, 并对自加热高温高压处理样品的拉伸性能进行测试, 以验证自加热高温高压处理方法的可行性, 以期改进钛及钛合金处理方法提供借鉴。

* 收稿日期: 2019-10-14; 修回日期: 2019-11-05

基金项目: 中国博士后科学基金 (2017M620097)

作者简介: 任玉铎 (1985—), 男, 博士, 讲师, 主要从事纳米材料性能研究. E-mail: renyd_work@sina.com

1 实 验

1.1 实验样品处理

本研究采用的锻造 CPTi 锭(纯度 99.7%)由西北有色金属研究所提供。将铸锭在 1073 K 下退火 20 h, 然后随炉冷却至室温, 作为原始(AR)样品。切割部分 AR 样品, 进行常压水淬处理: 将 AR 样品装入石英管并抽真空封口后, 使用马弗炉将样品加热至 1173 K, 而后将装载样品的石英管置于常温水中淬火处理, 得到水淬(WQ)样品。

通过电火花线切割将 AR 样品加工成直径 8 mm、长 10 mm 的圆柱体, 进行高温高压(HTHP)处理。由 CS-1B 型立方压力机液压系统对样品施加压力(2、3、4、5 GPa)。图 1(a) 为石墨压力炉的结构示意图。样品放置在立方氮化硼(cBN)柱中, 用一小块 Ta 包裹, 以避免硼和氮的渗透, cBN 外部的带电石墨胶囊用作加热炉。为了获得处理的实时温度, 将钨铼热电偶丝放置在靠近样品的区域, 并根据高压下相变点的变化对温度进行微调^[19]。先对样品施加压力, 然后将温度从室温升至 1173 K, 并保持 10 min, 然后淬火至室温, 最后非常缓慢地释放所施加的压力, 获得样品记为 GC 样品。

此外, 将 AR 样品加工成直径 3 mm、长 14 mm 的圆柱体, 加热方法从石墨炉的对流加热转换为自热加热(SH), 对样品进行 HTHP 处理, 处理压力和温度与 GC 样品相同, 所得样品记为 SH。图 1(b) 为不带石墨炉的高压加热炉示意图。电流直接流经样品, 以实现自加热过程。防止杂质渗透的方法与传统方法相同。为了确保整个样品均匀加热, 在样品两端设置两个石墨板以进行温度补偿。

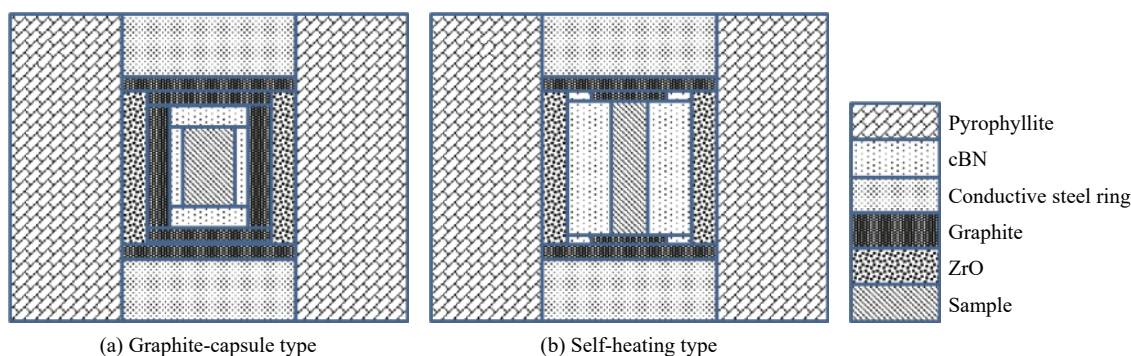


图 1 高压组装置示意图

Fig. 1 Schematic of high pressure assembly

1.2 实验检测

采用 Rigaku smartlab X 射线衍射仪, 在 $30^{\circ} \sim 90^{\circ}$ 的扫描范围内以 0.02° 的步长观察样品的相组成。用奥林巴斯光学显微镜观测样品的微观结构。采用标准的金相研磨、抛光和蚀刻程序, 将样品在 Kroll 试剂(100 mL H_2O , 3 mL HF, 5 mL HNO_3)中蚀刻, 以观察晶界和形貌。使用显微硬度测试仪(KB 5 BVZ)通过金刚石维氏压头测量硬度。采用万能试验机(Inspekt 100), 以 0.33 mm/min 的速度对 SH 样品进行拉伸试验, 并将圆柱状样品加工成狗骨形状^[19]。整个变形过程由高清摄像机记录下来, 以计算伸长率。为了确保数据的准确性, 至少对 3 个样品进行测试。

2 结果与讨论

2.1 显微组织

图 2 为 AR、WQ 及在不同压力处理后 GC 和 SH 样品的 X 射线衍射(XRD)谱。可以发现, AR 样品的相组成是纯 α -Ti。对于 WQ、GC 和 SH 样品, 峰形没有改变, 考虑到样品的淬火过程, 结合金相显微观察, 确认其相组成为 Ti 马氏体。随着压力的增加, GC 和 SH 样品的峰位向高角度方向略有偏移, 与 Zhao 等^[13]在实验中观察的现象一致。

