

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2018.05.016

高压下铌的强度和状态方程研究

熊伦^{1,2,3}, 李斌^{1,2}, 刘景³

(1. 四川文理学院智能制造学院, 达州 635000;

2. 达州智能制造产业技术研究院, 达州 635000; 3. 中国科学院高能物理研究所, 北京 100049)

摘要: 室温下, 以氦为传压介质的准静水压环境中加压到 41 GPa, 在两柱全景金刚石对顶砧中加压到 70 GPa, 研究了铌在高压下的强度和状态方程. 准静水压下, X 射线衍射数据拟合得到的体弹模量和其一阶导数分别为 166(2) GPa 和 3.2(2). 铌的差应力与剪切模量的比值(t/G)在超过 6 GPa 后几乎为常数, 表明由于塑性形变而发生屈服. 结合高压下的剪切模量, 发现铌在 6 GPa 时由于塑性形变而发生宏观屈服时受到的差应力约为 1.26 GPa. 差应力从 2 到 6 GPa 可以表示为 $t = -0.557(94) + 0.306(21)p$, 其中 p 是压力, 单位是 GPa. 差应力在 30 GPa 后再次增大, 表明铌开始出现强化现象, 此时对应的差应力约为 1.67 GPa. 在 70 GPa 时, 铌受到的差应力最大, 且约为 3.96 GPa.

关键词: 铌; 强度; 状态方程; 高压; 金刚石对顶砧

中图分类号: O521

文献标识码: A

文章编号: 0490-6756(2018)05-1007-06

Investigation of strength and equation of state in niobium at highpressure

XIONG Lun^{1,2,3}, LI Bin^{1,2}, LIU Jing³

(1. School of Intelligent Manufacturing, Sichuan University of Arts and Science, Dazhou 635000, China;

2. Dazhou Industrial Technology Institute of Intelligent Manufacturing, Dazhou 635000, China;

3. Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The strength and equation of state of niobium (Nb) have been investigated using quasi-hydrostatic X-ray diffraction with helium as pressure medium up to 41 GPa, as well as radial X-ray diffraction up to 70 GPa in a 2-fold paranomic diamond anvil cell (DAC) at ambient temperature. The quasi-hydrostatic X-ray diffraction data (XRD) yield a bulk modulus and its pressure derivative as $K_0 = 166(2)$ GPa with $K_0' = 3.2(2)$. The ratio of differential stress to shear modulus (t/G) is found to remain constant above 6 GPa, indicating that the niobium starts to experience yield with plastic deformation at this pressure. Combined with independent constraints on the high-pressure shear modulus, we found that niobium sample could support a differential stress of 1.26 GPa when it starts to yield with plastic deformation at 6 GPa under uniaxial compression. The differential stress in niobium ranges from 0.03 to 1.26 GPa with pressure increasing from 2 to 6 GPa and can be described as $t = -0.557(94) + 0.306(21)p$, where p is the pressure in GPa. The second increasing of t values occurs after 30 GPa, suggesting that strengthen of Nb with a strength of 1.67 GPa. A maximum differential stress, as high as 3.96 GPa can be supported by niobium at the high pressure of 70 GPa.

Keywords: Niobium; Strength; Equation of state; High pressure; Diamond anvil cell

收稿日期: 2017-10-14

基金项目: 国家自然科学基金(10875142, 11079040); 中国科学院基金(KJXC2-SWN03, KJXC2-SW-N20); 四川省教育厅科研项目(18ZB0506); 四川文理学院科研项目(2017KZ001Z)

作者简介: 熊伦(1985-), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为极端条件下物性研究. E-mail: 1094129778@qq.com

