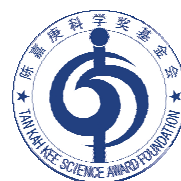


2018 年度陈嘉庚科学奖专辑



陈嘉庚科学奖——技术科学奖



获奖项目名称

比天然金刚石更硬的人工材料的合成

获奖项目介绍

田永君

1963 年 3 月出生于黑龙江。燕山大学材料科学与工程学院教授, 博士生导师。“长江学者”特聘教授、国家杰出青年科学基金获得者、国家“万人计划”百千万工程领军人才、德国洪堡学者。2017 年当选中国科学院院士。主要从事新型亚稳材料的设计与合成研究。

如何认识和逼近材料的性能上限是材料科学的重要科学问题。天然金刚石自 6000 多年前发现以来一直被认为是自然界中的最硬材料。寻找比天然金刚石更硬的人工材料一直是人类的梦想, 许多学者曾认为实现这个梦想是不可能的。田永君及其合作者对共价材料的硬化机制进行了系统研究, 建立了硬化的理论模型, 发现多晶共价材料在纳米尺度可持续硬化, 突破了材料硬化的传统认识, 为大幅度提高材料的硬度指明了全新的发展方向。在此基础上, 提出了在金刚石和立方氮化硼两种超硬材料中形成超细纳米孪晶组织来获得超高性能的新思路。通过洋葱结构碳和氮化硼前驱体在高温高压下的直接相变, 合成出超细纳米孪晶结构金刚石和立方氮化硼。纳米孪晶显微组织同时提高了两种材料的硬度、韧性和热稳定性。纳米孪晶金刚石的硬度和韧性高达天然金刚石的 2 倍, 极大推动了高性能超硬材料领域的研究。

纳米结构超硬块材研究进展

田永君

燕山大学亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室, 秦皇岛 066004

E-mail: fhcl@ysu.edu.cn

2018-03-28 收稿, 2018-04-20 修回, 2018-04-27 接受, 2018-05-18 网络版发表

国家自然科学基金(51332005, 51421091)资助

摘要 超硬材料作为基础性的工具材料, 在工业与科学研究领域发挥着重要的作用, 发展高性能超硬材料一直是科学界和产业界共同奋斗的目标. 我们从共价晶体硬度的微观模型出发, 系统研究了多晶共价材料的硬化机制, 揭示了两种主要的硬化效应, 分别为霍尔-佩奇效应和量子限域效应. 随着显微组织特征尺寸的减小, 多晶共价材料可持续硬化, 为大幅度提高材料的硬度指明了全新的发展方向. 在此基础上, 提出了在金刚石和立方氮化硼两种超硬材料中形成超细纳米孪晶组织来获得超高性能的新思路. 通过洋葱结构碳和氮化硼前驱体在高温高压下的马氏体相变, 合成出具有超细纳米孪晶结构的金刚石和立方氮化硼块材. 纳米孪晶结构同时提高了两种材料的硬度、断裂韧性和热稳定性. 纳米孪晶金刚石的硬度达到200 GPa, 为天然金刚石的2倍, 将合成出比天然金刚石更硬材料的梦想变成了现实. 纳米孪晶超硬材料的成功合成极大推动了高性能超硬材料研究, 有望带来机械加工工业和高压科学等领域的技术变革.

关键词 超硬材料, 纳米结构化, 纳米孪晶, 硬化机制, 断裂韧性, 热稳定性

超硬材料由于其高硬度、不可压缩性和耐磨性等特性, 被广泛应用于机械加工、石油开采、地质勘探等工业领域以及地球科学、高压科学等研究领域. 人类社会对超硬材料的需求随着经济发展和科技进步进一步增长, 预测超硬材料全球市场在2020年将达到230亿美元^[1]. 另一方面, 日趋严厉的环保要求也对超硬材料的发展提出了新要求, 例如适用于高速干式切削加工、无需使用冷却液的超硬材料. 作为最重要的两种超硬材料, 金刚石和立方氮化硼(cBN)在20世纪中叶相继实现了人工合成^[2,3], 极大地推动了超硬材料的研究及应用. 例如使用这两种超硬材料制造的各类刀具、磨具、钻头被广泛应用于工业领域; 在地球科学、高压物理和材料科学等研究领域, 金刚石对顶砧业已成为最常用的超高压发生装置, 发挥着至关重要的作用. 以金刚石为例, 现阶段, 工

业上使用的金刚石超过95%来自于人工合成. 然而, 这两种材料都存在着不足. 金刚石单晶虽然硬度高, 但断裂韧性不够高, 使用中经常发生解理而碎裂, 其热稳定性也不够理想, 当温度高于800℃时, 金刚石在空气中容易石墨化, 从而失去超硬特性^[4]; cBN具有较好的热稳定性, 但其硬度和断裂韧性明显偏低, 还不到金刚石的一半. 在使用人工合成金刚石和cBN粉体原料烧结制备块材时, 还存在另一个缺点: 由于强共价性的化学键, 金刚石和cBN粉体的烧结性非常差, 为获得致密的烧结块材, 通常需要添加金属钴做为结合剂来增强粉体原料的烧结性, 这样获得的聚晶金刚石(PCD)或聚晶cBN(PCBN)块材的力学性能都很难超过相应的单晶材料. 因此, 寻找提高超硬材料综合性能(硬度、断裂韧性、热稳定性)的有效手段成为产业界和科学界共同的奋斗目标. 此外,

引用格式: 田永君. 纳米结构超硬块材研究进展. 科学通报, 2018, 63: 1321–1331

Tian Y J. Nanostructured superhard materials (in Chinese). Chin Sci Bull, 2018, 63: 1321–1331, doi: 10.1360/N972018-00300

天然金刚石一直作为自然界中最硬的材料被人们所熟知,但是它的硬度具有各向异性.根据晶体学取向不同,天然金刚石的硬度分布在60~120 GPa^[5].合成出硬度超过天然金刚石单晶的人工材料也一直是超硬材料研究追求的梦想^[6].

超硬材料研究在过去的十多年间取得了突破性的进展.理论上,人们对决定共价晶体硬度的关键因素的理解更加深入,成功建立了共价晶体硬度微观模型^[7~9],在共价晶体硬度与微观可计算参量之间建立起定量的关联,为理论设计新型超硬晶体提供了可靠的硬度预测手段.实验中,通过进一步细化材料的显微组织,显著提高了金刚石和cBN材料的硬度^[10~16].图1给出的人工合成金刚石和cBN硬度历史发展年表清晰地表明,纳米结构化是制备高性能多晶超硬材料的有效途径.尤为重要的是,纳米孪晶结构金刚石和cBN的硬度、断裂韧性和热稳定性得到同时提高^[15,16].纳米孪晶金刚石块材的硬度已经超过了天然金刚石,将合成出比天然金刚石更硬的人工材料的梦想变为现实.