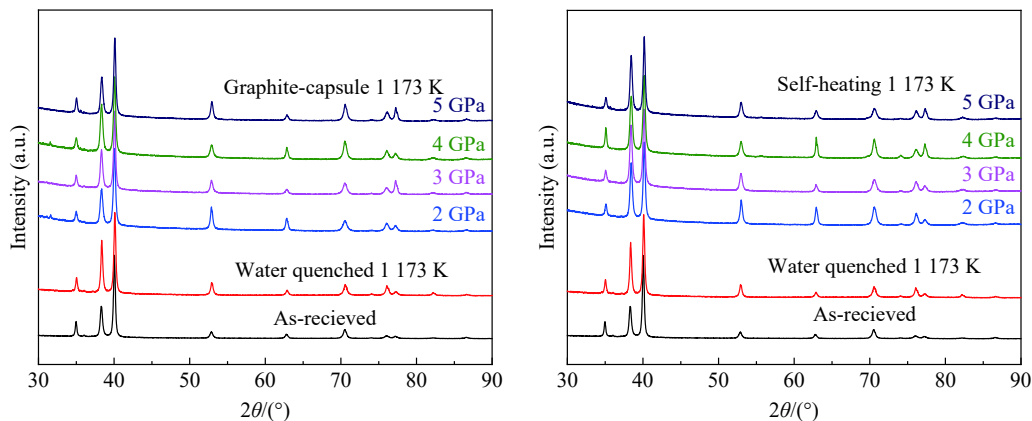
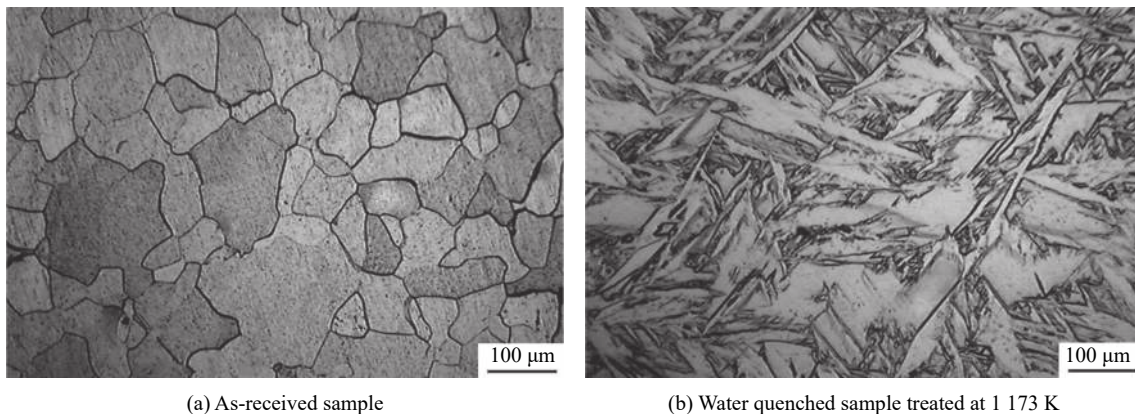


图 2 不同处理方法得到的 CPTi 样品的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of CPTi samples after different treatments

普遍认为,在纯钛或含少量合金元素的 α -Ti 合金中, Ti 马氏体的相变机制为 β 高温相在淬火过程中通过剪切作用而非原子扩散发生相变。Ti 马氏体的晶格类型与 α -Ti 相同, 为六方密堆积, 因此经淬火处理后峰形没有改变^[12]。此外, 在 XRD 谱中可以观察到高压处理样品的 Ti 主峰相比 AR 样品有微小的偏移, 其原因在于高压下样品晶格被压缩^[20], 高压淬火处理时, 淬火过程中产生的内应力及位错会阻碍晶格恢复^[21-22], 因此即使释放了压力, XRD 谱中主峰的峰位和 AR 样品相比仍有微小偏移。

图 3 为 AR 和 WQ 样品的显微照片。可以看出: 淬火前样品的微观结构(图 3(a))主要为较大的等轴 α -Ti 晶粒; 常压淬火处理后(图 3(b)), 样品由粗马氏体板条组成, 对应 XRD 结果。



(a) As-received sample

(b) Water quenched sample treated at 1 173 K

图 3 AR 和 WQ 样品的金相照片

Fig. 3 Metallographs of AR and WQ samples

据报道, 常压下马氏体的晶粒尺寸取决于冷却速度^[23]。然而, 水淬的冷却速率很高(135 K/s), 使得马氏体转变过程非常剧烈, 甚至导致样品体积增大^[24]。此外, 在 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变过程中, 高温 β -Ti 晶粒生长较大, 而后通过剪切力相变产生的 Ti 马氏体的晶粒尺寸不受样品体积和 β 晶粒尺寸的限制, 其晶粒在常压下既宽又厚。

图 4 为采用 GC 方法在不同压力下淬火的 CPTi 的金相显微组织图像。与 WQ 样品相比, GC 样品中 Ti 马氏体晶粒的尺寸大大减小, 并且随着压力的增加, 厚度减小。对样品施加的压力和样品在热处理过程中冷却速度的变化共同影响样品微观形貌的演变。随着压力的增加, 样品导热系数增加, 热传递更高, 冷却速度更快^[25]。但是, 压力介质会极大地降低热传递, 使高压下的冷却速率(68 K/s, 2 GPa)远比水淬低。另外, 施加的压力可以增加成核速率, 同时降低晶粒的生长速率^[26]。在这种情况下, 更多的 Ti 马氏体晶粒在 β -Ti 晶粒中成核, 并且高压的保持限制了马氏体的晶粒长大。因此, GC 样品的马氏体晶粒尺寸远小于 WQ 样品, 说明压力对抑制晶粒长大的贡献大于冷却速率。

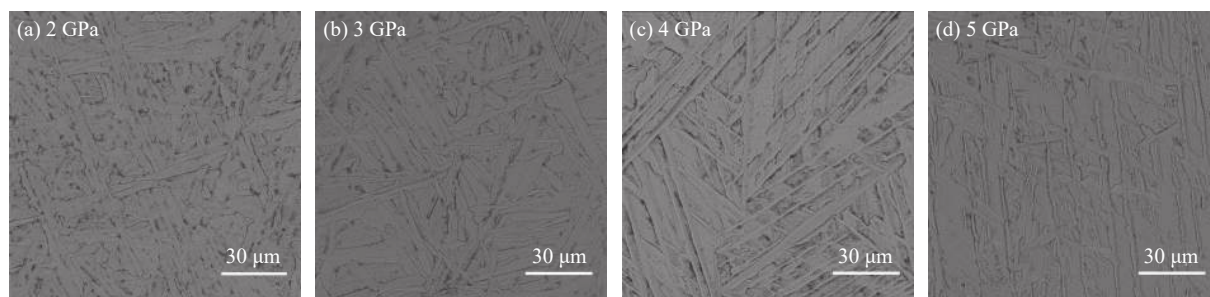


图 4 1173 K、不同压力下处理的 GC 样品的金相照片

Fig. 4 Metallographs of the samples treated at 1173 K under different pressures in graphite capsule