1 引言

压力可以使物质的原子间距减小、电子壳层状态和晶胞结构发生改变,从而使它们的物理、化学等性质发生改变^[1]. 高压为物性研究提供了新的方法,拓展了物质的研究领域. 高压下物质状态的研究是凝聚态物理学中的一个重要分支,并渗透到其它相关的研究领域中. 铌是具有体心立方结构的过渡金属,它的状态方程是实验^[2-9]和理论研究^[10]的重点. 早期的实验分别通过超声波测量^[2,3],冲击波测量^[4],金刚石对顶砧^[5-9]研究了铌的状态方程. 此外, Singh 和 Kenichi^[8]在金刚石对顶砧中以氦为传压介质研究了铌到 145 GPa 的强度,发现在 34 GPa 以下,差应力从 0.2 变化到 3 GPa. 随后, Singh 和 Liermann^[11]用 X 射线径向衍射实验研究了铌到 38 GPa 的强度,发现在 34 GPa 时,铌有最大的差应力,且为 0.86 GPa. 以上研究的压力上限只有 38 GPa.

本文用 X 射线径向衍射实验研究了铌到 70 GPa 的高压强度. 此外,在改进型的 Mao-Bell 金刚石对顶砧中以氦为传压介质研究了铌到 41 GPa 的状态方程.

2 实验

铌样品从阿法埃莎公司(Alfa Aesar)购买,粒度大小为 325 目,纯度为 99.8%. 选用台面大小为 300 μm 的两柱全景金刚石对顶砧进行 X 射线径向衍射实验. 铌封垫被预压到 20 GPa,使其厚度为 25 μm . 在铌封垫中心处打一个直径为 60 μm 的样品孔. 直径为 40~50 μm 的铌片被装填到样品孔中,并在样品上放置一颗直径约为 10 μm 的红宝石作为压标^[12]. 选择红宝石作为压标的原因是,红宝石没有衍射峰而且压力已被很好地标定. 为了最大限度地产生差应力,实验中不加传压介质. 此外,为了减小铌封垫衍射峰的影响,金刚石对顶砧被转过 28°^[13].

对于角度色散 X 射线轴向衍射实验,用直径为 300 μm 的改进型 Mao-Bell 金刚石对顶砧进行实验. T301 封垫被预压到约 35 μm 厚,然后在封垫中心处打一个直径为 160 μm 的样品孔. 将直径为 60 μm 的铌片装填到样品孔中,并在中心处放置一颗直径约为 10 μm 的红宝石片作为压标^[12]. 先用气体加压装置加到 30 000 psi 高压(等价于 0.165 GPa),取出后再用机械装置对 DAC 进行手

动加压到 3 GPa.

原位高压 X 射线径向衍射实验和 X 射线轴向衍射实验在北京同步辐射装置 4W2 实验站上完成,实验的单色光波长是 0.6199 \AA . 通过 K-B 聚焦镜聚焦后的单色光光斑的半高全宽是 30(水平) $\mu\text{m} \times 8$ (垂直) μm . 衍射图案由 Mar345 成像板接收,并用 Fit2D 软件^[14]进行积分转换. 径向衍射实验的每个压力点,采谱前先放置 30 min 使样品中的应力充分释放. 随后采谱,采谱时间为 20 min. 轴向衍射技术的曝光时间为 6 min.

3 理论

径向衍射实验数据用 Singh 等人提出的晶格应变理论^[15,16]进行分析. 根据晶格应变理论^[15,16],测得的 $d_m(hkl)$ 是 ψ 角(金刚石对顶砧加压方向和 hkl 衍射面法向的夹角)的函数,可以表示为:

$$d_m(hkl) = d_p(hkl)[1 + (1 - 3 \cos^2 \psi)Q(hkl)] \quad (1)$$

其中 $d_m(hkl)$ 是测得的晶面间距 d 值, $d_p(hkl)$ 是静水压环境下的晶面间距 d 值. $Q(hkl)$ 是晶格应变的取向,可以表示为:

$$Q(hkl) = (t/3) \{ \alpha [2G_R^X(hkl)]^{-1} + (1 - \alpha)(2G_V)^{-1} \} \quad (2)$$

