

# 金属之光

3

中国科学院金属研究所  
2017年 第3期 (总第191期)

INSTITUTE OF METAL RESEARCH, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES





# 纳米金属中发现晶界稳定性控制的硬化和软化行为

金属材料的强度或硬度往往随晶粒尺寸减小而增加，遵循基于位错塞积变形机制的Hall-Petch关系，即强度的增加与晶粒尺寸的平方根成正比。而当晶粒尺寸低于某临界晶粒尺寸（通常为10-30纳米）时，金属的强度会偏离Hall-Petch关系，有些金属的强度不再升高甚至下降，这种纳米尺度下的软化现象通常归因于纳米金属中大量晶界的迁移。

最近，中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家（联合）实验室卢柯研究组发现通过适当合金元素的晶界偏聚可以提高晶界稳定性，从而可以大幅度调控纳米金属的强度。他们利用电解沉积方法制备出晶粒尺寸从30纳米到3.4纳米变化的一系列Ni-Mo合金样品，发现当晶粒尺寸小于10纳米时合金出现软化行为。通过适当温度的退火处理，利用晶界弛豫以及Mo原子在晶界上的偏聚，使材料硬度明显提高，最高可达11.35GPa。这一结果表明，晶粒尺寸相同的纳米材料，其硬度可以通过调控晶界稳定性而大幅度地变化，既可硬化也可软化。这一发现揭示了纳米材料中软化和硬化行为本质，澄清了过去三十多年来关于这一问题的争论。同时表明在纳米金属中硬度不仅依赖于晶粒尺寸，也受控于晶界稳定性。晶界稳定性可成为纳米材料中除晶粒尺寸之外的另一个性能调控维度。

纳米金属中的不同硬度变化源于不同的塑性变形机制。卢柯研究组与法国UNIROUEN及南京理工大学的合作者利用原子探针

技术和高分辨率电子显微术发现，制备态纳米Ni-Mo样品中的软化行为是由于机械驱动的晶界迁移变形机制所致。而纳米Ni-Mo样品在退火过程中发生了晶界弛豫及溶质原子的晶界偏析，降低了晶界能，提高了晶界的稳定性，使晶界行为在外力作用下难以启动，塑性变形通过拓展不全位错的形核及运动来实现。由于位错形核应力与晶粒尺寸的倒数成正比，样品硬度随晶粒尺寸减小不降反升。极小晶粒尺寸纳米金属的硬化及软化行为充分展现了由晶界稳定性控制的微观变形机制转变。这一发现为设计及制备具有如超高硬度等优异性能的新型纳米金属材料提供了新思路。

