DOI: 10.11858/gywlxb.20230756

纳米钨在高压下的物理力学行为与尺寸效应研究

赵康林[1], 王齐明[1], 张友君[1], 蒋 刚[1], 彭 放[1], 李延春[2]

(1. 四川大学原子与分子物理研究所, 四川 成都 610065;
2. 中国科学院高能物理研究所, 北京 100049)

摘要: 探究尺寸效应对材料高压物性的影响规律有助于开发具有新颖或者改良特性的新材料。采用金刚石对顶砧结合同步辐射 X 射线衍射技术, 研究了平均晶粒尺寸分别为 30 和 65 nm 的多晶钨粉在高压下的静态压缩行为。通过分析每个压力点下 X 射线衍射图谱的峰位和半高宽等, 得到了纳米金属钨在高压下的晶胞体积、晶粒尺寸和微观应变等。通过拟合三阶 Birch-Murnaghan 方程, 得到了 30 和 65 nm 钨的体弹模量, 分别为 257(7) GPa 和 343(8) GPa。结合前人的研究结果发现, 当晶粒尺寸从微米降低至 10 nm, 钨的屈服强度逐渐增大, 10 nm 钨的屈服强度较微米晶样品的屈服强度提高了 3.5 倍; 体弹模量呈现先增大后减小的趋势, 30 nm 钨的体弹模量较 65 nm 钨减小了 25%。

关键词: 状态方程; 屈服强度; 体弹模量; 高压; 纳米晶体

中图分类号: O521.2 **文献标志码:** A

纳米晶材料不只是具有小晶粒尺寸的多晶体, 一旦其晶界厚度与晶粒尺寸可比拟, 将出现新奇的物理效应。在较大的晶粒尺寸范围内, 材料强度随着晶粒尺寸的变化符合霍尔-佩奇(Hall-Petch)关系[1], 晶粒细化是改善多晶体材料强度的有效手段。然而, 在纳米晶材料中出现了偏离甚至反霍尔-佩奇关系的现象[2−4]。Schiøtz 等[2] 通过分子动力学模拟研究发现, 由实验得到的霍尔-佩奇关系在晶粒尺寸小于 15 nm 左右时失效, Cu 的最高强度所对应的尺寸大约为 10～15 nm。采用金刚石对顶砧(diamond anvil cell, DAC), 结合径向 X 射线衍射(radial X-ray diffraction, RXRD)和透射电镜(transmission electron microscope, TEM)技术, Zhou 等[5] 研究发现, 纳米镍的屈服强度随着晶粒尺寸的减小而逐渐提高, 当晶粒尺寸小于 20 nm 时, 其强度较粗晶样品显著提升, 3 nm 镍样品的屈服强度是普通商用镍材料的 10 倍。他们还对金和钯做了类似的研究, 得到了同样的结论。Gu 等[6] 研究了 10 nm 银和 30 nm 金在 0～30 GPa 压力范围内的压缩性, 结果表明, 纳米颗粒比相应的块状材料具有更高的强度。超细晶纳米金属材料的尺寸效应导致其强化还是软化没有统一结论。弹性模量是材料重要的力学性能指标之一。研究材料的弹性模量, 尤其是纳米金属材料的弹性模量, 可为深入研究材料塑性的产生和韧性的提高提供有力的基础。因此, 探究尺寸效应对高压下材料屈服强度和弹性模量等力学行为的影响规律, 对于研发新型材料、挖掘现有材料的潜力以及揭示材料力学性质的本质具有重要意义。

金属钨(W)具有高熔点、高硬度、高密度和低热膨胀系数等一系列优良的性质, 是生产多种功能材料和结构材料的主要原料, 在航空、航天、军事和原子能等领域应用广泛。然而, 常规钨合金的一些性能缺陷限制了其应用范围, 如室温脆性、再结晶脆性等。近几十年的研究结果表明, 晶粒细化可以有

* **收稿日期:** 2023-10-17; **修回日期:** 2023-11-23

基金项目: 国家自然科学基金(12074273); 四川大学实验技术立项(SCU221022)

作者简介: 赵康林(1995—), 男, 硕士, 主要从事高温高压下材料的力、热、光、电、磁等性质与材料的微观结构和相变研究. E-mail: zhaokanglin@stu.scu.edu.cn