G 是剪切模量,下标 R 和 V 分别表示 Reuss 近似(压力连续)和 Voigt 近似(应变连续). 上标 X 表示由于不同的衍射面 hkl 引起的平均效应. α 确定了 Reuss 近似和 Voigt 近似的比重. 对于立方晶系有:

$$[2G_R^X(hkl)]^{-1} = [S_{11} - S_{12} - 3S\Gamma(hkl)] \quad (3)$$

此处有:

$$\Gamma(hkl) = (h^2 k^2 + k^2 l^2 + l^2 h^2) / (h^2 + k^2 + l^2)^2 \quad (4)$$

$$S = S_{11} - S_{12} - S_{44}/2 \quad (5)$$

和

$$(2G_V)^{-1} = 5S_{44}(S_{11} - S_{12}) / [6(S_{11} - S_{12}) + 2S_{44}] \quad (6)$$

S_{ij} 表示单晶弹性柔度. 在绝大多数高压实验中,令 $a=1$. 以下关系式可以推出:

$$t = 6G \langle Q(hkl) \rangle f(x) \quad (7)$$

$$f(x) = A/B \quad (8)$$

$$A = \{ [(2x+3)/10] + 5x/2(3x+2) \} \quad (9)$$

$$B = \{ \alpha [x - 3(x-1)\langle \Gamma(hkl) \rangle] +$$

$$5x(1 - \alpha)/(3x + 2) \} \quad (10)$$

此处 $x = 2(S_{11} - S_{12})/S_{44}$. $\langle Q(hkl) \rangle$ 表示所有 $Q(hkl)$ 的平均值. G 是多晶样品的剪切模量. 在实际情况下, $f(x) \cong 1$. 公式(7)可以表示为:

$$t = 6G \langle Q(hkl) \rangle \quad (11)$$

G 可以由超声波测量和理论计算得到.

在 X 射线径向衍射实验中, 为了减小铍封垫的影响, 将金刚石对顶砧转过一定角度 β . 此时的 ψ 可以表示为:

$$\cos\psi_{hkl} = \sin\beta\cos\delta\cos\theta_{hkl} + \cos\beta\sin\theta_{hkl} \quad (12)$$

其中 θ 是衍射角, δ 是成像板中的几何角度, β 等于 28° (径向衍射实验将 DAC 转过 28°).

4 结果与讨论

4.1 数据处理

对于径向衍射实验, 采集得到的衍射谱用 Fit2D 软件^[14] 处理, 再用 Multifit4.2 软件进行进一步分析. 选择衍射环从 90° 到 180° , 每 5° 进行积分. 铌的径向衍射实验研究到 70 GPa, 压力由红宝石压标^[12] 给出. 图 1 是不同压力下 $\psi_{hkl} = 54.7^\circ$ 时的衍射谱积分图. 从图中可以看出, 铌的五个峰在整个实验压力范围内 (110)、(200)、(211)、(220) 和 (310) 被观察到. 衍射峰位由 Multifit 4.2 软件用 Pseudo-Voigt 函数拟合得到.

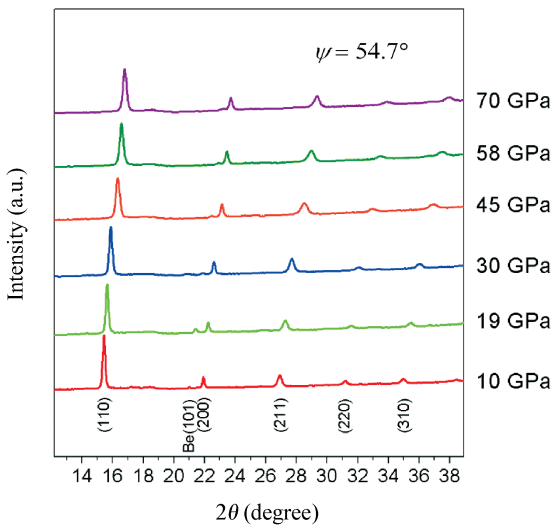


图 1 $\psi = 54.7^\circ$ 时不同压力下铌的衍射谱积分图
Fig. 1 Selected diffraction patterns of niobium under nonhydrostatic compression taken at $\psi = 54.7^\circ$

对于准静水压实验, 衍射谱积分图见图 2. 在整个压力范围内, 铌的三个峰 (110)、(200) 和

(211) 被观察到. 实验的最高压力是 41 GPa, 铌一直保持体心立方结构.