本文重点介绍近期本课题组在纳米结构超硬块材研究中取得的重要进展.首先讨论多晶共价材料

中的硬化效应,阐明了共价材料硬度可以随显微组织特征尺寸减小而持续提高的基本原理,建立了多晶共价材料硬度模型.接下来介绍纳米孪晶极硬材料的设计、合成和硬度测量原理,简要分析了纳米孪晶cBN和金刚石块材的韧化、稳定化、孪晶细化机制,澄清了关于比天然金刚石更硬材料的硬度能否被可靠测量这一长期争论的问题.最后,我们展望了纳米孪晶极硬材料的后续研究及可能应用.感兴趣的读者还可以参阅其他关于超硬材料研究更全面的综述文章^[17~22].

1 纳米结构超硬块材的硬化机制

硬度作为一个宏观力学性能参量,是衡量材料对发生永久塑性变形的综合阻抗.揭示决定材料硬度的关键因素是超硬材料研究的重要目标.早期的硬度(宏观)模型尝试在材料的硬度与弹性性质(例如体弹模量或剪切模量等)之间建立联系^[23~25].然而硬度衡量着材料对塑性变形的响应,弹性模量等则反映着材料对弹性变形的响应,两者之间并没有直接联系.因此,这些宏观模型只能粗略地评估相关材料的硬度,对硬度的物理本质缺乏理解.我们知道,材

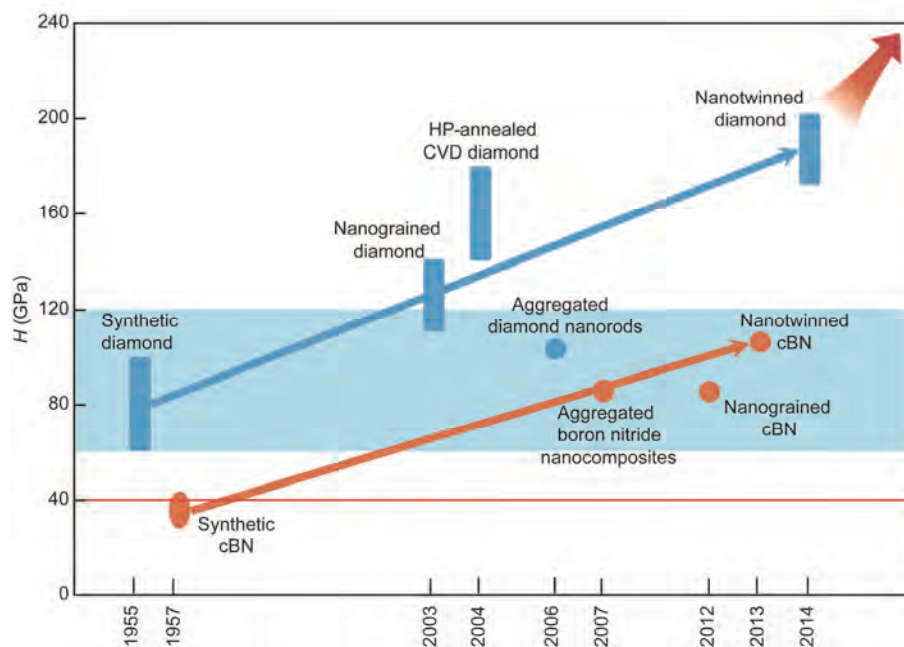


图1 合成金刚石和cBN材料硬度历史年表. 红线表示超硬材料的阈值(40 GPa), 青色阴影区表示天然金刚石单晶的硬度范围(60~120 GPa)
Figure 1 Historical timeline of the hardness enhancement of diamond and cBN materials. The red line shows the threshold of superhardness (40 GPa), and the cyan shadowed area shows the hardness range of natural diamond single crystal (60~120 GPa)

料的塑性变形起源于材料内部的位错移动. 对于共价材料而言, 位错移动又与化学键的断裂密切相关. 从联系共价材料硬度和晶体结构的化学键出发, 我们在宏观塑性变形与微观化学键断裂及伴随的电子跃迁之间建立起直接的联系, 构建了共价晶体硬度的微观模型^[7]. 该模型物理图像简单明确: 在压痕硬度测量过程中, 随着压头的压入, 压头顶端附近被测材料中的化学键发生断裂, 位错开动进而导致晶体发生塑性变形. 我们由此提出了一个非常重要的基本假设, 认为微观上共价单晶的硬度可以诠释为单位面积上每个化学键对压头的阻抗之和^[7]. 对于共价晶体, 1个化学键发生断裂意味着2个成键电子从价带跃迁到导带. 这一过程需要的能量正比于平均共价带隙 E_g , 可用于评估化学键对压头产生的阻抗. 化学键密度越高、带隙越大, 共价晶体的硬度就越高. 纯共价单晶的维氏硬度 H_v (GPa)可以表示为

$$H_v = AN_a E_g, \quad (1)$$

式中, A 为比例系数, N_a 为单位面积内的共价键数目, 具体数值及计算方法可参见文献^[7]; $E_g=39.74 d^{-2.5}$ 为平均共价带隙^[26]. 对于极性共价单晶, 价电子偏向于阴离子分布, 化学键带有一定的离子性从而削弱了化学键强度. 这种化学键的部分离子性对材料的硬度产生弱化效应, 可以通过在式(1)中引入1个额外的因子 $e^{-\alpha f_i}$ 来修正, 其中 f_i 是极性共价键的菲利普斯离子性^[7]. 极性共价单晶的维氏硬度因此表示为

$$H_v = 350N_e^{2/3} d^{-2.5} e^{-1.19f_i}. \quad (2)$$

我们进一步考虑了其他类型的极性共价晶体, 例如过渡金属的碳化物、氮化物、硼化物等^[27,28], 其中的化学键还涉及到d轨道价电子并带有一定的金属性. s-p-d杂化的化学键具有更强的方向性及更高的轨道强度, 键强要高于s-p杂化的化学键^[29], 有利于提高材料硬度; 而化学键的金属性则严重影响晶体的硬度, 这一点与化学键离子性对晶体硬度的弱化效应类似^[30]. 计入以上两方面的综合效果, 这类极性共价晶体的硬度可以表示为

$$H_v = 1051N_e^{2/3} d^{-2.5} e^{-1.19f_i - 32.2f_m^{0.55}}, \quad (3)$$

其中, f_m 为衡量化学键金属性的因子^[30]. 该共价单晶硬度的微观模型可以推广至单胞内包含2个以上不同类型共价键的复杂晶体^[7,30]. 我们的微观模型显示共价晶体的硬度是一个带隙相关的性质, 并与晶体的3个微观参量直接联系, 分别是价电子密度、化学键键

长、化学键离子性(及金属性). 在我们提出的硬度微观诠释启发下, 更多的硬度微观模型被相继提出^[8,9,31]. 这些模型结合先进的晶体结构搜索方法^[32~37], 为理论设计新型超硬结构晶体提供了强有力的硬度预测工具, 使超硬材料设计从“定性化”阶段进入到“量化”阶段.