该研究得到科技部国家重大科学研究计划和国家自然科学基金资助。该成果发表于2017年3月24日出版的《Science》（《科学》）周刊。

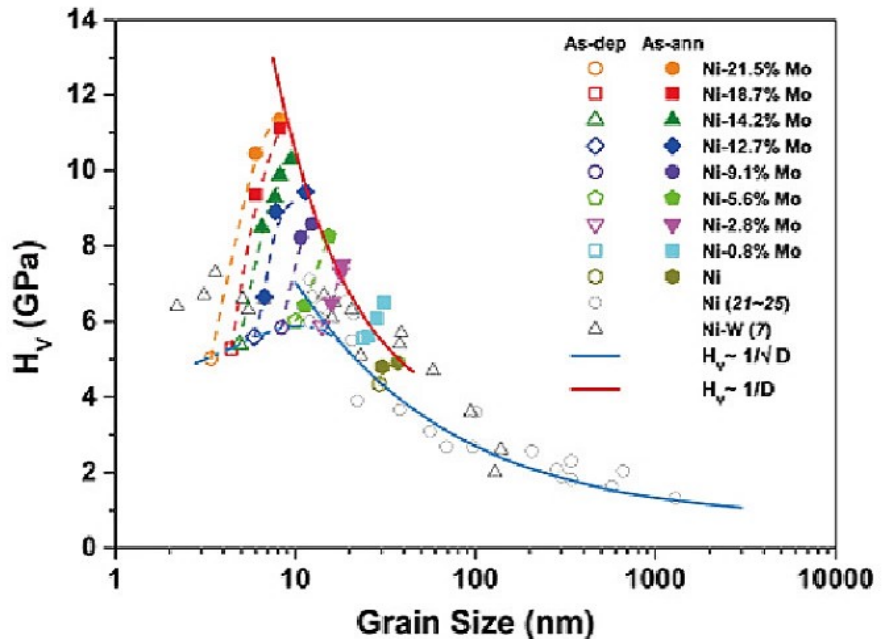


图1.纳米晶体Ni-Mo合金的软化及硬化行为。制备态（空心）及退火态（实心）样品的显微硬度随晶粒尺寸的变化



## 低能电子撞移金属原子研究取得重要进展

高能电子 (>200keV) 与晶体材料作用会导致材料中产生空位、间隙原子、电子激发、原子离子化等微观缺陷 (辐照损伤), 微观缺陷的累积会改变材料性能 (辐照效应)。对于金属晶体材料而言, 电子辐照损伤主要是由电子撞击晶格原子引起的原子位移 (knock-on atomic displacement)。传统粒子物理的理论实验表明, 只有微量的入

射电子能量可以转移到被撞击靶材原子的原子核上, 即使靶材晶格原子间的结合能相对较小 (~5-60 eV), 入射电子能量必须达到相对很大的临界值 (incident-energy threshold) 才能引起靶材原子的位移。

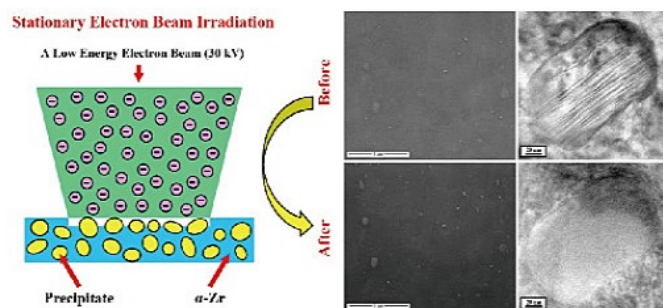


图1. Zr-4合金在静态聚焦低能 (30keV) 电子束下的辐照损伤

射电子能量可以转移到被撞击靶材原子的原子核上, 即使靶材晶格原子间的结合能相对较小 (~5-60 eV), 入射电子能量必须达到相对很大的临界值 (incident-energy threshold) 才能引起靶材原子的位移。

最近, 金属所沈阳先进材料研究发展中心钛合金研究部李阁平研究组发现, 在低能电子束 (30keV) 持续辐照下, Zr金属原子可以发生明显的位移, 该结果远超出理论预期 (根据Hobbs教授提出的理论公式计算, 入射电子引起靶材  $\alpha$ -Zr 原子在表面发生溅射和在晶内发生位移所需的能量临界值分别约为210和433keV)。场发射扫描电子显微镜观察发现, 在静态聚焦低能 (30keV) 电子束的持续辐照下, 位于抛光后Zr-4合金厚材表层中的纳米第二相 (~35-500 nm) 会逐渐出现在观察视野中, 而且其轮廓会逐渐变得清晰可辨, 该现象本身提供了一种原位观察和准确测定

上述不同于理论预期的发现将引起关于入射电子使靶材晶格原子发生位移所需临界条件的讨论。低能电子束对锆合金的辐照损伤研究结果有助于深入理解锆合金在核反应堆中应用时电子 ( $\beta$ 射线) 辐照损伤的行为本质。由于低能电子束可以引起  $\alpha$ -Zr 晶体结构变化, 静态聚焦低能电子束持续辐照可能发展成为一种研究金属及其他无机材料相变过程的新方法, 进而从一个全新角度探索材料新的物理和化学特征。该研究的相关研究成果3月15日在Scientific Reports上在线发表 (10.1038/s41598-017-00251-3)。