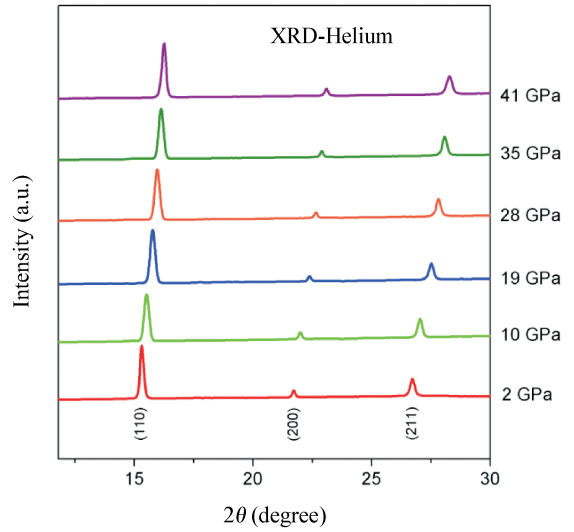


图 2 轴向衍射准静水压实验的衍射谱积分图
Fig. 2 Quasi-hydrostatic X-ray diffraction patterns of niobium

4.2 准静水压状态方程

不同压力下, 对 $d_m(hkl)$ 随 $1 - 3\cos^2\psi$ 的变化关系进行线性拟合, 拟合图见图 3. 可以看出, 拟合结果符合晶格应变理论^[15,16] 提出的线性关系.

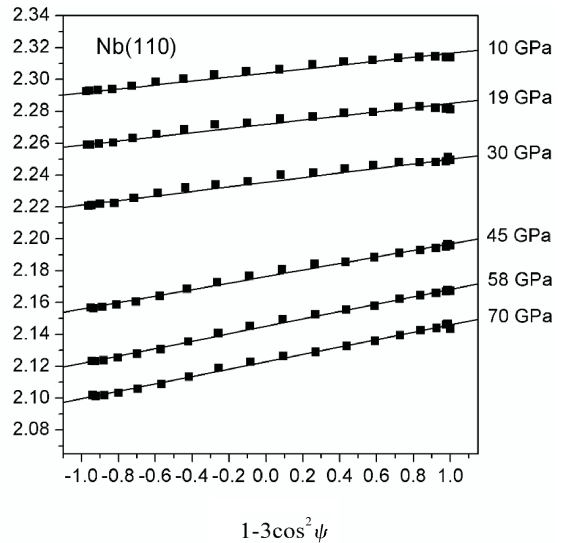


图 3 $d_m(110)$ 随 $1 - 3\cos^2\psi$ 变化的线性拟合图
Fig. 3 Dependence of observed $d_m(110)$ on $1 - 3\cos^2\psi$

对于角度色散 X 射线径向衍射实验, 在 $\psi = 54.7^\circ$ 时拟合得到的 $d_p(110)$ 、 $d_p(200)$ 、 $d_p(211)$ 、 $d_p(220)$ 和 $d_p(310)$ 用于推导静水压下的晶胞参数和体积. 对于角度色散 X 射线衍射实验, 晶胞参数和体积由 GSAS 软件^[17] 的 Le-Bail 精修得到.