通信作者: 王齐明(1985—), 女, 博士, 助理研究员, 主要从事高压下纳米材料的结构和性质研究. E-mail: qmwang@scu.edu.cn

效降低钨合金制品的烧结温度和韧脆转变温度，提高钨合金的强度、硬度和耐磨性等机械性能。Yang 等[7]研究了尺寸效应（10 nm、50 nm、1～3 μm）对钨屈服强度的影响，结果表明，随着晶粒尺寸的减小，钨的屈服强度增大，10 nm 钨的屈服强度较微米晶钨的屈服强度提高了 2.5 倍。He 等[8]研究了尺寸为 4～6 μm 的钨在高压下的结构相变、体弹模量（B_0）、剪切模量（G）和差应力（τ），分别采用晶格应变理论和峰展宽分析了钨的屈服强度（σ_s），结果表明，2 种计算方法得到的屈服强度是一致的。Xiong 等[9]利用角度色散 RXRD 技术和晶格应变理论，研究了 4～6 μm 钨在高压下的状态方程、强度和纹理，结果表明，在单轴压缩下，钨从 35 GPa 左右开始产生塑性变形，对应的微观偏应力为 4.57 GPa。目前，尺寸效应对钨在高压下力学行为的影响研究仍处于初步探索阶段，需要更多的实验来总结规律和揭示本质。

本研究采用 DAC 结合同步辐射轴向 X 射线衍射（axial X-ray diffraction, AXRD）技术，测量平均粒径分别为 30 和 65 nm 的钨粉末样品在 0～30 GPa 压力范围内的原位 XRD 谱；通过分析衍射峰的宽度，获得钨样品的最大微观偏差应力以及不同粒径钨的屈服强度；结合 Yang 等[7]的工作，初步研究晶粒尺寸对钨屈服强度的影响规律；通过分析衍射峰的位置、拟合三阶 Birch-Murnaghan 状态方程[10]，获得不同粒径钨的体弹模量，结合 He 等[8]的研究结果，探讨尺寸效应对钨的体弹模量等物理力学性质的影响规律。

1　实验方法

实验中所用的 2 种纳米钨（体心立方结构，原子序数 74）晶粉的纯度均为 99.9%。对初始样品进行 XRD（Cu 靶，Kα 射线）测试，通过 Scherrer 公式[11]计算得到 2 种钨样品的晶粒尺寸分别为 29 和 65 nm；同时，使用扫描电子显微镜（scanning electron microscope, SEM）分析了初始样品的形态和尺寸分布，统计得到其平均晶粒尺寸（d）分别为 31 和 66 nm，与 Scherrer 公式的计算结果基本一致。将 2 种样品的晶粒尺寸分别记为 30 和 65 nm。其中，30 nm 钨样品的形态和尺寸分布分别见图 1(a) 和图 1(b)。

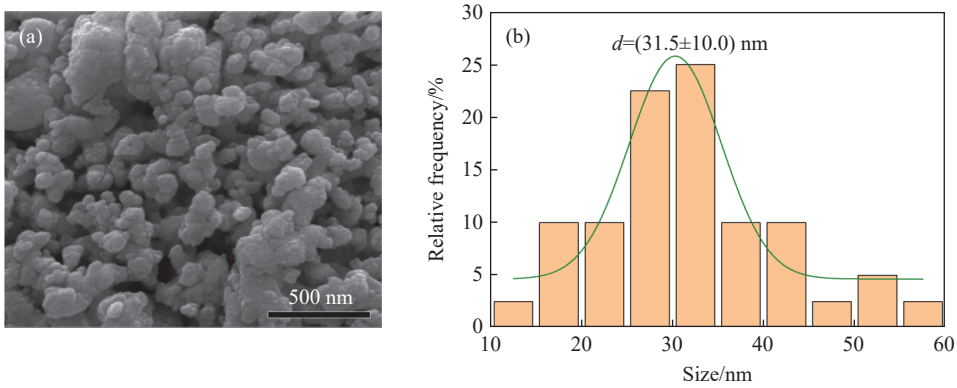


图 1　30 nm 钨样品的 SEM 图像 (a) 和尺寸分布 (b)

Fig. 1　SEM image (a) and size distribution (b) of 30 nm tungsten powder sample

采用对称型金刚石压砧产生高压，金刚石台面直径为 300 μm，封垫材料为 T301 不锈钢，样品腔的直径约为 100 μm。为通过线宽法分析微观差应力，本实验没有使用传压介质，并采用金（Au）的状态方程[12−13]进行标压。高压原位角散 XRD 实验在北京同步辐射光源的高压实验站（4W2）完成，其入射光斑的大小为 20 μm×30 μm，入射光波长为 0.6199 Å。衍射信号通过 MAR3450 11 面探测器收集，实验系统通过 CeO_2 标准样品标定，采谱时间为 300 s。所有实验数据均在室温下获得。使用 Fit2D 软件[14]将德拜衍射环图谱转换为强度-角度 XRD 谱，采用 Peakfit 软件[15−16]对 XRD 进行全谱拟合寻峰。通过分析衍射峰的衍射角和半高宽获得相应压力点下样品的晶粒尺寸和微应变。具体分析方法如下。