长期以来, 材料科学研究中一直存在着一个难题, 那就是硬度作为一个工程上非常重要的性能参量却难以基于量子力学进行直接计算^[38]. 前述的硬度模型成功地将硬度与几种微观物理量联系, 根本性地解决了硬度定量预测这一难题, 并为寻找进一步提升材料硬度的可能途径扫清了障碍. 在超硬材料研究中, 合成出比天然金刚石更硬的人工材料一直是人们追求的目标. 可能的途径主要有2条, 一是寻找硬度超过天然金刚石的新型超硬结构晶体; 二是寻找合适的手段将现有超硬材料的硬度大幅度提高, 使其超过天然金刚石. 近期的理论研究表明金刚石在所有理论预测的碳结构中硬度是最高的, 想要发现比金刚石更硬的单晶材料基本上不可能^[39]. 多晶共价材料因此成为超硬材料研究的焦点. 下面我们将分析多晶共价材料的硬化机制.

传统的多晶材料硬化图像表明, 材料的硬度随显微组织特征尺寸的减小而增大. 材料中的晶界能够有效阻碍位错的移动, 从而增加材料的变形难度, 提高材料的硬度, 这就是著名的霍尔-佩奇效应^[40,41]. 晶界对硬度的贡献通常表示为 $H_{HP} = K_{HP} D^{-1/2}$, 其中, K_{HP} 是与具体材料相关的常数, D 是平均晶粒大小. 我们的硬度微观模型表明, 共价晶体的硬度是一个与带隙相关的性质(正比于共价带隙). 随着多晶共价材料晶粒逐渐变小进入到纳米量级, 材料的平均带隙明显增大而产生额外的硬化, 这就是量子限域效应^[42]. 它是共价材料独有的硬化效应, 可以表示为 $H_{qc} = K_{qc} D^{-1}$, K_{qc} 是一个与材料相关的常数. 同时考虑霍尔-佩奇效应和量子限域效应产生的硬化, 多晶共价材料的硬度可以表示为

$$H_v = H_0 + H_{HP} + H_{qc} = H_0 + K_{HP} D^{-1/2} + K_{qc} D^{-1}. \quad (4)$$

其中, H_0 是共价单晶的本征硬度. 多晶共价材料的硬度既与位错相关, 又与带隙相关. 多晶金属材料存在一个硬化尺寸下限(d_c), 10~15 nm. 当特征尺寸 $<d_c$ 时, 晶界滑移等协同效应就开始起主导作用, 金属开始软化, 通常被称为反霍尔-佩奇效应^[43]. 而对于多晶共价材料, 即便晶界滑移的发生导致霍尔-佩奇效应

可能失去效用,其特有的量子限域效应仍确保了多晶共价材料可以突破对于金属材料普遍存在的硬化尺寸下限而持续硬化.显微组织特征尺寸越小,多晶共价材料硬度越高.事实上,我们最新的研究表明霍尔-佩奇效应对多晶共价材料一直有效,这一点与金属的情况完全不同.

2 纳米结构化超硬块材

多晶共价材料的硬度模型表明,纳米结构化是提高共价材料硬度的有效途径,并在纳米晶金刚石和cBN块材的实验中得到证实^[10,11,13,14,44].这些材料不仅具有很高的硬度,而且其他性能,例如热稳定性^[13]、刚度^[45]、耐磨性和断裂韧性^[12,46]等也得到了明显提高.此外,由于块材内部的晶粒随机取向,材料的硬度呈现良好的各向同性,而不是像单晶那样表现出明显的各向异性及解理特性.这些优点无论对工业还是科学应用都是十分有利的,展示了纳米结构化对提升超硬材料性能的积极作用^[47,48].值得注意的是,这些纳米晶超硬块材的晶粒尺寸一般高于10 nm.可以设想,如果可以进一步减小晶粒尺寸,材料的硬度有望持续提高.实验上通过降低合成温度的确可以减小纳米晶的晶粒尺寸^[13,49],但样品的硬度却不升反降.与金属不同,这里的软化现象并不是来自反霍尔-佩奇效应,而是由于低合成温度降低了晶界强度,导致材料容易发生沿晶断裂,从而硬度下降^[49].

纳米晶和纳米孪晶是两种典型的显微组织结构.共格的孪晶界具有与大角晶界相似的硬化效应^[50,51].从能量角度考虑,大角晶界的过剩能高,在合成温度下纳米晶的生长驱动力大,保证晶界烧结良好的同时保持更小的晶粒尺寸在技术上很难实现.孪晶界的过剩能比大角晶界低1个数量级以上^[50],孪晶生长驱动力小,易于保持细小的孪晶厚度.将超硬材料显微组织孪晶化是获得稳定的超细纳米结构、合成比金刚石更硬人工材料的现实途径.实验上,可以通过合适的前驱体在高温高压条件下的马氏体相变来实现超细纳米孪晶结构.前驱体的选择非常关键,需要满足以下2个条件:(1)相变成核时相邻晶核存在大的取向差,避免相邻晶核融合生长,从而实现孪晶结构;(2)高的相变成核率,从而获得超细孪晶.

在实验中,我们使用了具有高密度层错的洋葱结构前驱体,相继合成了超细纳米孪晶cBN和金刚

石块材^[15,16].透射电子显微镜分析表明,块材中纳米晶粒的内部形成了高密度的片状{111}孪晶亚结构.纳米孪晶cBN的平均孪晶厚度只有3.8 nm,硬度和断裂韧性得到成倍提高:硬度可达100 GPa,是cBN单晶的2~3倍,断裂韧性超过了12 MPa m^{1/2},是单晶的4倍,从根本上克服了传统cBN单晶材料的缺点,抗氧化温度也提高了191℃.纳米孪晶金刚石块材的平均孪晶厚度低至5 nm,其综合性能达到了前所未有的新水平:硬度达到200 GPa,为天然金刚石的2倍,实现了合成出比天然金刚石更硬的人工材料的人类梦想,断裂韧性达到10~15 MPa m^{1/2},与商用硬质合金相当,抗氧化温度比天然金刚石高出200℃以上.纳米孪晶金刚石的研究结果被后续实验进一步证实^[52,53].