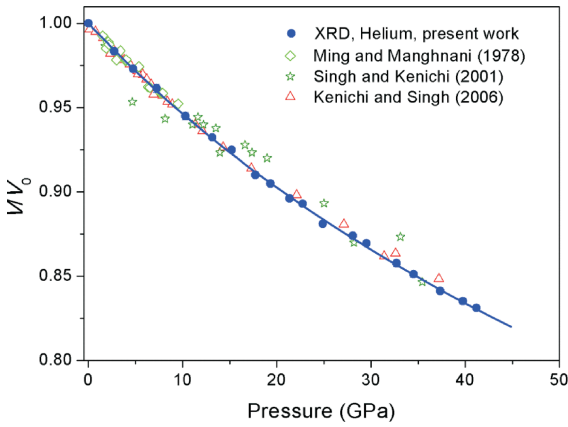
图 4 $p-V$ 压缩曲线

Fig. 4 Compression curves of niobium

压力-体积曲线见图 4. 作为比较, 早期的 X 射线衍射实验结果^[5,8,9]包含在图 4 中.

体弹模量及其一阶导数由三阶 Brich-Murnaghan 方程拟合, 其中三阶 Brich-Murnaghan 方

程表示为^[18]:

$$p = 1.5K_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4}(K_0' - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\}, \quad (12)$$

其中 K_0 , K_0' , 和 V_0 分别为体弹模量、体弹模量一阶导数和常压时的体积.

对于准静水压实验, 通过拟合高压下的的实验数据, 得到铌的体弹模量及其一阶导数分别是 166(2) GPa 和 3.2(2). 本文的结果同早前的结果^[2-10]比较见表 1. 可以看出, 本文的体弹模量和超声波实验^[2,3]、冲击波测量^[4]、准静水压实验结果^[5,7-9]一致. 但是略小于 Fukizawa 和 Fukai^[6]报道的以水为传压介质的准静水压结果和 Koči 等人^[10]报道的理论计算结果.

表 1 本实验拟合得到的体弹模量及其一阶导数与其他文献结果对比

Tab. 1 A summary of the bulk modulus K_0 of niobium and their pressure derivative K_0' obtained from various methods

K_0/GPa	K_0'	p_{\max}/GPa	Method	PTM	Reference
166(2)	3.2(2)	41	X-ray	Helium	Present work
168.98(13)	4.08(1)	0.5	Ultrasonic	Nitrogen	Katahara <i>et al.</i> ^[1]
170.69			Ultrasonic	Nitrogen	Katahara <i>et al.</i> ^[2]
168.8(3)	3.73(1)	174	Shock		McQueen <i>et al.</i> ^[3]
171(7)	4.03(fixed)	10	X-ray	ME	Ming and Manghnani ^[4]
175.7(27)	4	60	X-ray	Water	Fukizawa and Fukai ^[5]
168	3.25	60	X-ray	Gold	Akahama <i>et al.</i> ^[6]
161(1)	3.2(1)	50	X-ray	Helium	Singh and Kenichi ^[7]
168(4)	3.4(3)	72	X-ray	Helium	Kenichi and Singh ^[8]
174	3.85	0	GGA	—	Koci <i>et al.</i> ^[9]

注: ME 表示体积比为 4:1 的甲醇乙醇混合液; MEW 表示甲醇、乙醇、水的混合液; GGA 表示广义梯度近似.

4.3 差应力 t 的计算

差应力与剪切模量的比值 (t/G) 随压强的变化见图 5. t/G 由 d 值与 $1 - 3\cos^2\psi$ 线性拟合的斜率获得. 从图 4 可以看出, t/G 在 6 GPa 后几乎保持不变, 表明铌由于塑性形变开始发生宏观屈服, 此时 t/G 的值为 0.028. 此外, t/G 在 66 GPa 开始第二次增加, 表明了铌开始出现强化现象.