图 5 给出了不同压力下 SH 样品的金相组织图像。可以看出, SH 样品的显微组织与 GC 样品相同, Ti 马氏体晶粒大小相近。

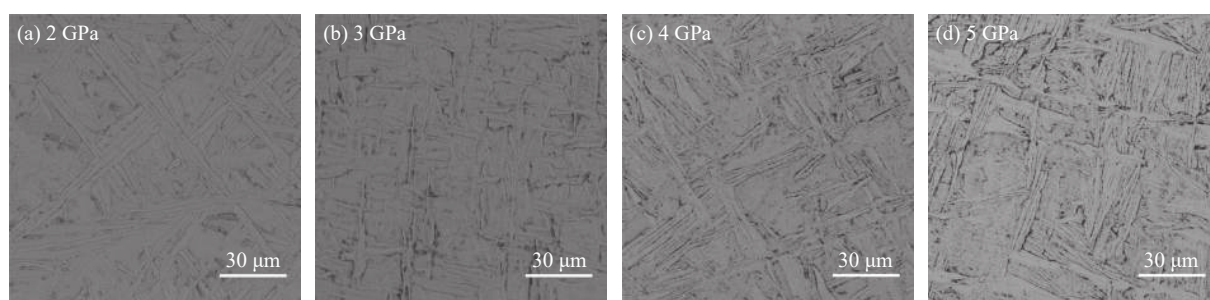


图 5 不同压力下自加热处理后 SH 样品的金相照片

Fig. 5 Metallographs of the samples treated at 1173 K under different pressures by self-heating

2.2 显微硬度

图 6 显示了在相同载荷 (500 g) 下保持载荷 15 s 时 AR 和 WQ 样品的显微硬度变化。可以看出, WQ 样品的平均硬度为 197 MPa, 高于 AR 样品的 118 MPa。

WQ 样品的 Ti 马氏体晶粒宽且厚 (见图 3(b)), 晶粒难以旋转和滑动, 直接影响合金的塑性变形性能。此外, 马氏体内部存在高密度位错, 在快速冷却过程中没有足够的时间释放, 致使马氏体变得硬而脆^[27]。因此, WQ 样品的硬度高于 AR 样品硬度。

随着处理压力的增加, GC 样品的硬度增加。如图 6 所示, 5 GPa 下处理的 GC 样品的显微硬度 (246 MPa) 比 AR 样品高, 但是 2 GPa 下处理的 GC 样品硬度 (187 MPa) 却比 WQ 样品低一些。

一些研究指出, 马氏体层的厚度会显著影响合金的硬度^[18], 并且随着厚度的减小, 显微硬度增大。在 Ti 合金中, 较细的晶粒具有较薄的片层, 马氏体的层状间距减小, 单位体积的层状界面面积增大。因此, 更多的界面抑制了位错滑移, 并且细小层状也限制了滑移距离。同时, 位于界面边界的位错可能限制位错运动, 导致界面之间的滑动减缓^[28]。在这种情况下, β 相的细小晶粒和高压抑制了 Ti 马氏体的生长, 导致 GC 样品的硬度更高。另外, 低压下样品的冷却速度比 WQ 样品慢得多, 为马氏体释放应

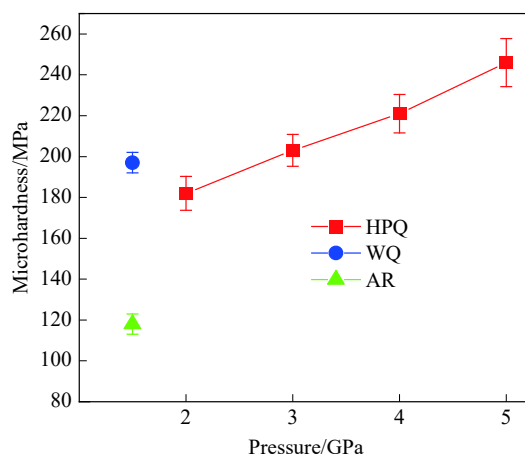


图 6 不同处理方法得到的 CPTi 样品的显微硬度

Fig. 6 Microhardness of CPTi after different treatments

力提供了足够的时间。从图 7 中可以看出, 2 GPa 下处理的 SH 样品的马氏体厚度与 WQ 样品基本相近。

尽管 2 GPa 高压淬火的 GC 样品硬度略低于 WQ 样品, 但拉伸试验证明较细的晶粒可能带来更好的延展性。然而 GC 样品却存在尺寸太小的问题, 无法加工成合适的拉伸样品。

2.3 拉伸性能

综合金相显微图像、XRD 谱和显微硬度测试数据, 可以得出, GC 和 SH 样品的力学性能基本一致, 说明在高压下不同的加热方式不会显著改变 CPTi 的物相。然而, GC 样品却存在尺寸太小的问题, 自加热高压处理解决了这个问题。

对 SH 样品进行机械加工, 以进行拉伸测试。

表 1 显示了 SH 样品在不同压力下的拉伸性能。可以看出: 压力在 5 GPa 以下时, SH 样品的屈服强度和极限拉伸强度(UTS)分别约为 455.5 和 495.2 MPa, 远高于 AR 样品的 298.1 和 331.4 MPa, 拉伸强度也表现出类似于显微硬度的变化趋势; AR 样品的伸长率约为 44.7%, 与 SH 样品(36.7%, 5 GPa)比较接近。AR、WQ 和 SH 样品的室温应力-应变曲线如图 8 所示。

表 1 采用自加热法在 1 173 K、不同压力下处理的 CPTi 样品的拉伸性能

Table 1 Tensile properties of CPTi treated by self-heating at 1 173 K under different pressures

Condition	UTS/MPa	Yield stress/MPa	Elongation/%
AR	331.4	298.1	44.7
WQ	461.5	409.8	30.2
SH, 2 GPa, 1 173 K	470.2	425.4	42.3
SH, 3 GPa, 1 173 K	477.8	429.6	41.1
SH, 4 GPa, 1 173 K	480.2	446.4	40.2
SH, 5 GPa, 1 173 K	495.2	455.5	36.7

从拉伸数据可以看出, 较高的冷却速度带来了强度的提升, 却大大降低了形变能力(30.2%, WQ 样品)。而高压处理后, 样品晶粒尺寸的长大被抑制, 样品的形变分散到更多的晶粒中, 从而使材料能够承受更大的变形以获得更大的伸长率。此外, 较细的晶粒具有更多锯齿形边界, 不利于裂纹的扩展, 样品形变相对更困难, 样品拉伸强度得到了提升^[29]。

总而言之, 经过多次 XRD、金相和机械性能测试, 与水淬相比, HTHP 热处理样品具有明显的晶粒细化、更好的机械强度和延展性等优势。另外, 在高压下, 长度较大的样品可以通过自加热均匀处理。这种高压工艺改进对材料制造及高压热处理研究有很大的帮助。