晶粒尺寸、微应变和衍射峰半高宽满足公式[17]

$$(2w_{hkl}\cos\theta_{hkl})^2=\left(\frac{\lambda}{d}\right)^2+\eta_{hkl}^2\sin^2\theta_{hkl} \tag{1}$$

式中：w_{hkl}、θ_{hkl}、η_{hkl} 分别为 (hkl) 晶面的衍射峰半高宽（full width at half maximum, FWHM）、布拉格衍射角、微应变。样品在高压下的衍射峰宽受仪器、晶粒尺寸和微应变的影响，其关系满足式 (1)。每个压力点下，(110)、(200) 晶面指数都可以拟合成一个线性函数，由 $(2w_{hkl}\cos\theta_{hkl})^2$ 和 $\sin^2\theta_{hkl}$ 线性函数的截距可以推导出该压力下样品的晶粒尺寸，由斜率可以推导出该压力下样品的微应变，微应变与杨氏模量的乘积为该压力下样品的微区偏应力。杨氏模量（E）与体弹模量（B_0）满足公式[18]

$$B_0 = \frac{E}{3(1-2\nu)} \tag{2}$$

式中：ν 为泊松比，常温下钨的泊松比为 0.284[19]。Katahara 等[20] 在 25 ℃、500 MPa 的温度压力条件下测量了钨单晶的弹性模量及其压力导数。利用这些数据，应用三阶欧拉有限应变方程得到了高压下的体弹模量 C_{ij}。通过式 (2)，可以得到高压下的平均杨氏模量，从而获得样品在每个压力点下的微区应力。通过应力-应变关系，可得到不同晶粒尺寸钨的屈服强度。

2　实验结果与讨论

常温下，30 和 65 nm 钨晶粉末的原位高压同步辐射 XRD 谱分别见图 2(a) 和图 2(b)。除了观察到钨的最强峰 (110) 衍射峰和次强峰 (200) 衍射峰外，还观察到压标金的 (111) 和 (200) 衍射峰。在非静水压下，随着压力的升高，钨晶粒之间及钨晶粒内部的相互挤压产生局部偏应力，微应变增加，峰宽逐渐展宽，峰强逐渐减弱，晶面间距逐渐减小，衍射峰的位置向高角度方向移动。

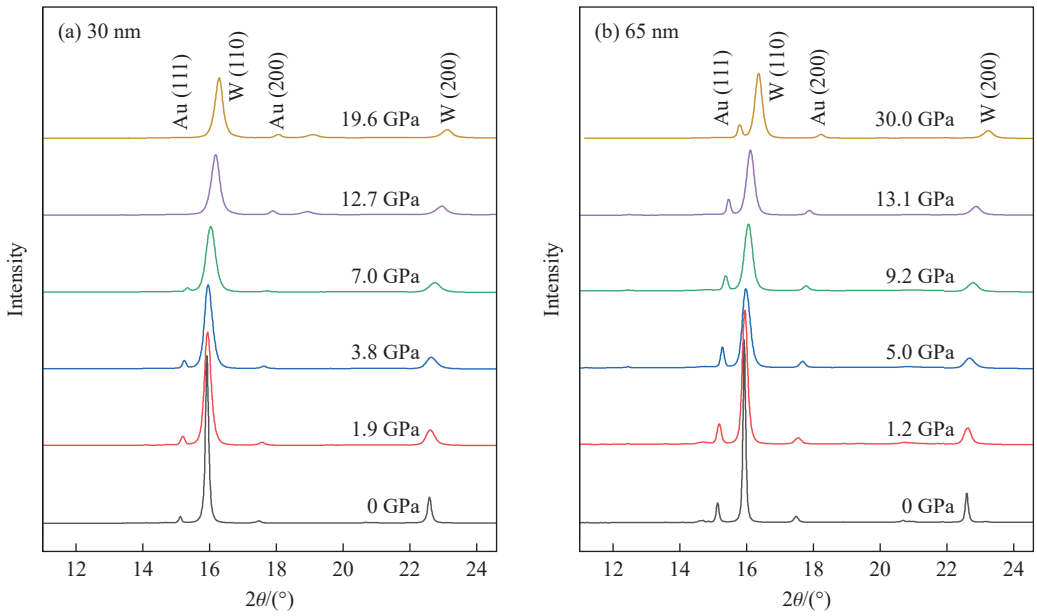


图 2　不同压力下 30 和 65 nm 钨的原位 XRD 谱

Fig. 2　*In situ* XRD patterns of 30 and 65 nm tungsten at different pressures

图 3 描述了 2 种尺寸纳米钨的 (110) 和 (200) 晶面间距随压力的变化。随着压力的升高，衍射峰蓝移，晶面间距减小，意味着随着压力的升高，原子间距缩短。在本实验条件（0～30 GPa）下，钨未发生结构相变，与前人的研究结果[7−8] 一致。30 和 65 nm 钨样品的 (110) 和 (200) 晶面的半高宽随压力的变化如图 4(a) 和图 4(b) 所示，结合式 (1) 可分析晶粒尺寸和微应变随压力的变化。