图2总结了一些代表性的纳米结构cBN和金刚石块材的维氏硬度随显微组织特征尺寸(晶粒大小 D 或孪晶厚度 λ)的变化关系,曲线显示了由式(3)计算的硬度.对于多晶cBN, H_0 , K_{HP} 和 K_{qc} 分别为39 GPa, 126 GPa nm^{1/2}和130.7 GPa nm;对于多晶金刚石, H_0 , K_{HP} 和 K_{qc} 分别为90 GPa, 164 GPa nm^{1/2}和189.7 GPa nm^[20].实验数据与计算结果很好地吻合,表明纳米结构cBN和金刚石块材在小纳米尺度上仍然可以随着 D 或 λ 的减小而持续硬化.这一点与金属截然不同^[50,54].具体地说,纳米孪晶cBN和金刚石没有表现出软

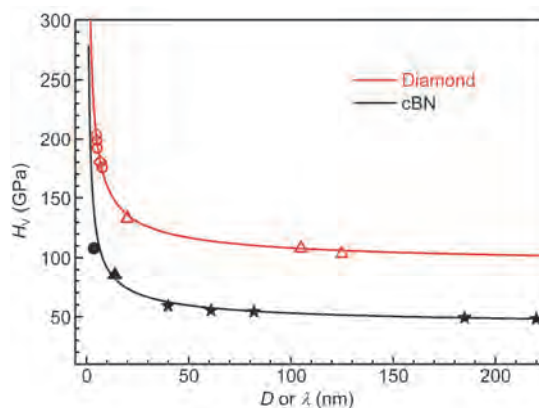


图2 纳米结构cBN和金刚石块材的维氏硬度随平均晶粒尺寸(D)或孪晶厚度(λ)变化关系.红色三角、圆圈、菱形,黑色星形、三角、圆形表示的数据分别来自文献[10], [16], [53], [13], [14], [15]. 曲线来自式(3)的计算值

Figure 2 Vickers hardness as a function of average grain size (D) or twin thickness (λ) for nanostructured cBN and diamond bulk materials. The red triangles, circles, diamonds, and black stars, triangles, circles are data points taken from Ref. [10], [16], [53], [13], [14], [15], respectively. The curves correspond to hardness estimated from Eq. (3)

化^[15,16,53]. 这些样品的晶粒大小与洋葱结构前驱体颗粒尺寸密切相关, 一般都在20 nm以上, 晶粒内部则形成了高密度的孪晶亚结构, 平均孪晶厚度远低于10 nm. 这种多尺度的显微结构有效抑制了晶界滑移等软化效应, 显著提高了材料的硬度. 采用我们的共价多晶材料硬度模型可以估算出纳米孪晶cBN和金刚石的终极硬度值(H_{UA}), 对应于最小孪晶厚度 $\lambda_{min} = 3d_{111}$, 其中 d_{111} 为{111}晶面间距. 使用式(3)计算的纳米孪晶cBN的 H_{UA} 可达407 GPa, 纳米孪晶金刚石的 H_{UA} 可达605 GPa. 纳米孪晶cBN和金刚石的硬度仍有广阔的提升空间.

通常材料的硬度与断裂韧性存在着倒置关系: 材料越硬, 断裂韧性就越低, 例如图3所示的单晶金刚石. 纳米孪晶结构很好地解决了超硬材料中普遍存在的硬度与韧性倒置的难题, 在硬化的同时提高了材料的韧性(图3). 这种协同增硬增韧效应与样品中的纳米孪晶结构密切相关. 由于霍尔-佩奇效应和量子限域效应, 超细纳米孪晶使材料显著硬化. 与此同时, 位错沿着密集分布的共格孪晶界滑移, 可以有效地降低应力集中, 抑制裂纹的产生及伸展, 从而提高材料的塑性变形能力^[55,56]. 高密度孪晶亚结构的存在有利于大幅度提高本征脆性材料的断裂韧性, 这一特征与传统的大角晶界不同. 从图3可以看到, 我们可以选择不同的途径获得硬度韧性更佳的超硬材料: 维持与商用硬质合金相当的断裂韧性的同时去逼近材料的终极硬度; 维持较高硬度的同时大幅度提高材料的断裂韧性; 或者更理想的情况是将材料的硬度和断裂韧性同时提高. 实验上可以通过选择合适的前驱体、优化相变的温度和压力条件、形成(自生)复合材料等手段来调控材料的显微结构, 从而进一步调控材料的硬度和韧性. 这也是未来超硬材料研究的一个重要方向.

与cBN和金刚石单晶相比, 纳米孪晶cBN和金刚石块材的抗氧化温度也明显提高. 下面我们以金刚石为例, 讨论纳米结构化对提高材料热稳定性的功效. 块体碳材料的温度-压力平衡相图(图4(a))显示, 常温常压下层状六方结构的石墨是稳定相, 立方结构的金刚石则为亚稳相^[57]. 考虑尺寸效应, 随着显微组织特征尺寸(平均晶粒大小或平均孪晶厚度)下降至几个纳米, 纳米晶或纳米孪晶由于表面张力的作用, 会向内部施加明显的内压力, 导致金刚石和石墨的相对稳定性将发生反转^[20,58], 常温常压下金刚

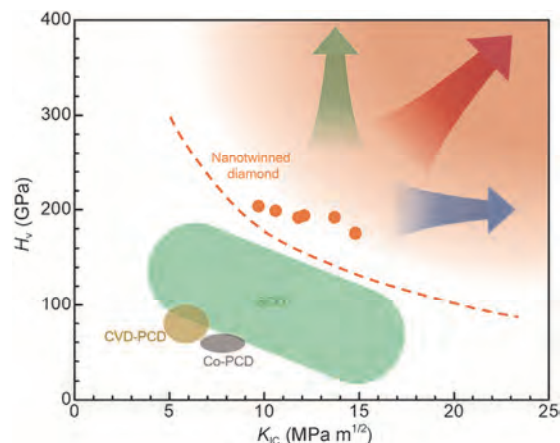


图3 金刚石的硬度与断裂韧性关系图. 橘色虚线表示传统的硬度与断裂韧性的倒置关系

Figure 3 Plot of H_V against K_{IC} for nt-diamond in comparison with available data from other forms of diamond. The orange dash line emphasizes the trade-off between hardness and fracture toughness

石变成了稳定相, 而石墨则变为亚稳相, 如图4(b)所示. 类似的结构稳定性反转同样发生于氮化硼材料^[59,60]. 纳米孪晶超硬材料热稳定性的提高正是来源于此.

由以上分析可知, 纳米孪晶超硬材料的综合特性取决于材料的平均孪晶厚度. 孪晶的形成机制主要有相变孪晶和形变孪晶两种. 实验上, 我们可以选用更小粒径的洋葱结构前驱体, 通过高温高压下马氏体相变获得更细的孪晶(相变孪晶)组织, 进一步提高材料的综合性能. 此外, 材料在塑性变形过程中, 位错的移动也可能产生孪晶, 这就是形变孪晶. 我们前期观察了不同压力条件下合成的纳米孪晶金刚石样品的显微组织结构^[61], 发现在20 GPa压力条件下合成的样品具有最小的平均孪晶厚度及最高的硬度. 显微结构表征显示, 在20 GPa及以下的合成压力, 相变孪晶内部会形成形变孪晶, 降低孪晶平均厚度; 在25 GPa的合成压力下, 则只有相变孪晶存在. 金刚石的主要滑移系为{111}<110>型, 根据位错沿{111}面移动的位置位于双原子层内部还是介于相邻双原子层之间, 可以将位错划分为滑移系(glide-set)位错及拖拉系(shuffle-set)位错. 滑移系位错可分解为Schockley部分位错并诱发层错, 进而形成形变孪晶; 拖拉系位错为不可分解的全位错, 不会造成形变孪晶. 实验及理论证据表明, 在低于20 GPa的合成压力下, 滑移系位错起主导作用, 会在相变孪晶中形成形变孪晶, 进一步细化孪晶, 而在25 GPa的合成压力