如果知道高压下的剪切模量, 每个压力点的差应力则可以由公式(7)得出. 对于多晶样品, 高压下的剪切模量 G 可以由以下公式^[19]得出:

$$G = G_0 (1 + 2f)^{5/2} \left[1 + (3K_0 \frac{dG_0}{dp} / G_0 - 5)f \right] \quad (13)$$

此处 $f = [(V_0/V)^{2/3} - 1]$, K_0 和 G_0 分别是室压下的体弹模量和剪切模量. 根据文献[1]的数据, 利用公式(13)可以求出铌在高压下的剪切模量.

图 6 表示铌的剪切力随压力 ($p-t$) 的变化关系图. 从 2 到 6 GPa, 剪切力可以拟合为: $t = -0.557(94) + 0.306(21)p$ (GPa). 可以看到, 在超过 6 GPa 后, t 变化非常缓慢, 说明铌由于塑性形变而达到屈服, 此时的剪切力为 1.26 GPa. 超过 30 GPa 后, 差应力开始第二次显著增大, 表明铌发生强化现象. 在 70 GPa 时, 铌的差应力达到最大值, 且为 3.96 GPa. 此外, 本文的差应力与 Singh 和 Kenichi^[8]的准静水压结果一致, 但是远小于径向衍射实验结果^[10]. 差异可能源于不同的静水压环境.

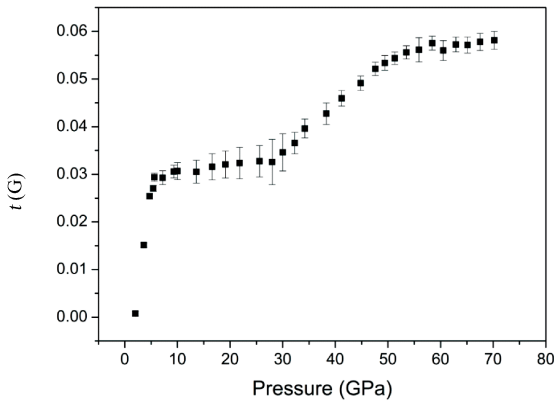
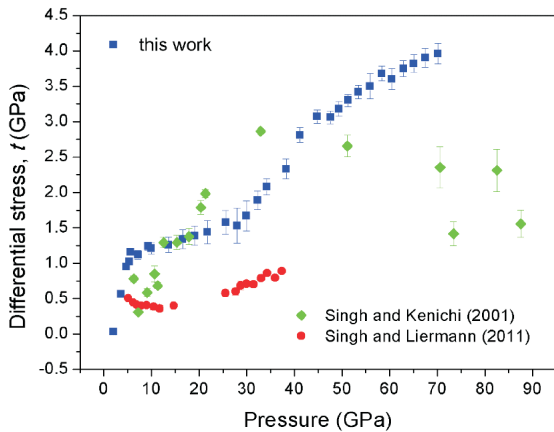
图 5 t/G 随压力的变化图Fig. 5 Ratio of differential stress to shear modulus (t/G) as a function of pressure for niobium

图 6 铌的差应力随压力的变化图

Fig. 6 Differential stress as a function of pressure for niobium

5 总 结

室温下, 用 X 射线径向衍射实验加压到 70 GPa, 以氦为传压介质的静水压环境中加压到 41 GPa, 研究了铌在高压下的强度和状态方程. 以氦为传压介质的准静水压下 X 射线衍射数据得到的体弹模量和其一阶导数分别是 166(2) GPa 和 3.2 (2). 本文的体弹模量和文献报道的结果一致. 此外, 铌的在超过 6GPa 后增加非常缓慢, 表明了此时由于塑性形变而发生屈服. 结合高压下的剪切模量, 发现在塑形形变时的差应力是 1.26 GPa. 在 30 GPa 时, 铌的差应力再次增大, 表明了铌的强化现象开始出现. 此时对应的差应力是 1.67 GPa. 在 70 GPa 时, 铌有最大的差应力, 且为 3.96 GPa.

参考文献:

[1] 王海燕, 郭凯琪, 王彪, 等. Gap 相变及热力学性

质的理论研究 [J]. 原子与分子物理学报, 2017, 34: 1093.