图 5 给出了 30 和 65 nm 钨样品在不同压力下的晶粒尺寸变化。在较低压力下，随着压力的升高，晶粒尺寸均减小；当压力提高至一定值时，晶粒尺寸无明显变化，最终都稳定至 7 nm 左右。这可能是由于晶粒细化与位错的产生及湮灭有密切关系[21]。在晶粒变形过程中，位错存在于小角晶界和亚晶界处，随着压力升高，位错数量不断增多，位错塞积使晶粒之间的夹角增大，致使小角晶界转变为大角晶界，晶粒得到细化，同时位错被晶界吸收而湮灭。继续加压时，位错继续增多，晶粒继续细化，当位错产

生与位错湮灭达到平衡时，位错密度达到饱和，从而晶粒细化达到饱和，晶粒尺寸不再随压力升高而减小，2 种晶粒尺寸最终稳定在 7 nm 左右。

结合 Yang 等[7] 的研究结果，绘制了 30 nm、65 nm 和 1～3 μm 钨的微区偏应力随压力变化曲线，如图 6 所示。当压力较低时，3 种晶粒尺寸钨的微区偏应力随压力的升高几乎呈线性增大。当压力达到一定值，应力基本不再变化，样品发生屈服。当微区偏应力达到 4 GPa 左右时，微米级的钨屈服[7]；65 和 30 nm 的钨分别在微区偏应力为 6 和 10 GPa 左右时开始屈服。30 nm 钨晶粒的屈服强度较 65 nm 钨晶粒的屈服强度提高了 66%，较微米钨晶粒的屈服强度提高了 2.5 倍；10 nm 钨晶粒的屈服强度较微米晶样品的屈服强度提高了 3.5 倍[7]。

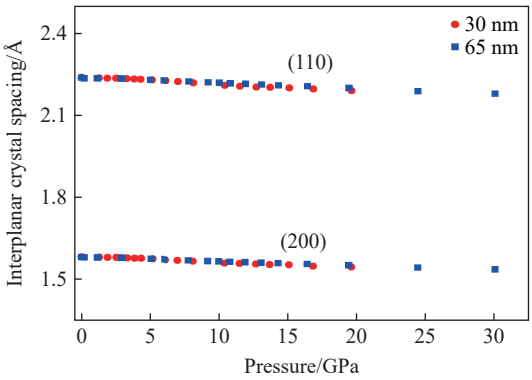


图 3　30 和 65 nm 钨的晶面间距随压力的变化

Fig. 3　Variations of interplanar crystal spacing with pressure for 30 and 65 nm tungsten

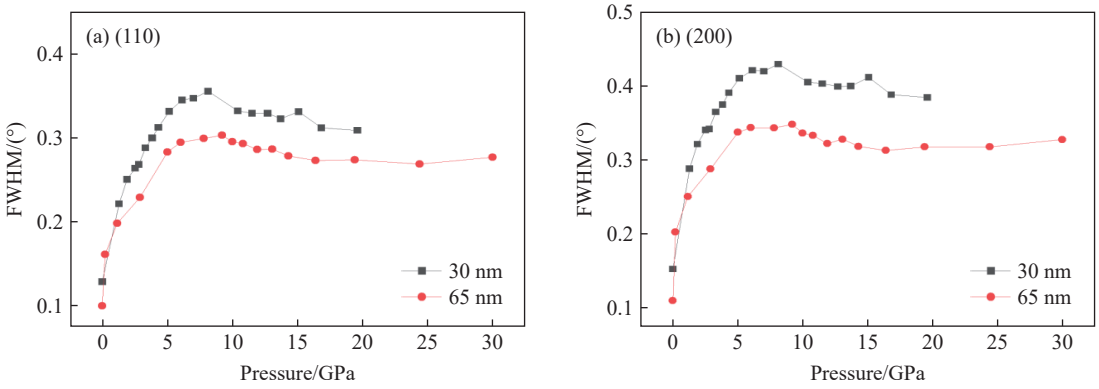


图 4　30 和 65 nm 钨样品的 (110)、(200) 晶面 XRD 峰的 FWHM 随压力的变化

Fig. 4　FWHMs of XRD peaks for (110) and (200) crystal planes of 30 and 65 nm tungsten samples varies with pressure