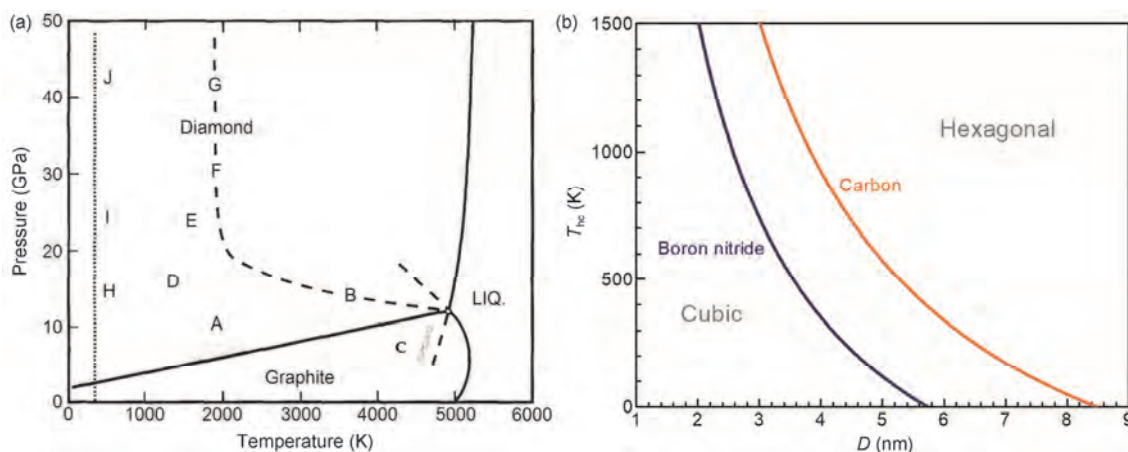


图4 碳材料的稳定相与温度、压力、显微组织特征尺寸的关系。(a) 块体碳材料的P-T相图^[57]。(b) 零压下碳/氮化硼六方-立方相变温度与纳米相尺度的关系, 橘色和蓝色曲线下的区域分别对应着金刚石和cBN的稳定区域^[20]

Figure 4 Stable carbon phase as a function of temperature, pressure and microstructure characteristic size. (a) The pressure-temperature phase diagrams for bulk carbon^[57]. (b) Hexagonal-cubic phase transition temperature as a function of nanocrystal size for nanophase carbon and boron nitride at zero pressure. The areas below the orange and the blue curves indicate the stabilized regions of diamond and cBN, respectively^[20]

下, 拖拉系位错主导, 不会形成形变孪晶. 这一发现解释了纳米孪晶厚度以及样品硬度随合成压力的变化规律, 为利用形变孪晶进一步细化纳米孪晶组织提供了理论依据.

3 压痕硬度测试原理

在寻找比天然金刚石更硬的人工材料研究过程中, 超高硬度能否被可靠测量这一问题一直备受关注. 传统的观念认为比金刚石更硬材料的硬度无法测量甚至没有意义^[62,63]. 这种观念基于直觉上的设想: 为了可靠地测量一个材料的硬度, 压头的硬度一定要大于被测样品的硬度. 我们把这个传统的硬度测量可靠性判据称为硬度比较判据. 下面, 我们仔细分析压痕硬度的测试原理, 以期澄清长期以来关于这一问题的疑惑及相关的错误认识. 在压痕硬度测量实验中, 材料的压痕硬度被定义为压头施加的载荷除以被测样品表面留下的永久性压痕的接触面积 (维氏硬度, H_V) 或投影面积 (努氏硬度, H_K)^[64]. 它是一个清晰定义的工程参量, 只要能在被测样品表面留下永久性的塑性压痕, 并且金刚石压头未发生可见的塑性变形, 所测材料的压痕硬度就是可靠的. 如图5所示, 维氏硬度可以通过公式 $H_V(\text{GPa}) = 1854.4L/\bar{d}^2$ 计算得出, 其中 L 为施加的载荷 (牛顿), $\bar{d}$ 为压痕两条对角线的平均长度 (μm). 压痕硬度如何能被可靠测量这一问题就归结为在什么条件下样品表面能够形成永久性的塑性压痕^[65].

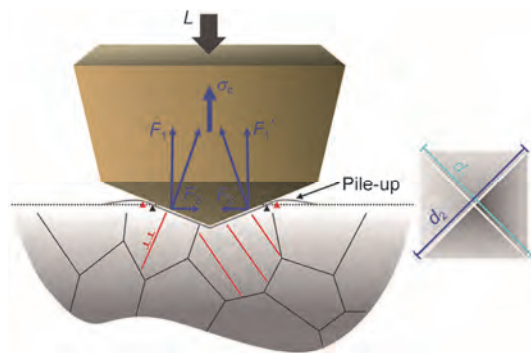


图5 维氏压头的压入过程. 红线代表着多晶材料中的滑移系, 位错用 $\perp$ 表示. d_1 和 d_2 为压痕的对角线长度. 虚线表示被测样品表面的基准面位置^[65]

Figure 5 Indentation process with a Vickers indenter. Red lines schematically represent the slip systems in the polycrystals with dislocations indicated by $\perp$. d_1 and d_2 show the diagonals of the formed indentation. The dashed line emphasizes the basal plane of the sample surface^[65]

在压痕硬度测量过程中, 金刚石压头严格垂直地压入被测样品的表面. 压头的受力情况参见图5. 由于压头的高对称性, 平行于样品表面的分力 (F_2 和 F_2') 相互抵消, 压头因此只承受了垂直方向的压应力 (F_1 和 F_1') 而处于压应力场中. 在理想的状况下, 水平方向的分力两两抵消, 不会造成金刚石压头塑性变形或断裂, 只有当垂直方向的压应力超过了金刚石的压缩强度, 金刚石压头才会断裂, 导致硬度测量失去意义. 另一方面, 被测样品表面形成的压痕是样品塑性变形后留下的永久性痕迹, 而材料的塑性变形起源于位错运动. 在金刚石压头压入过程中, 当样品

经受的应力超过样品的剪切强度, 位错就开始沿滑移面运动、增殖并导致塑性变形而形成压痕. 压头与样品的受力分析(图5)明确给出了被测样品表面形成压痕的条件: 金刚石压头的压缩强度大于样品的剪切强度. 这也就是压痕硬度能被可靠测量的判据, 我们称之为强度比较判据. 传统的硬度比较判据并没有切实的物理基础. 这里我们做一下比较: 金刚石的理想压缩强度在最弱的<100>方向为220 GPa, 而在<110>和<111>方向约为470 GPa^[66]; 而金刚石作为自然界中已知的剪切强度最高的材料, 其理想剪切强度只有93 GPa^[67], 远低于金刚石的压缩强度. 理论研究表明, 纳米孪晶结构不会影响材料的剪切强度^[68,69]. 因此, 用金刚石作为压头, 压痕的形成条件是自然满足的. 金刚石压头可以测量出比天然金刚石更硬材料的硬度, 包括纳米孪晶金刚石. 值得强调的是, 硬度测量过程中必须要避免压头的尺寸效应^[70]. 在小载荷情况下, 压头顶端刚刚压入样品, 会在附近的样品区域产生很高的应变梯度, 从而导致硬度测量值虚高. 随着载荷的增加, 硬度会趋于一个固定值称为渐近线硬度. 在鉴别是否为超硬材料($H_V > 40$ GPa)、比较不同材料的硬度高低时, 必须使用材料的渐近线硬度, 这样得出的结论才是可靠的.