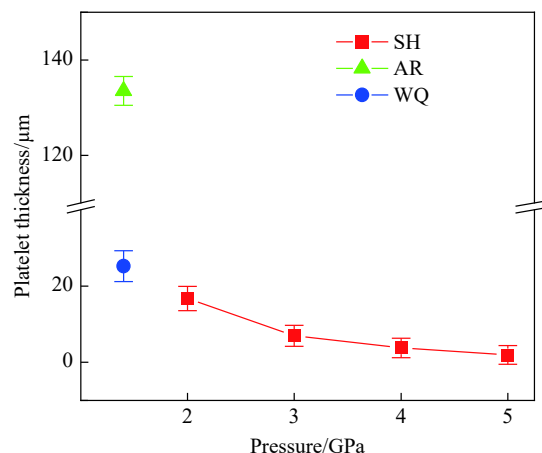


图 7 不同处理方法下 CPTi 样品马氏体板条尺寸变化

Fig. 7 Grain size/thickness of CPTi samples after different treatments

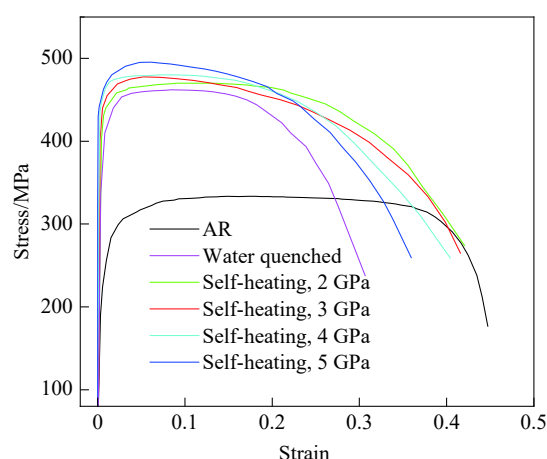


图 8 不同压力下自加热法处理后样品的应力-应变曲线

Fig. 8 Engineering stress-engineering strain curves of samples treated by self-heating under different pressures

3 结 论

(1)原始CPTi的相组成为 α -Ti,经过水淬和高压处理后, α -Ti转变为Ti马氏体。

(2)金相观察结果表明,水淬后的马氏体晶粒粗大,在高压下马氏体晶粒的厚度减小。

(3)CPTi的显微硬度随压力增加而增大,当压力为5 GPa时,显微硬度比原始CPTi增大48%。

(4)使用自加热法在高压下对CPTi进行了热处理,获得了较大尺寸的样品,测试了处理后样品的显微组织、硬度和拉伸性能,结果表明加热方法的改变不会影响样品性能。

(5)与原始样品相比,水淬后样品的拉伸性能大大降低。自加热样品的塑性较好,和原始样品相比,延展性相似,高压处理后的样品断裂强度提升了约30%,塑性仅降低了约7%。

参考文献:

- [1] 孟宪伟,赵锦秀,程建雄,等. TC4钛合金热处理工艺的研究现状及进展 [J]. 装备制造与教育, 2019, 33(3): 28–30, 42.
- [2] LONG M, RACK H J. Titanium alloys in total joint replacement—a materials science perspective [J]. *Biomaterials*, 1998, 19(18): 1621–1639.
- [3] WIELEWSKI E, SIVIOUR C R, PETRINIC N. On the correlation between macrozones and twinning in Ti-6Al-4V at very high strain rates [J]. *Scripta Materialia*, 2012, 67(3): 229–232.
- [4] SUN F, NOWAK S, GLORANT T, et al. Influence of a short thermal treatment on the superelastic properties of a titanium-based alloy [J]. *Scripta Materialia*, 2010, 63(11): 1053–1056.
- [5] LIU Z, WELSCH G. Effects of oxygen and heat treatment on the mechanical properties of alpha and beta titanium alloys [J]. *Metallurgical Transactions A*, 1988, 19(3): 527–542.
- [6] KIM W J, YOO S J, LEE J B. Microstructure and mechanical properties of pure Ti processed by high-ratio differential speed rolling at room temperature [J]. *Scripta Materialia*, 2010, 62(7): 451–454.
- [7] LIANG S X, YIN L X, CHE H W, et al. Effects of Al content on structure and mechanical properties of hot-rolled ZrTiAlV alloys [J]. *Materials & Design*, 2013, 52: 246–250.
- [8] STOLYAROV V V, ZEIPPER L, MINGLER B, et al. Influence of post-deformation on CP-Ti processed by equal channel angular pressing [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2008, 476(1/2): 98–105.
- [9] STOLYAROV V V, ZHU Y T, LOWE T C, et al. Microstructure and properties of pure Ti processed by ECAP and cold extrusion [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2001, 303(1/2): 82–89.
- [10] WANG Y C, LANGDON T G. Influence of phase volume fractions on the processing of a Ti-6Al-4V alloy by high-pressure torsion [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2013, 559: 861–867.
- [11] BEEN J, GRAUMAN J S. Titanium and titanium alloys [C]//REVIE R W. Uhlig's Corrosion Handbook. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons Inc., 2011: 861–878.
- [12] ZHAO S, PENG Q, LI H, et al. Effects of super-high pressure on microstructures, nano-mechanical behaviors and corrosion properties of Mg-Al alloys [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 584: 56–62.
- [13] SIKKA S K, VOHRA Y K, CHIDAMBARAM R. Omega phase in materials [J]. *Progress in Materials Science*, 1982, 27(3/4): 245–310.
- [14] WANG Z X, LI F Y, PAN M X, et al. Effects of high pressure on the nucleation of $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{20}\text{Hf}_{10}\text{Ti}_{10}$ bulk metallic glass [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2005, 388(2): 262–265.
- [15] SWIDERSKA-SRODA A, KALISZ G, PALOSZ B, et al. SiC nano-ceramics sintered under high-pressure [J]. *Reviews on Advanced Materials Science*, 2008, 18: 422–424.
- [16] HUANG Q, YU D, XU B, et al. Nanotwinned diamond with unprecedented hardness and stability [J]. *Nature*, 2014, 510(7504): 250.
- [17] ERRANDONEA D, MENG Y, SOMAYAZULU M, et al. Pressure-induced $\alpha \rightarrow \omega$ transition in titanium metal: a systematic study of the effects of uniaxial stress [J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2005, 355(1/2/3/4): 116–125.
- [18] WANG H, ZHU D, ZOU C, et al. Evolution of the microstructure and nanohardness of Ti-48 at.% Al alloy solidified under high pressure [J]. *Materials & Design*, 2012, 34: 488–493.