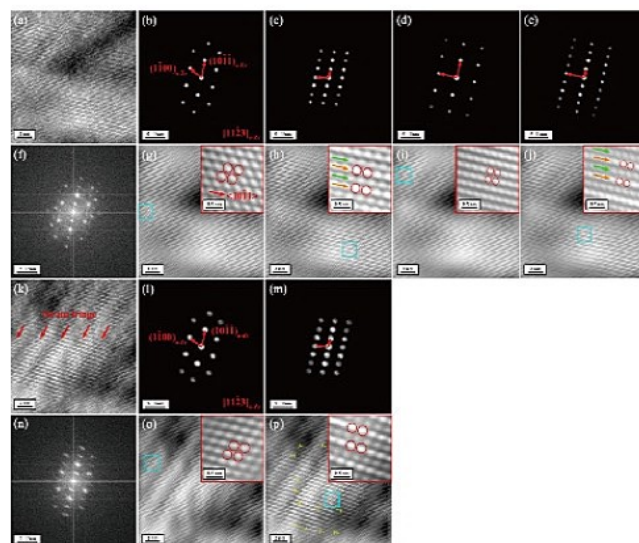


图2.  $\alpha$ -Zr基体在静态聚焦低能 (30keV) 电子束下的辐照损伤



# 高性能锂硫电池用多组元复合电极材料研究取得新进展

硫作为正极材料，具有较高的理论比容量(比现有商用正极材料的容量高出一个数量级)，同时还具有成本低廉、储量丰富和环境友好等优点，

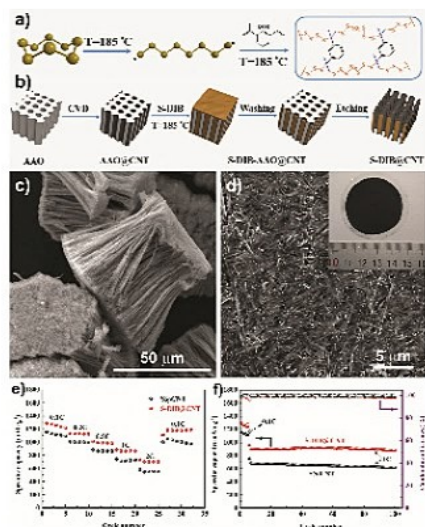


图1.有机硫聚合物(a)和有机硫聚合物/碳纳米管复合材料(b)的合成示意图；有机硫聚合物/碳纳米管复合材料(c)和膜电极(d)的扫描电镜照片；物理和化学双重限制的有机硫聚合物/碳纳米管与单一物理限制的硫/碳纳米管复合材料的倍率性能(e)和循环性能(f)对比

因而锂硫电池被认为是电化学储能中最有前景的新一代电池之一。但是锂硫电池在走向实际应用过程中，仍有许多问题亟待解决，如硫和放电产物硫化锂的低电导率、在充放电过程中形成的可溶性多硫化物在正负极间的穿梭效应等，会显著影响电池的倍率性能和循环寿命。为了解决这些问题，可通过在电极材料中，引入客体材料(如碳材料、金属氧化物和氮化物等)形成多组元复合电极，利用客体材料的高导电性和对多硫化物的吸附、限制作用来抑制穿梭效应，从而提高锂硫电池性能。

近期，金属所沈阳材料科学国家(联合)实验室先进炭材料研究部储能材料与器件研究组在高性能多组元复合硫电极材料方面开展了系列研究工作。他们首先采用密度泛函理论计算，以氮掺杂石墨烯作为模型，发现在不同的氮掺杂形式中吡啶氮的团簇能够较强地吸附多硫化物分子，

并提出了组元与多硫化物相互作用的能量判断关系。在此基础上，通过氨气高温处理氧化石墨烯的方法，获得了具有优异电化学性能、高含氮量的氮掺杂石墨烯。为了进一步提高对多硫化物的限制效果，将碳纳米管对多硫化物的物理限制作用与有机硫聚合物中碳-硫键对多硫化物的化学限制作用相结合，将有机硫聚合物装填到阳极氧化铝为模板合成出的碳纳米管中，制备出有机硫聚合物/碳纳米管复合材料(图1)。该复合材料通过碳纳米管的管腔物理限制多硫化物溶解，同时利用有机硫聚合物中的碳-硫键进行化学方式固定硫，协同抑制了多硫化物的穿梭效应。

然而，对于非极性的碳材料，即使通过掺杂等处理仍不能进一步提高其对极性多硫化物的有效吸附，从而难以完全抑制穿梭效应。理论计算的结果表明，利用极性氧化物来化学吸附多硫化物、抑制穿梭效应的(下转六版)