4 总结与展望

高性能超硬材料是一个竞争激烈和技术封锁严重的研究领域. 纳米孪晶超硬材料的成功合成是超硬材料研究的重大突破, 有力地促进了超硬材料的发展, 为发展新一代综合性能优异的超硬材料提供了一条崭新的途径. 未来的研究将集中在以下几个方面: 深入研究纳米孪晶超硬材料组织和性能的调控原理, 阐明纳米孪晶结构的形成以及硬化、韧化和稳定化的物理机制, 发展高性能纳米孪晶超硬材料及其复合材料的有效制备技术, 进一步提高材料的硬度、韧性和热稳定性等性能指标; 探索高性能纳米孪晶超硬材料规模化合成的途径, 制备出满足工业应用及科学研究需求的厘米尺寸块材, 进一步明确该类超高硬度材料的高效去除机理并建立行之有效的精密成形方法, 发展纳米孪晶结构超硬材料的工具化技术和工艺; 探索新型纳米结构超硬材料, 通过纳米结构化方法发展非金刚石和cBN基新型纳米结构超硬材料, 丰富超硬材料家族的材料体系.

纳米孪晶超硬材料的出现有望带来机械加工业

的技术变革. 一代材料, 一代工具, 一代技术. 纳米孪晶超硬材料的超高硬度, 使硬质合金和金刚石聚晶等材料的切削加工成为可能, 实现以切代磨的技术飞跃. 纳米孪晶超硬材料超细的显微组织结构特别适合超精密切削加工. 我们对纳米孪晶超硬材料的工具性能进行了初步的研究, 采用纳米孪晶cBN块材制作了微刀具车削淬硬钢, 表面粗糙度低于7 nm, 实现了镜面切削加工^[71]. 这一前瞻性研究展现了纳米孪晶超硬刀具的优越性, 采用这类刀具不仅有望实现红外光学元件的超精密切削加工, 尤其有望实现磨削加工难以完成的非球面工件的超精密切削加工.

纳米孪晶超硬材料还有望为地球科学、高压科学等研究领域带来突破性的技术变革. 我们采用聚焦离子束加工出纳米孪晶金刚石纳米柱(直径约200 nm), 并研究了该纳米柱的单轴压缩行为^[22]. 在270 GPa的压缩应力下未见明显变化, 而金刚石压头则被纳米孪晶金刚石纳米柱压出1个深坑后解理断裂. 这一结果明显优于金刚石单晶^[72]. <100>和<111>取向的金刚石单晶纳米柱分别在120和240 GPa时发生断裂, 显示出明显的各向异性. 此外, 当压力超过120 GPa时, 金刚石单晶纳米柱与金刚石压头接触部位发生非晶化过程, 形成非晶层; 纳米孪晶金刚石纳米柱在单轴压缩实验前后未发生明显变化, 显示了优异

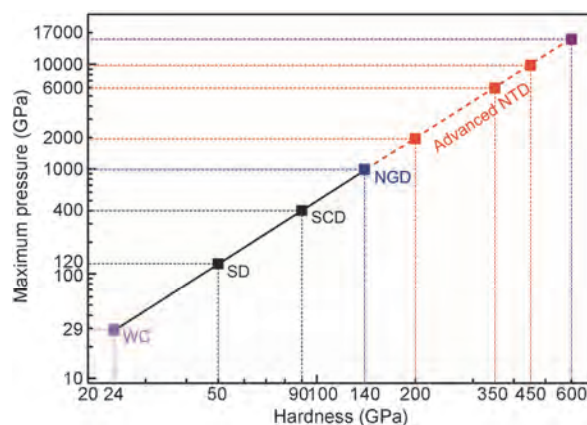


图6 对顶砧腔体可实现的极限压力与对顶砧材料硬度之间的关系. 线性关系预示着使用纳米孪晶金刚石为压砧有望实现超过1 TPa的压力. WC: 碳化钨, SD: 烧结金刚石, SCD: 单晶金刚石, NGD: 纳米晶金刚石, NTD: 纳米孪晶金刚石

Figure 6 The general plot of the maximum attainable pressure by using different materials vs hardness. The linear relationship indicates that generation of pressure higher than 1 TPa is possible by using nanotwinned diamond anvils. WC: tungsten carbide, SD: sintered diamond, SCD: single crystal diamond, NGD: nanograined diamond, NTD: nanotwinned diamond

的稳定性. 纳米孪晶金刚石的单轴压缩实验结果表明其非常适合制作金刚石对顶砧. 现阶段, 用天然金刚石单晶做成的金刚石一级对顶砧理论上可以达到的最高静压力为400 GPa^[73], 被广泛用于地球科学和高压物理研究中. 图6给出了对顶砧腔体可实现的极

限压力与对顶砧材料硬度之间的关系示意图^[74]. 使用硬度超高的纳米孪晶金刚石为压砧, 完全可能实现1 TPa以上的静高压, 这为揭开像金属氢这样的科学之谜^[75,76]提供了可能, 也将极大地拓宽人类探索新材料、新现象、新效应的实验压力范围.