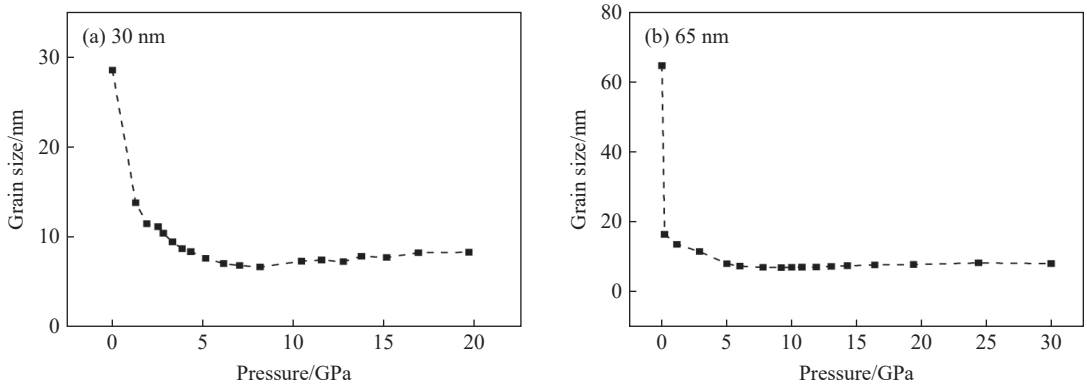


图 5　非静水压缩下 30 和 65 nm 钨的晶粒尺寸变化

Fig. 5　Variations of grain size for 30 and 65 nm tungsten under non-hydrostatic compression

将本实验结果以及前人得到的钨屈服强度随晶粒尺寸变化总结于图 7。随着晶粒尺寸的减小，钨的屈服强度增大，符合霍尔-佩奇关系。晶粒尺寸减小时，晶界所占的比重增加，晶界可以有效地阻碍位错运动，从而产生位错塞积，使得金属难以变形。同时，晶粒尺寸更小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。在细纳米晶体中，形变机制主要由高密度的层错、形变孪晶以及偏位错主导，同时存在全位错与晶界的相互作用，两者共同导致小尺寸纳米晶具有超高强度[5]。

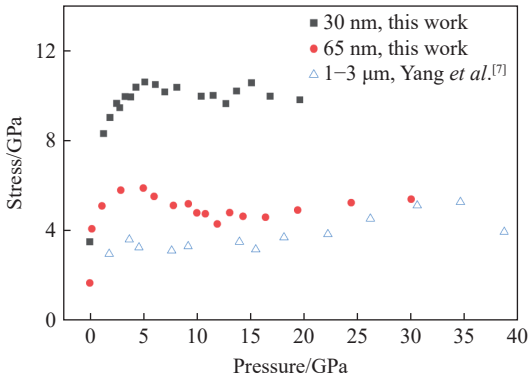


图 6　不同粒径钨的微区偏应力随压力的变化

Fig. 6　Microscopic deviatoric stress of tungsten with different grain size as a function of pressure

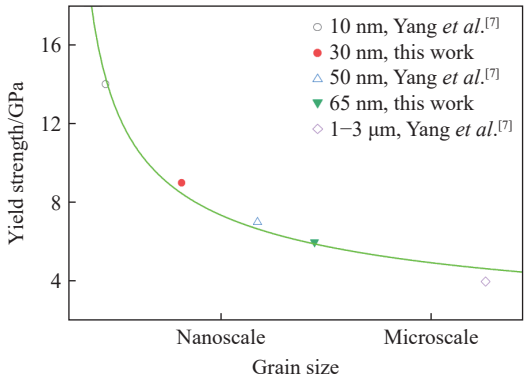


图 7　钨的屈服强度随晶粒尺寸的变化

Fig. 7　Yield strength of tungsten as a function of grain size

结合前人的研究结果[8–9, 22–26]，得到了钨的晶胞体积压缩率 V/V_0 随压力 p 的变化，如图 8 所示，其中，ψ 为加压轴与衍射面法线的夹角。采用三阶 Birch-Murnaghan 状态方程（equation of state, EOS）对实验数据进行拟合，得到了晶粒尺寸为 30 和 65 nm 的钨的体弹模量 B_0，分别为 257(7) GPa 和 343(8) GPa。