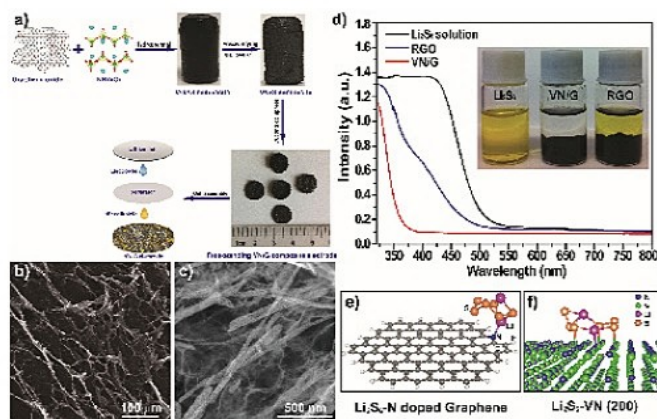


图2 (a)氮化钒/石墨烯复合材料的制备及锂硫电池组装示意图；氮化钒/石墨烯复合材料的扫描电镜照片(b)和扫描透射电镜照片(c)；(d)氮化钒/石墨烯复合材料对多硫化物的吸附性能；氮掺杂石墨烯(e)与氮化钒(f)与多硫化物相互作用的理论计算模型



# 祭拜李薰老所长

去年清明节后4月23日，我们三人与李薰所长的女儿李望平相约去北京八宝山革命公墓祭拜了李薰所长。自王崇琳在昆明探访了老所长逝世地后(见《金属之光》2015年10期)，一直想拜祭李所所长眠之地。我们三个不同代的人，对创建金属所的李薰先生都十分敬重和怀念，我们在这里成长，开始懂得了人生。

北京朋友帮我们租车，先去花店买鲜花，望平则直接到八宝山革命公墓等候我们。我们来到八宝山大门前汇合后直入公墓，左行不远后沿柏树墙前行，来到革命公墓二墓区鸣字组，左进一

三人年龄跨度超过五十年，但我们都是在李薰先生创建的金属所中成长的，懂得要做一个诚实守信的人，要做一个具有“三严作风”的科学家，认认真真做学问，这是我们人生最大的收获，我们怀念李薰先生。

在墓碑的背面，镌刻着金属所敬立的碑文，共377字，这里记载了李薰先生历史功绩，我们虽在金属所多年，读过《李薰传》，但还是站在碑文前一遍又一遍的默读，正是以李薰先生为代表的老一代科学家，带领我们完成一个又一个国家急需的任务，创造了金属所的辉煌，我们才能在其中得到锻炼

提高并受益终生。

这时，望平给我们说了一件往事，文革结束后的1980年，李薰先生在英国谢菲尔德(Sheffield)大学的同学尼加万博士来

访。他是印度人，时任联合国工业发展组织顾问，他在英国读书时曾经得到过李薰的帮助，对李薰所长有着深厚的情谊并一直想找机会报答。李所长向他介绍了金属所当时的发展情况，尼加万博士回去后利用他在联合国的影响力，运作为



八宝山革命公墓大门



公墓前



革命公墓二墓区柏树墙

个小道，有个黑色大理石墓碑，上书“著名科学家李薰和夫人席玺玉之墓”，我们敬爱的李所长就常眠在这里。我们来到李薰先生墓前，怀着崇敬的心情，敬上鲜花，站在墓碑前三鞠躬，表达我们崇敬之情，望平也始终陪着我们不肯离去。

我们三人在不同年代从不同学校来到金属所，1962年王崇琳从北航毕业分配来所，早于1999年退休；于宝海1985年从清华考为硕士生，毕业后留所主要从事科技成果转化工作；巩俐于2013年从天津大学考入所读硕，现在法国巴黎中央理工大学攻博。我们



巩俐 王崇琳 于宝海



巩俐 王崇琳 李望平



金属所拨来100万美元，作为出国人才培养的经费。在那个年代是一笔巨款，这笔钱保证了我所十余名科技骨干顺利分赴美、英、德等国考察或进修，王崇琳也成了这潮流中的一个分子，因此感谢金属所的培养，不愿不肯离开这块土地。然而，作为李薰的三个女儿，她们没有从中得到任何好处。是啊，李薰先生不仅是一个严谨有功绩的科学家，也是一个廉洁的“亲者严、疏者