参考文献

- 1 Global Industry Analysts, Inc. Superhard materials: A global strategic business report. 2014
- 2 Bundy F P, Hall H T, Strong H M, et al. Man-made diamonds. *Nature*, 1955, 176: 51–55
- 3 Wentorf R H. Cubic form of boron nitride. *J Chem Phys*, 1957, 26: 956
- 4 Westraadt J E, Sigalas I, Neethling J H. Characterisation of thermally degraded polycrystalline diamond. *Int J Refract Met Hard Mater*, 2015, 48: 286–292
- 5 Brookes C A, Brookes E J. Diamond in perspective: A review of mechanical properties of natural diamond. *Diamond Relat Mater*, 1991, 1: 13–17
- 6 Brazhkin V V, Lyapin A G, Hemley R J. Harder than diamond: Dreams and reality. *Philos Mag A*, 2002, 82: 231–253
- 7 Gao F M, He J L, Wu E D, et al. Hardness of covalent crystals. *Phys Rev Lett*, 2003, 91: 015502
- 8 Simunek A, Vackar J. Hardness of covalent and ionic crystals: First-principle calculations. *Phys Rev Lett*, 2006, 96: 085501
- 9 Li K Y, Wang X T, Zhang F F, et al. Electronegativity identification of novel superhard materials. *Phys Rev Lett*, 2008, 100: 235504
- 10 Irifune T, Kurio A, Sakamoto S, et al. Materials-ultrahard polycrystalline diamond from graphite. *Nature*, 2003, 421: 599–600
- 11 Dubrovinskaia N, Dubrovinsky L, Crichton W, et al. Aggregated diamond nanorods, the densest and least compressible form of carbon. *Appl Phys Lett*, 2005, 87: 083106
- 12 Dubrovinskaia N, Dub S, Dubrovinsky L. Superior wear resistance of aggregated diamond nanorods. *Nano Lett*, 2006, 6: 824–826
- 13 Dubrovinskaia N, Solozhenko V L, Miyajima N, et al. Superhard nanocomposite of dense polymorphs of boron nitride: Noncarbon material has reached diamond hardness. *Appl Phys Lett*, 2007, 90: 101912
- 14 Solozhenko V L, Kurakevych O O, Le Godec Y. Creation of nanostructures by extreme conditions: High-pressure synthesis of ultrahard nanocrystalline cubic boron nitride. *Adv Mater*, 2012, 24: 1540–1544
- 15 Tian Y, Xu B, Yu D, et al. Ultrahard nanotwinned cubic boron nitride. *Nature*, 2013, 493: 385–388
- 16 Huang Q, Yu D, Xu B, et al. Nanotwinned diamond with unprecedented hardness and stability. *Nature*, 2014, 510: 250–253
- 17 Haines J, Leger J M, Bocquillon G. Synthesis and design of superhard materials. *Annu Rev Mater Res*, 2001, 31: 1–23
- 18 Veprek S. Recent search for new superhard materials: Go nano! *J Vac Sci Technol A*, 2013, 31: 050822
- 19 Tian Y, Xu B, Zhao Z. Microscopic theory of hardness and design of novel superhard crystals. *Int J Refract Met Hard Mater*, 2012, 33: 93–106
- 20 Zhao Z, Xu B, Tian Y. Recent advances in superhard materials. *Annu Rev Mater Res*, 2016, 46: 383–406
- 21 Yeung M T, Mohammadi R, Kaner R B. Ultraincompressible, superhard materials. *Annu Rev Mater Res*, 2016, 46: 465–485
- 22 Xu B, Tian Y J. High pressure synthesis of nanotwinned ultrahard materials. *Acta Phys Sin*, 2017, 66: 036201
- 23 Teter D M. Computational alchemy: The search for new superhard materials. *MRS Bull*, 1998, 23: 22–27
- 24 Liu A Y, Cohen M L. Prediction of new low compressibility solids. *Science*, 1989, 245: 841–842
- 25 Westbrook J H, Conrad H. The Science of Hardness Testing and its Research Applications. Metals Park: American Society for Metals, 1973
- 26 Phillips J C. Ionicity of the chemical bond in crystals. *Rev Mod Phys*, 1970, 42: 317–356
- 27 Sangiovanni D G, Hultman L, Chirita V. Supertoughening in B1 transition metal nitride alloys by increased valence electron concentration. *Acta Mater*, 2011, 59: 2121–2134
- 28 Ivanovskii A L. Mechanical and electronic properties of diborides of transition 3d–5d metals from first principles: Toward search of novel ultra-incompressible and superhard materials. *Prog Mater Sci*, 2012, 57: 184–228
- 29 Pauling L. The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals: An Introduction to Modern Structural Chemistry. Ithaca: Cornell University Press, 1960
- 30 Guo X, Li L, Liu Z, et al. Hardness of covalent compounds: Roles of metallic component and d valence electrons. *J Appl Phys*, 2008, 104: 023503
- 31 Li C, Li J C, Jiang Q. Revisiting the phillips ionicity of conductors and the quantitative determination of the hardness of carbides and nitrides of transition metals using the LDA+U technique. *Solid State Commun*, 2010, 150: 1818–1821

- 32 Glass C W, Oganov A R, Hansen N. USPEX—Evolutionary crystal structure prediction. *Comput Phys Commun*, 175: 713–720
- 33 Woodley S M, Catlow R. Crystal structure prediction from first principles. *Nat Mater*, 2008, 7: 937–946
- 34 Wang Y C, Lü J, Zhu L, et al. Crystal structure prediction via particle-swarm optimization. *Phy Rev B*, 2010, 82: 094116
- 35 Amsler M, Goedecker S. Crystal structure prediction using the minima hopping method. *J Chem Phys*, 2010, 133: 224104
- 36 Pickard C J, Needs R J. *Ab initio* random structure searching. *J Phys Condens Matter*, 2011, 23: 053201
- 37 Lonie D C, Zurek E. XTALOPT: An open-source evolutionary algorithm for crystal structure prediction. *Comput Phys Commun*, 2011, 182: 372–387
- 38 Ceder G. Computational materials science—predicting properties from scratch. *Science*, 1998, 280: 1099–1100
- 39 Zhang X, Wang Y, Lv J, et al. First-principles structural design of superhard materials. *J Chem Phys*, 2013, 138: 114101
- 40 Hall E O. The deformation and ageing of mild steel: III. Discussion of results. *Proc Phys Soc London B*, 1951, 64: 747–753
- 41 Petch N J. The cleavage strength of polycrystals. *J Iron Steel Inst*, 1953, 174: 25–28
- 42 Tse J S, Klug D D, Gao F M. Hardness of nanocrystalline diamonds. *Phy Rev B*, 2006, 73: 140102
- 43 Yip S. Nanocrystalline metals: Mapping plasticity. *Nat Mater*, 2004, 3: 11–12
- 44 Liu G D, Kou Z L, Yan X Z, et al. Submicron cubic boron nitride as hard as diamond. *Appl Phys Lett*, 2015, 106: 121901
- 45 Tanigaki K, Ogi H, Sumiya H, et al. Observation of higher stiffness in nanopolycrystal diamond than monocrystal diamond. *Nat Commun*, 2013, 4: 2343
- 46 Sumiya H, Harano K. Distinctive mechanical properties of nano-polycrystalline diamond synthesized by direct conversion sintering under hpht. *Diamond Relat Mater*, 2012, 24: 44–48
- 47 Sumiya H, Harano K, Irifune T. Ultrahard diamond indenter prepared from nanopolycrystalline diamond. *Rev Sci Instrum*, 2008, 79: 056102
- 48 Dubrovinsky L, Dubrovinskaia N, Prakapenka V B, et al. Implementation of micro-ball nanodiamond anvils for high-pressure studies above 6 mbar. *Nat Commun*, 2012, 3: 1163
- 49 Sumiya H, Irifune T. Hardness and deformation microstructures of nano-polycrystalline diamonds synthesized from various carbons under high pressure and high temperature. *J Mater Res*, 2007, 22: 2345–2351
- 50 Lu L, Chen X, Huang X, et al. Revealing the maximum strength in nanotwinned copper. *Science*, 2009, 323: 607–610
- 51 Lu L, Shen Y F, Chen X H, et al. Ultrahigh strength and high electrical conductivity in copper. *Science*, 2004, 304: 422–426
- 52 Tang H, Yuan X, Yu P, et al. Revealing the formation mechanism of ultrahard nanotwinned diamond from onion carbon. *Carbon*, 2018, 129: 159–167
- 53 Tao Q, Wei X, Lian M, et al. Nanotwinned diamond synthesized from multicore carbon onion. *Carbon*, 2017, 120: 405–410
- 54 Schjøtz J, Jacobsen K W. A maximum in the strength of nanocrystalline copper. *Science*, 2003, 301: 1357–1359
- 55 Lu K, Lu L, Suresh S. Strengthening materials by engineering coherent internal boundaries at the nanoscale. *Science*, 2009, 324: 349–352
- 56 Shan Z W, Lu L, Minor A M, et al. The effect of twin plane spacing on the deformation of copper containing a high density of growth twins. *JOM*, 2008, 60: 71–74
- 57 Bundy F P, Bassett W A, Weathers M S, et al. The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon; updated through 1994. *Carbon*, 1996, 34: 141–153
- 58 Yang C C, Li S. Size-dependent temperature-pressure phase diagram of carbon. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 1423–1426
- 59 Hu S L, Yang J L, Liu W, et al. Prediction of formation of cubic boron nitride by construction of temperature-pressure phase diagram at the nanoscale. *J Solid State Chem*, 2011, 184: 1598–1602
- 60 Solozhenko V L, Turkevich V Z, Holzapfel W B. Refined phase diagram of boron nitride. *J Phys Chem B*, 1999, 103: 2903–2905
- 61 Hu W T, Wen B, Huang Q, et al. Role of plastic deformation in tailoring ultrafine microstructure in nanotwinned diamond for enhanced hardness. *Sci China Mater*, 2017, 60: 178–185
- 62 Brazhkin V, Dubrovinskaia N, Nicol M, et al. What does “harder than diamond” mean? *Nat Mater*, 2004, 3: 576–577
- 63 Chaudhri M M, Lim Y Y. Harder than diamond? Just fiction. *Nat Mater*, 2005, 4: 4
- 64 Brookes C A, Shaw M P. Cumulative deformation of magnesium-oxide crystals by softer sliders. *Nature*, 1976, 263: 760–762
- 65 Xu B, Tian Y J. Ultrahardness: Measurement and enhancement. *J Phys Chem C*, 2015, 119: 5633–5638
- 66 Brookes E J, Comins J D, Daniel R D, et al. A study of plastic deformation profiles of impressions in diamond. *Diamond Relat Mater*, 2000, 9: 1115–1119
- 67 Roundy D, Cohen M. Ideal strength of diamond, Si, and Ge. *Phys Rev B*, 2001, 64: 212103
- 68 Li B, Sun H, Chen C. Large indentation strain-stiffening in nanotwinned cubic boron nitride. *Nat Commun*, 2014, 5: 4965
- 69 Li B, Sun H, Chen C. Extreme mechanics of probing the ultimate strength of nanotwinned diamond. *Phys Rev Lett*, 2016, 117:

- 70 Zhao Z, Xu B, Zhou X F, et al. Novel superhard carbon: C-centered orthorhombic C₈. *Phys Rev Lett*, 2011, 107: 215502
- 71 Chen J, Jin T, Tian Y. Development of an ultrahard nanotwinned cBN micro tool for cutting hardened steel. *Sci China Technol Sci*, 2016, 59: 876–881
- 72 Wheeler J M, Raghavan R, Wehrs J, et al. Approaching the limits of strength: Measuring the uniaxial compressive strength of diamond at small scales. *Nano Lett*, 2016, 16: 812–816
- 73 Li B, Ji C, Yang W, et al. Diamond anvil cell behavior up to 4 Mbar. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2018, 115: 1713–1717
- 74 Schubert G. *Treatise on Geophysics*. Amsterdam: Elsevier, 2007. 197–230
- 75 Ashcroft N W. Metallic hydrogen: A high-temperature superconductor? *Phys Rev Lett*, 1968, 21: 1748–1749
- 76 Dias R P, Silvera I F. Observation of the wigner-huntington transition to metallic hydrogen. *Science*, 2017, 355: 715–718

Summary for “纳米结构超硬块材研究进展”

Nanostructured superhard materials

Yongjun Tian

State Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China

E-mail: fhcl@ysu.edu.cn

Superhard materials play irreplaceable roles in the industry areas including mechanical processing, oil exploration, geological exploration, etc., as well as in the scientific fields such as earth science and high pressure science. Developing high-performance superhard materials with extraordinary hardness, fracture toughness, and thermal stability has been a long-lasting goal for both scientific and industrial communities. Natural diamond has been thought of the hardest material in nature since it was discovered in ancient India more than 6000 years ago. Ever since the successful synthesis of diamond in the laboratory in 1955, finding artificial materials with hardness exceeding that of the natural diamond has been a pursued dream of human beings. However, this is truly a challenge to materials science, and many researchers have argued that it is impossible to fulfill this dream. In 2003, we proposed a microscopic understanding of the indentation hardness as the combined resistance of chemical bonds in a material to indentation, and established a microscopic hardness model for covalent single crystals. This model reveals several key factors, such as short and strong chemical bonds, high valence electron density or high bond density, and strongly directional bonds, which are beneficial to enhance the hardness. On the base of the hardness model for covalent single crystals, we systematically investigated the hardening mechanisms in polycrystalline covalent materials, and established a hardness model for polycrystalline covalent materials. Two main hardening effects in polycrystalline covalent materials are identified, namely the Hall-Petch effect and the quantum confinement effect, both of which contribute increasingly to hardness with decreasing microstructural characteristic size. As a result, polycrystalline covalent materials can be continually hardened with the microstructural characteristic size down to the deep nanoscale, which is significantly different from the nanostructured metals and designates a brand-new direction to greatly enhance the hardness of covalent materials. Nanograining and nanotwinning are two popular strategies to minimize the microstructures. Twin boundaries possess excess energy typically one order of magnitude lower than that of grain boundaries. Nanotwinning thus provides a more effective mechanism to achieve smaller microstructural characteristic size compared with nanograining. We proposed a novel idea to significantly enhance the performance of diamond and cubic boron nitride (cBN) through forming ultrathin nanotwinned microstructures, and synthesized nanotwinned diamond and cBN bulks from onion-structured carbon and boron nitride precursors, respectively, via martensitic phase transformations under high pressure and high temperature. Nanotwinned diamond and cBN both shows greatly enhanced hardness, fracture toughness and thermal stability compared with the corresponding single crystals due to the formation of ultrathin nanotwins. The hardness of nanotwinned diamond reaches 200 GPa, twice as high as that of natural diamond and turning the dream of synthesizing a material harder than natural diamond into reality. In addition, there is no hardness anisotropy or cleavage features typical for single crystals due to the randomly oriented nanograins and nanotwins. The successful synthesis of nanotwinned ultrahard materials is a great promotion to the high-performance superhard materials research. With these advantages in performance, nanotwinned ultrahard materials can produce technological innovations in industry and high pressure science.

superhard materials, nanostructuring, nanotwin, hardening mechanism, fracture toughness, thermal stability

doi: 10.1360/N972018-00300