- [19] JAYARAMAN A, KLEMENT JR W, KENNEDY G C. Solid-solid transitions in titanium and zirconium at high pressures [J]. *Physical Review*, 1963, 131(2): 644.
- [20] BERRAHMOUNE M R, BERVEILLER S, INAL K, et al. Analysis of the martensitic transformation at various scales in TRIP steel [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2004, 378(1/2): 304–307.
- [21] HALEVY I, ZAMIR G, WINTERROSE M, et al. Crystallographic structure of Ti-6Al-4V, Ti-HP and Ti-CP under high-pressure [C]//*Journal of Physics: Conference Series*, 2010, 215(1): 12–13.
- [22] TAYA M, LULAY K E, LLOYD D J. Strengthening of a particulate metal matrix composite by quenching [J]. *Acta Metallurgica et Materialia*, 1991, 39(1): 73–87.
- [23] WANG N, WEI B. Rapid solidification behaviour of Ag-Cu-Ge ternary eutectic alloy [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2001, 307(1/2): 80–90.
- [24] GOODWIN P N, QUIMBY E H, MORGAN R I I. Physical foundations of radiology [J]. *American Journal of Physical Medicine & Rehabilitation*, 1971, 50(1): 47.
- [25] EKIMOV E A, SUETIN N V, POPOVICH A F, et al. Thermal conductivity of diamond composites sintered under high pressures [J]. *Diamond and Related Materials*, 2008, 17(4/5): 838–843.
- [26] LIU Y. Lamellar spacing and mechanical property of undercooled Ti-45Al-2Cr-2Nb alloy [J]. *Materials Letters*, 2003, 57(15): 2262–2266.
- [27] ZHANG X Z, KNOTT J F. Cleavage fracture in bainitic and martensitic microstructures [J]. *Acta Materialia*, 1999, 47(12): 3483–3495.
- [28] GU Y, ZENG F, QI Y, et al. Tensile creep behavior of heat-treated TC11 titanium alloy at 450–550 °C [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2013, 575: 74–85.
- [29] RAJAN T V, SHARMA C P, SHARMA A. Heat treatment: principles and techniques [M]. 2nd ed. New Delhi, India: Prentice Hall India Learning Private Limited, 2010.

Properties of Commercial Pure Titanium under Self-Heating and High-Pressure Heating Treatment

REN Yuduo¹, ZHANG Yang¹, LUO Kun²

(1. School of Materials Science and Engineering, Jilin Jianzhu University, Changchun 132021, Jilin, China;

2. State Key Laboratory of Metastable Materials Science & Technology,
Yanshan University, Qinhuangdao 066004, Hebei, China)

Abstract: The effect of pressure on quenching process of commercial pure titanium (CPTi) has been studied. Annealed, water quenched and high temperature and high pressure (HTHP) treated samples were prepared for comparison. The phase composition and microstructure were analyzed, and the microhardness was measured. Results showed that under high pressure quenching, specimens were all α -Ti martensite, and the grain refinement and microhardness were increased with the increasing pressure. For the pressure treated sample, there was no elevation on hardness compared with water quenched sample. Besides, the elongation of water quenched specimen was quite lower than that of the as-received sample. Herein, to investigate the ductility and tensile strength, tensile test was carried out by using samples treated by self-heating process under high pressure. The data showed that the strength of the treated sample was substantially promoted and the ductility was good, which was close to as-received sample.

Keywords: high pressure; pure titanium; tensile properties; grain refinement

RDX 单晶炸药的冲击-斜波加载实验研究

种涛, 莫建军, 蔡进涛, 王桂吉

(中国工程物理研究院流体物理研究所, 四川 绵阳 621999)

摘要: 基于磁驱动加载装置 CQ-4, 完成了冲击-斜波复杂加载实验设计, 开展了 RDX 单晶 (210)、(100) 两个晶向在不同加载压力下的冲击-斜波压缩实验, 获得了 RDX 单晶样品与 LiF 窗口界面的速度历史曲线和纵波声速。实验结果显示: 速度波剖面可分为冲击压缩、斜波压缩和卸载 3 部分; 当冲击压力较高时, 冲击压缩段中不再出现弹塑性转变以及 4 GPa 附近相变的速度特征波形; 当冲击压力较低时, 在冲击压缩段观测到了弹-黏塑性波形。

关键词: RDX 单晶炸药; 冲击-斜波加载; 弹塑性转变; 斜波压缩

中图分类号: O521.2; O347.3

文献标识码: A

炸药晶体的动力学特性与其反应机理、化爆安全性问题紧密相关, 是炸药制备、加工、运输和存储的基础和依据^[1-4]。由于炸药具有高感度, 因此很难获得较高冲击压力下炸药单晶的动力学响应特性实验结果。近年来发展的斜波压缩加载实验技术^[5]可以在获得样品材料高压状态的同时, 保持样品中较低的温升, 使炸药不易发生化学反应。目前, 人们已通过该技术获得了很多有价值的研究成果^[6-9], 为获得高能炸药的高压物性和细观尺度模拟计算提供了重要的高压物性参数^[10]。RDX 作为重要的高能炸药, 其高压物性一直备受关注。分子动力学模拟和静高压实验结果^[11]表明, RDX 存在 α 、 β 、 γ 、 δ 和 ϵ 5 种相, 其中 α 相在常温常压下稳定存在, 在 4 GPa 附近出现 α - γ 相变, 并伴随 1.6% 的体积减小。利用光谱探测技术, 研究人员在静高压实验和冲击加载实验中均发现了 RDX 的明显相变迹象^[12-13], 然而在冲击加载实验中却未发现相变波形^[14-17]。种涛等^[18]、Cai 等^[19]开展了斜波加载下 RDX 单晶在 15 GPa 以内的动力学响应研究, 观测到了 RDX 单晶的弹-黏塑性转变和 4 GPa 附近的相变, 完成了实验过程的数值模拟, 并给出了物理模型及其参数。

用于材料动力学特性研究的实验技术主要有静高压、冲击和斜波加载, 根据加载特征可知, 这 3 种实验技术得到的数据依次对应热力学平面中的等温线、冲击 Hugoniot 线和(准)等熵线。实际的碰撞、爆炸等动力学过程一般不是单一的静高压、冲击或斜波压缩过程, 而是包含两种或多种加载及卸载过程。将冲击加载和斜波压缩加载相结合, 建立可控热力学路径的实验技术, 将为探索偏离冲击绝热线、等熵线、等温线 3 条主参考线的更宽广热力学空间的材料力学性能提供技术途径, 也为认识炸药化爆机理对热力学路径的依赖性提供实验手段。

为了获取偏离冲击绝热线、等熵线主参考线热力学路径的实验数据, 为物理模型校验提供数据支撑, 本研究拟开展冲击-斜波复杂加载实验设计, 对两种晶向的 RDX 单晶进行不同加载压力下的冲击-斜波压缩加载实验, 以获得 RDX 单晶样品与 LiF 窗口界面的速度历史曲线。