图 9 和表 1 总结了近年来关于钨在高压下的体弹模量的主要研究结果[7–9, 22–24]，其中 $\Delta B_0/B_0$ 为体弹模量的相对偏差。在本研究中，30 nm 钨的体弹模量较 65 nm 钨的体弹模量降低了 25%。体弹模量是反映材料抵抗弹性变形能力的指标，是材料非常重要的参数，可衡量材料产生弹性变形的难易程度。大量的实验结果表明，晶粒尺寸会影响材料的体弹模量。对于不同的材料，晶粒尺寸的影响不同。有些材料的体弹模量随晶粒尺寸的减小而减小，如 Ni[21]、Al_2O_3[27]、MgO[28]、BN[29]、TiO_2[30]；而有些材料的体弹模量随晶粒尺寸的减小而增大，如 Au[6]、Fe_2O_3[31]、CdS[32]、Ag[33]、Pt[34]；与此同时，也有些材料的体弹模量随晶粒尺寸的变化不明显，如 Fe[35]、CuO[36]、TiC[37]、TiN[38]。结合其他研究结果，可以发现，随着晶粒尺寸的减小，钨的体弹模量呈先增大后减小的变化趋势，如图 9 所示，临界转变尺寸约为 65 nm。当晶粒尺寸从微米级降至 65 nm 时，钨的体弹模量随着晶粒尺寸的减小而增大；当晶粒尺寸小于 65 nm 时，钨的体弹模量随着晶粒尺寸的减小而减小。对于不同材料，晶粒尺寸对体弹模量的影响存在多样化，这一现象是否与临界转变有关，还需要进行更加深入的研究。

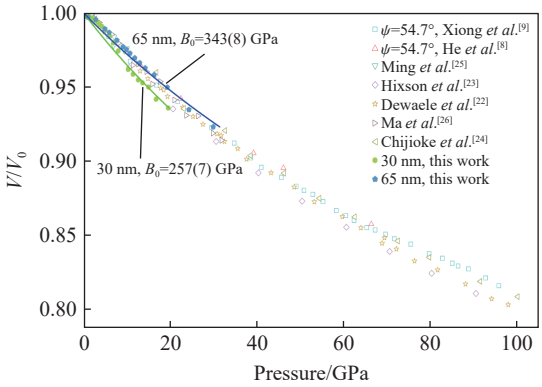


图 8　钨的晶胞体积压缩率随压力的变化（实线是基于 30 和 65 nm 钨晶粒的晶胞体积压缩率-压力数据点，通过三阶 Birch-Murnaghan 状态方程拟合的曲线；离散的数据点为其他研究人员所得结果[8–9, 22–26]）

Fig. 8　Volume compression ratio of unit cell for tungsten as a function of pressure (The solid lines are fitting curves of unit cell volume compression ratio and pressure for tungsten crystals with sizes of 30 and 65 nm by the third Birch-Murnaghan equation of state; the discrete data points are obtained by other researchers[8–9, 22–26])

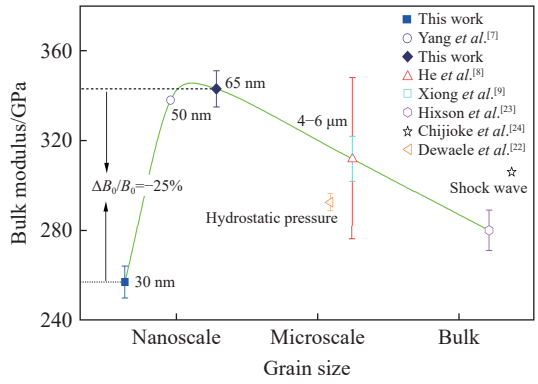


图 9　钨的体弹模量的尺寸依赖性

Fig. 9　Size dependence of the bulk modulus of tungsten

表 1　各种晶粒尺寸下钨的体弹模量

Table 1　Bulk modulus of tungsten with a series of particle sizes

Grain size	Pressure/GPa	B_0/GPa	B_0'	Pressure transmitting medium	Method	Ref.
30 nm	0−20	257(7)	4.32 (fixed)		AXRD	This work
65 nm	0−30	343(8)	4.32 (fixed)		AXRD	This work
50 nm	16−53	338	4.32 (fixed)	None	RXRD (ψ=54.7°)	Ref. [7]
4−6 μm	0−69	312(36)	4.32 (fixed)	None	RXRD (ψ=54.7°)	Ref. [8]
<4 μm	0−153	295(4)	4.32 (0.11)	None	AXRD	Ref. [22]
4−6 μm	0−96	312(10)	4.32 (fixed)	None	RXRD (ψ=54.7°)	Ref. [9]
4−6 μm	0−96	256(2)	4.32 (fixed)	Helium	RXRD (ψ=0°)	Ref. [9]
4−6 μm	0−96	342(1)	4.32 (fixed)	None	RXRD (ψ=90°)	Ref. [9]
Bulk	264−676	280(9)	4.32 (fixed)		Shock compression	Ref. [23]
Bulk	0−300	309	4.32 (fixed)		Shock compression	Ref. [24]