- [2] Katahara K W, Manghnani M H, Fisher E S. Pressure derivatives of the elastic moduli of niobium and tantalum [J]. J Appl Phys, 1976, 47: 434.
- [3] Katahara K W, Manghnani M H, Fisher E S. Elastic moduli of paramagnetic chromium and Ti-V-Cr alloys [J]. J Phys F: Met Phys, 1979, 9: 773.
- [4] McQueen R G, Marsh S P, Taylor J W, *et al.* The equation of state of solids from shock wave studies [C]//Dienes J, Walsh J. In high-velocity impact phenomena. New York: Academic Press, 1970.
- [5] Ming L, Manghnani M H. Isothermal compression of bcc transition metals to 100 kbar [J]. J Appl Phys, 1978, 49: 208.
- [6] Fukizawa A, Fukai Y. Effects of high pressure on the structure of $VH_{0.5}$ and $NbH_{0.75}$ [J]. J Phys Soc Jpn, 1983, 52: 2102.
- [7] Akahama Y, Kobayashi M, Kawamura H. High-pressure X-ray diffraction study on electronic s-d transition in zirconium [J]. J Phys Soc Jpn, 1991, 60: 3211.
- [8] Singh A K, Kenichi T. Measurement and analysis of nonhydrostatic lattice strain component in niobium to 145 GPa under various fluid pressure-transmitting media [J]. J Appl Phys, 2001, 90: 3269.
- [9] Kenichi T, Singh A K. High-pressure equation of state for Nb with a helium-pressure medium: powder X-ray diffraction experiments [J]. Phys Rev B, 2006, 73: 224119.
- [10] Koci L, Ma Y, Oganov A R, *et al.* Elasticity of the superconducting metals V, Nb, Ta, Mo, and W at high pressure [J]. Phys Rev B, 2008, 77: 214101.
- [11] Singh A K, Liermann H P. Strength and elasticity of niobium under high pressure [J]. J Appl Phys, 2011, 109: 113539.
- [12] Mao H K, Xu J, Bell P M. Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions [J]. J Geophys Res, 1986, 91: 4673.
- [13] Xiong L, Liu J, Bai L G, *et al.* Radial X-ray diffraction of tungsten tetraboride to 86 GPa under nonhydrostatic compression [J]. J Appl Phys, 2013, 113: 033507.
- [14] Hammersley A P, Svensson S O, Hanfland M, *et al.* Two-dimensional detector software: from real detector to idealised image or two-theta scan [J]. High Press Res, 1996, 14: 235.
- [15] Singh A K. The lattice strains in a specimen (cubic

- system) compressed nonhydrostatically in an opposed anvil device [J]. *J Appl Phys*, 1993, 73: 4278.
- [16] Singh A K, Balasingh C. The lattice strains in a specimen (hexagonal system) compressed nonhydrostatically in an opposed anvil high pressure setup [J]. *J Appl Phys*, 1994, 75: 4956.
- [18] Larson A C, Von Dreele R B. General structure analysis system (GSAS) [R]. Los Alamos; Los Alamos National Laboratory, 2004.
- [19] Birch F. Equation of state and thermodynamic parameters of NaCl to 300 kbar in the high-temperature domain [J]. *J Geophys Res*, 1978, 83: 1257.
- [20] Singh A K, Jain A, Liermann H P, *et al.* Strength of iron under pressure up to 55 GPa from X-ray diffraction line-width analysis [J]. *J Phys Chem Solids*, 2006, 67: 2197.

引用本文格式:

中文: 熊伦, 李斌, 刘景. 高压下铌的强度和状态方程研究[J]. *四川大学学报: 自然科学版*, 2018, 55: 1007.

英文: Xiong L, Li B, Liu J. Investigation of strength and equation of state in niobium at high pressure [J]. *J Sichuan Univ; Nat Sci Ed*, 2018, 55: 1007.