* 收稿日期: 2020-03-12; 修回日期: 2020-06-17

基金项目: 国家自然科学基金(11702276, 11972031); 冲击波物理与爆轰物理重点实验室基金(6142A03192007)

作者简介: 种涛(1986—), 男, 博士, 助理研究员, 主要从事动高压实验加载技术和材料动力学行为研究。

E-mail: maoda318@163.com

通信作者: 蔡进涛(1984—), 男, 博士, 副研究员, 主要从事含能材料动力学特性研究。

E-mail: goldennoon@163.com

1 冲击-斜波加载实验设计

实验工作在中国工程物理研究院流体物理研究所自行研制的脉冲功率装置CQ-4^[20]上开展。CQ-4装置是一种基于低电感电容器储能的平板传输线的小型装置,放电上升沿为400~600 ns,峰值电流可达4 MA。负载区域安装条形对称电极,保证单发实验中上、下样品加载压力的一致性。装置放电时,电流流经负载区条形对称电极,产生洛伦兹排斥力,从而对不同厚度样品产生一致的加载压力。

本研究设计的冲击-斜波加载实验负载区见图1(a)。样品平行地放置在距离极板 H_0 处,使极板有一定的飞行距离。飞行距离 H_0 的设计方法(图1(b)):确定实验加载压力峰值和撞击速度 u_0 后,首先做一发预实验(与真实实验中使用的极板和加载条件完全相同,只是无样品和窗口),获取极板自由面速度剖面 u_t-t (红线),将 u_t 对时间 t 积分,获取自由面飞行距离-时间($H-t$)曲线(黑线);在 u_t-t 曲线上找到 u_0 对应的点 A_1 ,然后找到同一时刻 $H-t$ 曲线上点的 A_2 ,对应的飞行距离 H_0 即为实验设计值。冲击-斜波实验中,在与样品对应的位置处放置窗口材料,窗口与极板的距离也是 H_0 ,在样品和窗口的中心位置放置测速探头。需要指出:样品后表面为自由面或样品/窗口界面,若加窗口,则样品与窗口接触的一面镀反射膜,另一面镀增透膜;窗口两面均镀增透膜,极板内、外两面精加工,使其都达到镜面;测速探头测得的速度波剖面依次记录极板自由面速度、撞击速度、撞击后极板/窗口界面速度。

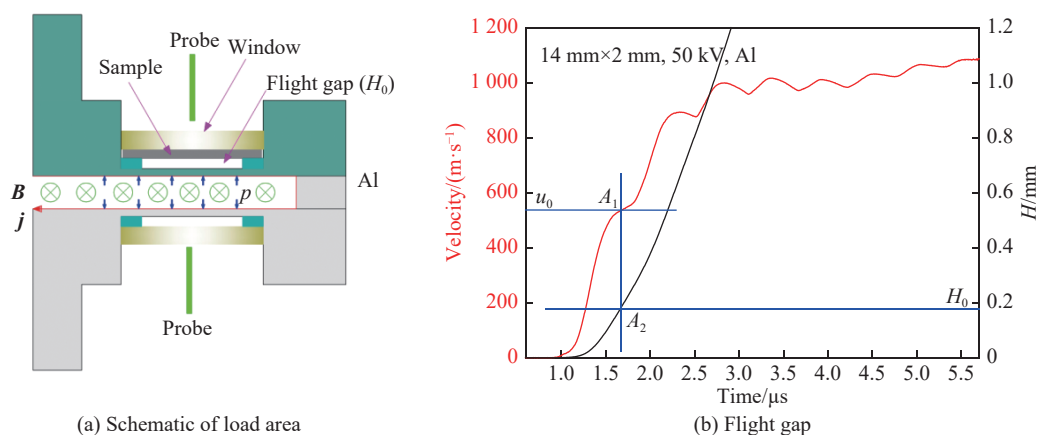


图1 冲击-斜波加载实验设计示意图

Fig. 1 Schematic of shock-ramp wave loading experiment

2 实验结果与分析

基于设计的冲击-斜波加载实验技术,对(100)和(210)两个晶向的RDX单晶开展了约7 GPa和4 GPa的冲击-斜波压缩实验,获得了RDX/窗口界面速度曲线。加载电极材料选择铝,电极厚度为2 mm,宽度为12 mm。窗口材料为LiF单晶。实验样品为大块单晶RDX,由中北大学研制,采用水冷式线切割技术沿不同晶向进行切割,经研磨后进行X射线衍射(XRD)分析,确定切片的晶向,并保证样品的加载面与晶向的偏差小于0.5°。共进行4发实验,实验参数见表1,其中 d_s 为RDX样品厚度, U_0 为充电电压。

实验结果如图2所示,其中:黑色曲线为铝极板撞击LiF窗口前的自由面速度波剖面,蓝色曲线为铝极板撞击LiF窗口后极板/窗口界面速度。撞击过程瞬间完成,速度出现间断,铝极板自由面速度峰值为实验撞击速度(u_0)。考虑到铝和LiF材料的声阻抗近似相等,极板/窗口界面速度起始值近似为极板自由面速度峰值的1/2,实验结果与理论预估值一致。

总体上看,4发实验的RDX/LiF界面速度分为3个阶段:开始的跳跃式增长(冲击压缩过程)、之后的平滑上升(斜波压缩过程)、最后的卸载过程。在加载压力较高的实验Shot 1和Shot 2中,界面速度曲线中未观测到RDX样品的弹塑性转变和4 GPa附近相变对应的特征波形。这是由于冲击波到达样

品/窗口界面前,塑性冲击波已追赶上弹性冲击波和相变波,两个真实的物理过程被掩盖。降低充电电压、减小铝极板飞行距离,开展冲击压力较低的实验 Shot 3 和 Shot 4。结果显示,实测界面速度剖面包含了不同晶向 RDX 晶体的弹塑性转变信息,但仍未能获得 RDX 晶体在 4 GPa 左右的 α - γ 相变波形。

表 1 实验条件

Table 1 Experimental conditions

Exp. No.	Sample 1-LiF		Sample 2-LiF		Lattice orientation of RDX	U_0/kV	H_0/mm
	d_s/mm	Size of LiF/ (mm $\times$ mm)	d_s/mm	Size of LiF/ (mm $\times$ mm)			
Shot 1	1.101	$\varnothing 10.0 \times 4.035$	1.040	$\varnothing 10.0 \times 4.157$	(100)	60	0.85
Shot 2	1.295	$\varnothing 10.0 \times 4.042$	1.208	$\varnothing 10.0 \times 4.204$	(100)	60	0.35
Shot 3	1.104	$\varnothing 10.0 \times 4.075$			(100)	50	0.17
Shot 4	1.311	$\varnothing 10.0 \times 3.985$			(210)	50	0.16