3　结　论

采用 DAC 结合同步辐射 XRD 技术，研究了平均晶粒尺寸为 30 和 65 nm 的 2 种钨晶粒在低于 30 GPa 压力范围内的高压物理力学行为。在常压至 30 GPa 的压力范围内，钨晶粒呈体心立方结构，且未发生任何结构相变。结合前人的研究结果，发现纳米钨晶粒的屈服强度随晶粒尺寸的减小而增大，当晶粒尺寸从微米级降低至 10 nm 以内时，其屈服强度与晶粒尺寸仍符合霍尔-佩奇关系；同时，钨的体弹模量随晶粒尺寸的减小呈现先增大后减小的趋势，临界转变尺寸约为 65 nm。该研究结果可为调控金属钨的宏观物理性能提供参考。

参考文献：

[1] CORDERO Z C, KNIGHT B E, SCHUH C A. Six decades of the Hall-Petch effect: a survey of grain-size strengthening studies on pure metals [J]. International Materials Reviews, 2016, 61(8): 495–512.

[2] 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.

[3] YIP S. The strongest size [J]. Nature, 1998, 391(6667): 532–533.

[4] SCHIØTZ J, JACOBSEN K W. A maximum in the strength of nanocrystalline copper [J]. Science, 2003, 301(5638): 1357–1359.

[5] 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.

[6] GU Q F, KRAUSS G, STEURER W, et al. Unexpected high stiffness of Ag and Au nanoparticles [J]. Physical Review Letters, 2008, 100(4): 045502.

[7] 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.

[8] HE D W, DUFFY T S. X-ray diffraction study of the static strength of tungsten to 69 GPa [J]. Physical Review B, 2006, 73(13): 134106.

[9] XIONG L, LI B, TANG Y M, et al. Radial X-ray diffraction study of the static strength and texture of tungsten to 96 GPa [J]. Solid State Communications, 2018, 269: 83–89.

[10] 邹勇, 陈立滦. 贵金属金的状态方程 [J]. 高压物理学报, 2006, 20(3): 308–312.
ZOU Y, CHEN L Y. Equation of state for gold [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2006, 20(3): 308–312.

[11] MUSTAPHA S, NDAMITSO M M, ABDULKAREEM A S, et al. Comparative study of crystallite size using Williamson-Hall and Debye-Scherrer plots for ZnO nanoparticles [J]. Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 2019,

10(4): 045013.

[12] WU Z Q, LIN F. Evaluation of Pt and Au pressure scales based on MgO absolute pressure scale [J]. Science China Earth Sciences, 2017, 60(1): 114–123.

[13] WANG Y, AHUJA R, JOHANSSON B. Reduction of shock-wave data with mean-field potential approach [J]. Journal of Applied Physics, 2002, 92(11): 6616–6620.

[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 Pressure Research, 1996, 14(4): 235–248.

[15] SINGH T B, REY L, GARTIA R K. Applications of PeakFit software in thermoluminescence studies [J]. Indian Journal of Pure & Applied Physics, 2011, 49(5): 297–302.

[16] 李春, 刘泽民, 陈恒杰, 等. PeakFit、1stOpt 在弗兰克-赫兹实验数据处理中的应用 [J]. 大学物理实验, 2018, 31(5): 117–123.
LI C, LIU Z M, CHEN H J, et al. Application of PeakFit and 1stOpt in data processing of the Frank-Hertz experiment [J]. Physical Experiment of College, 2018, 31(5): 117–123.

[17] LANGFORD J. X-ray powder diffraction studies of vitromet samples [J]. Journal of Applied Crystallography, 1971, 4: 164–168.

[18] 余建新, 王晓鹏, 崔喜平. 高温环境下材料泊松比测试方法研究 [J]. 实验科学与技术, 2022, 20(1): 28–33.
YU J X, WANG X P, CUI X P, Material poisson's ratio measurement method at elevated temperatures [J]. Experiment Science and Technology, 2022, 20(1): 28–33.

[19] EINARSDOTTER K, SADIGH B, GRIMVALL G, et al. Phonon instabilities in fcc and bcc tungsten [J]. Physical Review Letters, 1997, 79(11): 2073–2076.

[20] KATAHARA K, MANGHNANI M, FISHER E. Pressure derivatives of the elastic-moduli of bcc Ti-V-Cr, Nb-Mo and Ta-W alloys [J]. Journal of Physics F: Metal Physics, 1979, 9(5): 773–790.

[21] ZHANG J Z, ZHAO Y S, PALOSZ B. Comparative studies of compressibility between nanocrystalline and bulk nickel [J]. Applied Physics Letters, 2007, 90(4): 043112.

[22] DEWAELE A, LOUBEYRE P, MEZOUAR M. Equations of state of six metals above 94 GPa [J]. Physical Review B, 2004, 70(9): 094112.