宽”的长者，我们站在墓碑前久久默立，思绪万千，心情久久难以平静。

清明节将至，我们谨以此文纪念李薰先生，若有机会去北京，我们一定还要去祭拜我们的老所长李薰先生。

王崇琳、于宝海、巩俐

2017. 03. 23分别于沈阳和巴黎

## 悼念李薰老所长

2016年4月，当时我在北京学习，王崇琳老师告诉我他将到北京参加一个会议，之后会去八宝山革命公墓祭奠李薰老所长，问我是否愿意同去。怀着对李薰先生的崇敬，我欣然同意。23日，王老师、于宝海老师及我于清早会合后，一同前往八宝山公墓。

到达公墓后，李薰先生的小女儿李望平老师已在门口等候。初见李老师，她给我的第一印象是诚恳而踏实，她耐心地照顾着王老师，跟我这个晚辈讲话也是谦逊有礼的态度。我想，李老师为人的品格与她的家庭熏陶、李薰先生的言传身教是分不开的吧。随后，在李老师的引领下，我们来到李薰先生的墓碑前。

黑色的大理石墓碑，庄重而肃穆。墓碑正面上刻着“著名科学家李薰和夫人席玺玉之墓”，落款为子女敬立。李老师向我们解释道，虽然先生的三个孩子均为女儿，但他把半生的心血都投入到金属所的发展和建设上，金属所就如同他另一个珍贵的孩子，所以在立碑时，金属所以“子”的名义为先生立此碑。墓碑的背面是先生的生平简介。当时，我指着“一九三七年留学英国，先后获得雪菲尔德大学哲学博士和冶金科学博士学



李薰所长之墓金属所铭刻的李薰所长墓文

位”这一行字，略感困惑。李老师又向我解释道，冶金科学博士学位只颁给在此领域做出贡献的人，雪菲尔德大学迄今也只颁给两个人这个学位。二战时期，英国空军的战斗机时常发生坠毁，先生发现是由于钢中氢含量过高而引起的发动机开裂，并成功控制了钢中含氢量。随后，英国空军战斗力大大增强，先生为扭转战局做出了巨大贡献。

在父亲的墓前，李老师难掩悲伤的心情，她声音有些激动地告诉先生，金属所的同事们来看



望他了。我们三人怀着崇敬的心情，敬上鲜花，三鞠躬，以此表达我们对先生的尊敬与怀念。期间，年迈的王老师悲伤难抑，他那哭到颤抖的身体，让我深深感受到他与先生之间的师生情、同志情。于老师向先生概述了金属所现在的发展状况，并请先生放心，作为所里中坚力量的他们，会努力工作为金属所贡献力量。王老师和于老师也向我表达了期望，作为金属所正在成长的青年，要学习先生的爱国品质，既要出国学习，更应归国奉献。两位老师的话，我将铭记于心。

虽然李薰先生对于每一个金属所人来说都不陌生，但是这是我第一次切切实实地感受到先生的存在，而不再是一位所长的名字。回来后，我细细读了《李薰传》，我既被先生的精神品质打动，也折服于先生的智慧。先生既可以做高深的科学研究，也可以走上讲台亲自授课；既能够洞察科技前沿，统筹所内工作，也会亲切地与门房职工聊天下棋；既关心国家命运，也会挂念在英国帮助过他的房东老太太……，书中记录着一句先生常说的话“要做老祖宗的研究”，他是告诉

我们做研究要深入根本，探查实际。这句话既让我有所启发也令我倍感压力。

看过《李薰传》之后，我了解到先生为“两弹一星”做了很多工作，由于保密原则当年并未完全记录，先生去世后，后人的申请之路颇为艰难。自此之后，每当我看到纪念“两弹一星”贡献者的新闻或微博时，总要一个个地仔细寻找先生的名字是否被列入了，可结果总是令人失望的。在我今天写此文的时候，突然意识到，先生在世时视名利如浮云，那我们又何必纠结于此呢？先生为国家做出的奉献不会被我们遗忘，更不会被历史遗忘。

北京学习结束后，我在7月中旬回到所里，步行在仲夏夜的李薰楼前，我第一次明白了为什么要给大楼命名。这不仅代表着金属所后辈对于先生的崇敬，暗含着先生为科研、为国家、为金属所做出的贡献；更是意味着，先生的精神品质如同这座大楼一般矗立于此，影响着一代又一代金属所人。