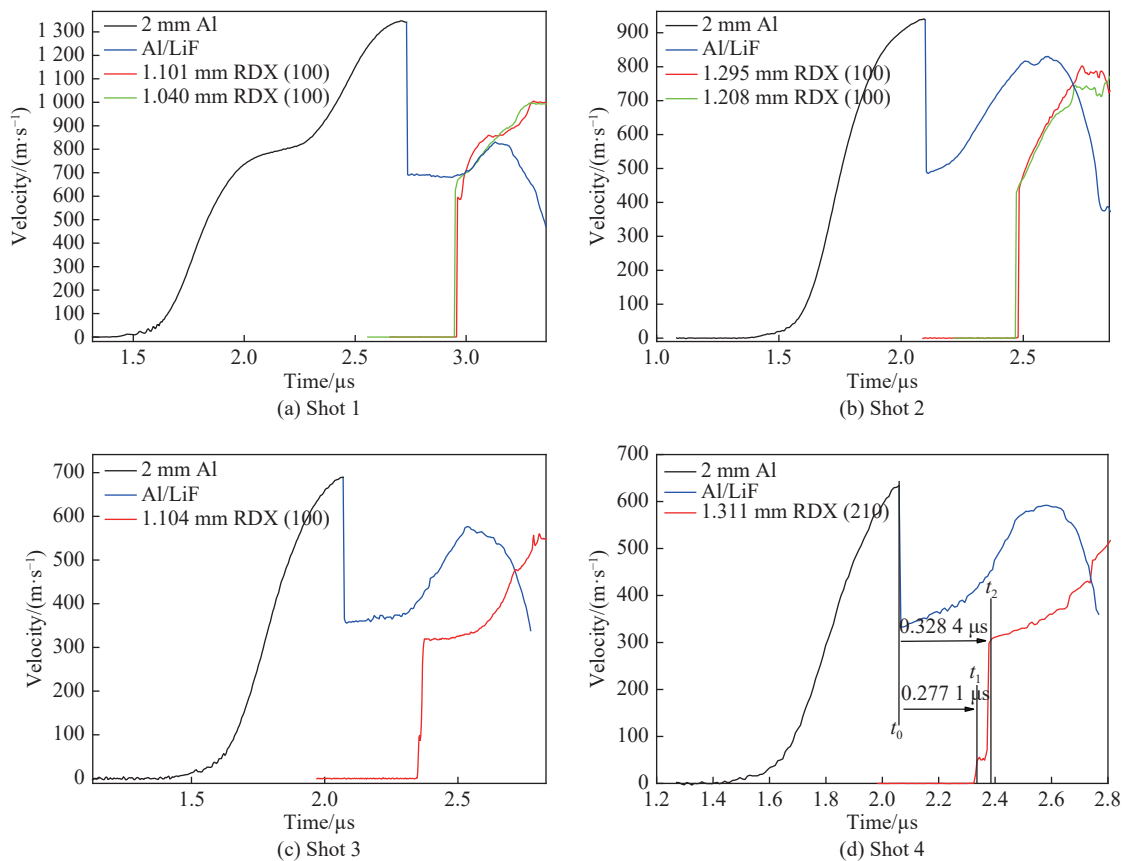


图 2 不同晶向 RDX 单晶的冲击-斜波加载实验速度曲线

Fig. 2 Experimental data of shock-ramp wave loading on RDX single crystals with different orientations

铝极板与 RDX 单晶样品、LiF 窗口接触后进入加载阶段,数据分析时假设铝极板和 LiF 窗口的界面速度(图 2 中蓝色曲线)是“零厚度样品”后界面速度,起始时刻 t_0 为冲击波进入 RDX 单晶样品时刻,分别提取 RDX 单晶样品弹性波和塑性波到达后界面的时刻 t_1 和 t_2 (见图 2(d)),弹性波和塑性波从 RDX 样品前加载面传播到后表面的时间分别为 Δt_1 ($\Delta t_1 = t_1 - t_0$)和 Δt_2 ($\Delta t_2 = t_2 - t_0$),将样品厚度(d_s)除以冲击波传播时间,就可以获得 RDX 单晶的纵波声速。

4 发实验获得的纵波波速与已发表文献结果的对比如图 3 所示。整体上看, 本实验获得的 RDX 单晶的纵波声速与相关文献^[17, 21] 结果基本吻合, 并且其弹性部分比 Hooks 等^[17] 的冲击实验结果稍高, 塑性部分与 Olinger 等^[21] 利用金刚石对顶砧 (DAC) 得到的准静态实验结果基本一致。

3 总 结

完成了冲击-斜波复杂加载实验设计, 开展了 (210)、(100) 两个晶向的 RDX 单晶在不同加载压力下的冲击-斜波压缩加载实验。实验结果显示: 加载段的速度剖面分为冲击压缩和斜波压缩两部分; 当加载压力较高时, 冲击压缩段中不再出现弹塑性转变和 4 GPa 附近相变对应的速度特征波形; 当加载压力较低时, 在冲击压缩段观测到了弹-黏塑性波形。经数据处理后, 获取了 RDX 单晶的纵波声速, 其弹性部分相对冲击实验结果稍高, 塑性部分与准静态压缩实验结果基本一致。

感谢中国工程物理研究院流体物理研究所的吴刚、邓顺益、税荣杰等在实验运行和测试方面给予的帮助!