[23] HIXSON R S, FRITZ J N. Shock compression of tungsten and molybdenum [J]. Journal of Applied Physics, 1992, 71(4): 1721–1728.

[24] CHIJIOKE A D, NELLIS W J, SILVERA I F. High-pressure equations of state of Al, Cu, Ta, and W [J]. Journal of Applied Physics, 2005, 98(7): 073526.

[25] MING L C, MANGHNANI M H. Isothermal compression of bcc transition metals to 100 kbar [J]. Journal of Applied Physics, 1978, 49(1): 208–212.

[26] MA Y Z, CUI Q L, SHEN L H, et al. X-ray diffraction study of nanocrystalline tungsten nitride and tungsten to 31 GPa [J]. Journal of Applied Physics, 2007, 102(1): 013525.

[27] CHEN B, PENWELL D, BENEDETTI L R, et al. Particle-size effect on the compressibility of nanocrystalline alumina [J]. Physical Review B, 2002, 66(14): 144101.

[28] GLEASON A E, MARQUARDT H, CHEN B, et al. Anomalous sound velocities in polycrystalline MgO under non-hydrostatic compression [J]. Geophysical Research Letters, 2011, 38: L03304.

[29] LE GODEC Y, KURAKEVYCH O O, MUNSCH P, et al. Effect of nanostructuration on compressibility of cubic BN [J]. Journal of Superhard Materials, 2012, 34(5): 336–338.

[30] AL-KHATATBEH Y, LEE K K M, KIEFER B. Compressibility of nanocrystalline TiO_2 anatase [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(40): 21635–21639.

[31] JIANG J Z, OLSEN J S, GERWARD L, et al. Enhanced bulk modulus and reduced transition pressure in γ-Fe_2O_3 nanocrystals [J]. Europhysics Letters, 1999, 45(2): 275–275.

[32] TOLBERT S H. High-pressure structural transformations in semiconductor nanocrystals [J]. Annual Review of Physical Chemistry, 1995, 46(1): 595–625.

[33] HONG X G, DUFFY T S, EHM L, et al. Pressure-induced stiffness of Au nanoparticles to 71 GPa under quasi-hydrostatic loading [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2015, 27(48): 485303.

[34] MIKHEYKIN A S, DMITRIEV V P, CHAGOVETS S V, et al. The compressibility of nanocrystalline Pt [J]. Applied Physics

Letters, 2012, 101(17): 173111.

[35] CHEN B, PENWELL D, KRUGER M B, et al. Nanocrystalline iron at high pressure [J]. Journal of Applied Physics, 2001, 89(9): 4794–4796.

[36] WANG Z W, PISCHEDDA V, SAXENA S K, et al. X-ray diffraction and Raman spectroscopic study of nanocrystalline CuO under pressures [J]. Solid State Communications, 2002, 121(5): 275–279.

[37] GU Q F, KRAUSS G, GRAMM F, et al. On the compressibility of TiC in microcrystalline and nanoparticulate form [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2008, 20(44): 445226.

[38] WANG Q M, HE D W, PENG F, et al. Compression behavior of nanocrystalline TiN [J]. Solid State Communications, 2014, 182: 26–29.

Physico-Mechanical Behavior and Size Effect of Nano-Tungsten under High Pressure

ZHAO Kanglin[1], WANG Qiming[1], ZHANG Youjun[1], JIANG Gang[1], PENG Fang[1], LI Yanchun[2]

（1. *Institute of Atomic and Molecular Physics*, *Sichuan University*, *Chengdu* 610065, *Sichuan*, *China*;
2. *Institute of High Energy Physics*, *Chinese Academy of Sciences*, *Beijing* 100049, *China*）

Abstract: Exploring the influence of size effect on the physical properties of materials under high pressure is helpful for the development of new materials with novel or improved properties. The static compression behaviors of polycrystalline tungsten powder with average grain sizes of 30 and 65 nm under high pressure were studied by using diamond anvil cell (DAC) combined with synchrotron radiation X-ray diffraction respectively. By analyzing the peak position and the half-height width of the X-ray diffraction spectrum at each pressure, the unit cell volume, grain size, and microscopic strain of nano-tungsten metal under high pressure were obtained. By fitting the third Birch-Murnaghan equation, the bulk moduli of 30 and 65 nm tungsten are obtained to be 257(7) GPa and 343(8) GPa, respectively. Combined with the results of previous studies, it is found that when the gain size decreases from micron to 10 nm, the yield strength of tungsten at 10 nm increases by 3.5 times compared with that of microcrystal samples; the bulk modulus shows a tendency of increasing firstly and then decreasing, and the bulk elastic modulus of tungsten at 30 nm decreases by 25% compared with that of tungsten at 65 nm.

Keywords: equation of state; yield strength; bulk modulus; high pressure; nanocrystalline