巩俐 欧洲时间2017年3月21日晚 于巴黎

（上接三版）效果要明显优于碳材料。但是绝缘的氧化物会阻碍电子和锂离子的传输，降低硫的利用率和倍率性能。如何综合两者的特点，找到高导电的极性吸附材料就成为研究的核心。为此，研究人员提出构建具有化学锚定多硫化物的碳基复合材料电极的研究思路，将碳纳米材料和具有化学锚定多硫化物功能的高导电金属氮化物相结合，采用一步水热法将氮化钒纳米带负载在三维石墨烯基体上，以多硫化锂作为活性物质填充在石墨烯与氮化钒复合材料集流体的三维孔道中（如图2所示）。这种复合的正极结构既充分利用了石墨烯三维骨架和孔结构，又结合了高导电的极性氮化钒对多硫化物的化学吸附和转化促进作用，有效解决了由“穿梭效应”带来的容量衰减及库伦效

率低等问题，获得了优异的电化学性能。相比于单一的石墨烯电极，氮化钒/石墨烯复合电极的极化更小、氧化还原反应动力学更快，显示了较好的倍率和循环性能，在高能锂硫电池的应用中可能具有巨大潜力。同时，金属氮化物是一个大家族，其高导电性与化学极性的特征，可为相关电化学应用提供新选择。

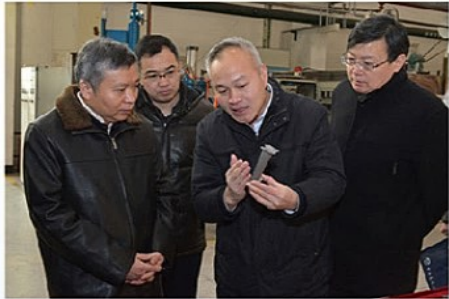
基于以上研究结果的相关论文分别发表 Nano Energy 2016, 25, 203–210、Carbon 2016,108,120–126、Advanced Materials DOI:10.1002/adma.201503835和 Nature Communication DOI: 10.1038/ncomms14627。上述工作得到了国家重点研发计划项目、国家自然科学基金项目、中科院先导项目、中科院青年创新促进会和金属所创新基金项目等的资助。





3月2日上午，由中央组织部、中央人才工作协调小组召集人力资源社会保障部、科技部、财政部、教育部、国资委、基金委、中科院等有关部门领导召开了“国家‘万人计划’杰出人才座谈会”，同时举行了国家“万人计划”科学家工作室揭牌仪式，为卢柯院士等6位首批国家“万人计划”科学家工作室授牌，并颁发杰出人才入选证书。张哲峰研究员代表卢柯院士出席并发言。

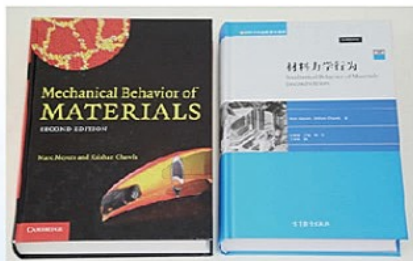
3月1日，美国矿产、金属及材料学会（TMS）2017年颁奖仪式在美国加州San Diego举行，在该仪式上，卢柯院士被授予TMS Fellow Award。



2月24日，国防科工局党组副书记、副局长张克俭到金属所调研。张克俭副局长先后视察了金属所浑南园区高温合金实验室、文化路园区核用材料实验室和钛合金实验室，听取了相关研究工作汇报。张克俭副局长高度评价了金属所为国家国防建设、经济建设做出的突出贡献，并与科研人员进行了座谈。

2月21日，中国科学院副院长、党组成员相里斌到金属所调研。相里斌副院长对金属所取得的成绩给予了高度肯定，对金属所培育的新增长点表示赞同和支持，希望金属所不断产生新的突破和成果，继续为国家科技发展做出新的贡献。

2月21日，中国科学院副院长、党组成员相里斌到金属所调研。相里斌副院长对金属所取得的成绩给予了高度肯定，对金属所培育的新增长点表示赞同和支持，希望金属所不断产生新的突破和成果，继续为国家科技发展做出新的贡献。



由美国加州大学圣地亚哥分校机械与航空航天工程系Marc A. Meyers教授和阿拉巴马大学伯明翰分校材料科学与工程系Krishan Kumar Chawla教授联合撰写的专著《Mechanical Behavior of Materials》（《材料力学行为》）中文版经金属所张哲峰、卢磊等人翻译，近期已由高等教育出版社作为“材料科学经典著作选译”之一刊印发行。