参考文献:

- [1] 谭武军. 含能晶体力学性能研究 [D]. 绵阳: 中国工程物理研究院, 2008.
TAN W J. Studies on the mechanical properties of energetic crystals [D]. Mianyang: China Academy of Engineering Physics, 2008.
- [2] 李明, 陈天娜, 庞海燕, 等. RDX 晶体的破碎与细观断裂行为 [J]. 含能材料, 2013, 21(2): 200–204.
LI M, CHEN T N, PANG H Y, et al. Ruptures and mesoscale fracture behaviors of RDX crystals [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2013, 21(2): 200–204.
- [3] 王国栋, 刘玉存. 神经网络在炸药晶体密度预测中的应用 [J]. 火炸药学报, 2007, 30(1): 57–59.
WANG G D, LIU Y C. Application of artificial neural network in predicting the density of explosives [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2007, 30(1): 57–59.
- [4] 花成, 傅华, 田勇, 等. 冲击波作用下 HMX 晶体的细观响应 [J]. 火炸药学报, 2010, 33(3): 5–8.
HUA C, FU H, TIAN Y, et al. Meso-scale response of HMX crystal under the shock wave effect [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2010, 33(3): 5–8.
- [5] HALL C A, ASAY J R, KNUDSON M D, et al. Experimental configuration for isentropic compression of solids using pulsed magnetic loading [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2001, 72(9): 3587–3595.
- [6] HARE D E, FORBES J W, REISMAN D B, et al. Isentropic compression loading of octahydro-1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetrazocine (HMX) and the pressure-induced phase transition at 27 GPa [J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 85(6): 949–951.
- [7] HARE D E, REISMAN D B, GARCIA F, et al. The isentrope of unreacted LX-04 to 170 kbar [J]. *AIP Conference Proceedings*, 2004, 706(1): 145–148.
- [8] HARE D E, REISMAN D B, DICK J J, et al. Isentropic compression loading of HMX and the pressure-induced phase transition at 27 GPa: UCRL-JRNL-202601 [R]. Livermore, USA: Lawrence Livermore National Laboratory, 2004.
- [9] BAER M R, ROOT S, DATTELBAUM D, et al. Shockless compression studies of HMX-based explosives [J]. *AIP Conference Proceedings*, 2009, 1195(1): 699–702.
- [10] BAER M R, HALL C A, GUSTAVSEN R L, et al. Isentropic loading experiments of a plastic bonded explosive and

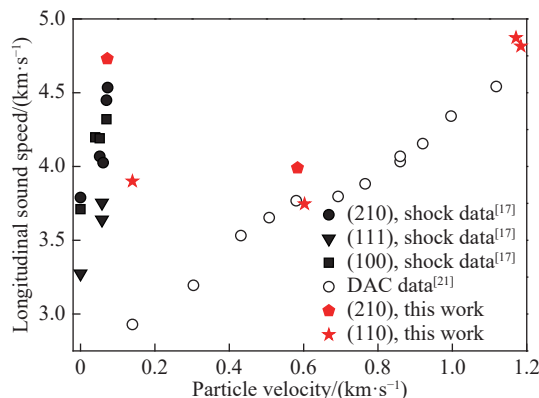


图 3 RDX 单晶的纵波声速与文献结果的比较

Fig. 3 Comparison of the longitudinal sound speed of RDX single crystal with the results of literatures

- constituents [J]. *Journal of Applied Physics*, 2007, 101(3): 034906.
- [11] INFANTE-CASTILLO R, PACHECO-LONDOÑO L C, HERNÁNDEZ-RIVERA S P. Monitoring the $\alpha \rightarrow \beta$ solid-solid phase transition of RDX with Raman spectroscopy: theoretical and experimental study [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2010, 970(1/2/3): 51–58.
- [12] GOTO N, FUJIIHISA H, YAMAWAKI H, et al. Crystal structure of the high-pressure phase of hexahydro-1, 3, 5-trinitro-1, 3, 5-triazine (γ -RDX) [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(47): 23655–23659.
- [13] PATTERSON J E, DREGER Z A, GUPTA Y M. Shock wave-induced phase transition in RDX single crystals [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2007, 111(37): 10897–10904.
- [14] CAWKWELL M J, RAMOS K J, HOOKS D E, et al. Homogeneous dislocation nucleation in cyclotrimethylene trinitramine under shock loading [J]. *Journal of Applied Physics*, 2010, 107(6): 063512.
- [15] RAMOS K J, HOOKS D E, SEWELL T D, et al. Anomalous hardening under shock compression in (021)-oriented cyclotrimethylene trinitramine single crystals [J]. *Journal of Applied Physics*, 2010, 108(6): 066105.
- [16] CAWKWELL M J, SEWELL T D, ZHENGL Q, et al. Shock-induced shear bands in an energetic molecular crystal: application of shock-front absorbing boundary conditions to molecular dynamics simulations [J]. *Physical Review B*, 2008, 78(1): 014107.
- [17] HOOKS D E, RAMOS K J, MARTINEZ A R. Elastic-plastic shock wave profiles in oriented single crystals of cyclotrimethylene trinitramine (RDX) at 2.25 GPa [J]. *Journal of Applied Physics*, 2006, 100(2): 024908.
- [18] 种涛, 蔡进涛, 赵剑衡, 等. 斜坡压缩下 RDX 单晶弹塑性及相变过程的数值模拟 [C]//第 11 届全国爆轰学术会议. 玉溪, 2016.
- CHONG T, CAI J T, ZHAO J H, et al. Numerical simulation of elastoplasticity and phase transformation of RDX single crystal under ramp wave loading [C]//11th National Detonation Conference. Yuxi, 2016.
- [19] CAI J T, ZHAO F, WANG G J, et al. Experimental research on elastic-plastic transition and α to γ phase transformation of RDX crystal under ramp loading [C]//Proceedings of 2015 International Autumn Seminar on Propellants, Explosives and Pyrotechnics. Qingdao, 2015.
- [20] WANG G J, LUO B Q, ZHANG X P, et al. A 4 MA, 500 ns pulsed power generator CQ-4 for characterization of material behaviors under ramp wave loading [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2013, 84(1): 015117.
- [21] OLINGER B, ROOF B, CADY H H. The linear and volume compression of β -HMX and RDX [C]//Proceedings of Symposium (International) on High Dynamic Pressures. Paris: CEA, 1978: 3–8.

Experimental Study on Shock-Ramp Wave Profiles in RDX Single Crystal Explosive

CHONG Tao, MO Jianjun, CAI Jintao, WANG Guiji

(*Institute of Fluid Physics, CAEP, Mianyang 621999, Sichuan, China*)

Abstract: The shock-ramp wave loading experiment is fulfilled using pulsed power generator CQ-4. For RDX single crystal samples with the orientations of (210) and (100), the interfacial velocity profiles between the RDX sample and LiF window are obtained by photonic Doppler velocimetry (PDV). The experimental results show that the interfacial velocity profile is divided into three parts: shock compression, ramp wave compression and unloading waves. At the shock pressure of 4 GPa, an elastic-viscoplastic waveform is observed. When the shock pressure is as high as 7 GPa, the characteristic waveform corresponding to the elastic-plastic transition disappears in the measured wave profile.

Keywords: RDX crystal; shock-ramp loading; elastic-plastic transition; ramp wave compression