DOI: 10.11883/1001-1455(2017)03-0459-05

铈 $\gamma\rightarrow\alpha$ 相变的室温动态特性*

李英雷,叶想平,王志刚
(中国工程物理研究院流体物理研究所冲击波物理与爆轰物理重点实验室,四川 绵阳 621999)

摘要: 通过试样组件尺寸匹配设计的被动围压 SHPB 实验,获得了 99.8%纯铈在 1.7 GPa 静水压内的、包含 $\gamma\leftrightarrow\alpha$ 相变和逆相变过渡区的室温动态静水压-体应变连续曲线。研究显示:室温铈 $\gamma\rightarrow\alpha$ 相变是具有明显滞后现象的一级相变,而非以往研究认为的体积跃变的一级相变;相变过渡区的静水压范围是 0.8~1.3 GPa。逆相变过渡区的静水压范围是 0.6~1.1 GPa;逆相变过渡区的静水压-体应变曲线滞后于相变过渡区的静水压-体应变曲线 0.15 GPa 静水压;在相变和逆相变过渡区内,静水压-体应变曲线按照约 4.2 GPa 体积模量的线性关系演化;演化机制为 γ 和 α 两相均匀混合、静水压驱动两相组份转化。基于该演化机制,构建了描述相变前后和相变过程的静水压-体应变响应的三段线性模型。

关键词: 铈;相变;静水压;相变模型
中图分类号: O381 **国标学科代码**: 13035 **文献标志码**: A

铈是地球上含量最丰富、价格最便宜的稀土元素,被广泛应用于玻璃和搪瓷的脱色剂、玻璃抛光粉、燃料减排的添加剂、打火石等用途[1]。在物理和力学性能方面,铈最吸引研究者关注的是静水压控制的、一阶同构的 $\gamma\rightarrow\alpha$ 相变。其室温下的力学表现是:随着静水压的增加,单一 γ 相材料在 0.8 GPa 静水压处发生相变,经历 13%~17%的不连续体积跃变收缩后,转变为单一 α 相[2-5]。因此,研究者们将铈 $\gamma\rightarrow\alpha$ 相变划分为一级相变。

围绕铈 $\gamma\rightarrow\alpha$ 相变特性的认识与建模,研究者们开展了大量的实验和理论研究工作[3-13]。实验研究工作一般是通过等静压方式开展[14-15],主要是获得单一 γ 相区、单一 α 相区的静水压-比容(或体应变)的离散点数据,但缺少相变过渡区的数据。因此,研究者们对铈 $\gamma\rightarrow\alpha$ 相变过渡区的静水压-体应变演化规律认识长期处于空白状态。在理论研究方面,由于缺少可对比的相变过渡区实验数据及规律认识,Kondo 体积模型、Mott 相变模型、动态平均场理论等理论模型[4-7]中将描述的重点放在了单一 γ 和 α 相区,而相对忽略相变过渡区。

随着等静压加载和分析测量技术的进步,M. J. Lipp 等[9]发现室温铈 $\gamma\rightarrow\alpha$ 相变是在 0.75~1.24 GPa 静水压范围内,以 γ 和 α 两相共存形式逐渐转化完成的。这一点与以往的不连续体积跃变转化认识有明显的差异;F. Decremps 等[10]通过铈 $\gamma\rightarrow\alpha$ 相变和逆相变过程的对比研究,发现逆相变同样是以 γ 和 α 两相共存形式在一定静水压范围内逐渐转化完成,并且逆相变过程的静水压水平低于相变过程的静水压水平,因此判断铈 $\gamma\rightarrow\alpha$ 相变存在滞后现象。由于 M. J. Lipp 等[9]和 F. Decremps 等[10]的研究没有获得相变和逆相变过程中的两相平均静水压-体应变数据,所以铈 $\gamma\rightarrow\alpha$ 相变过程中的静水压-体应变演化规律认识仍然无法获得,铈 $\gamma\rightarrow\alpha$ 相变滞后现象的具体特征也有待研究。

近年来,被动围压分离式霍普金森压杆(被动围压 SHPB)实验技术已被改进,并用于测量体模量不超过 10 GPa 材料的静水压-体应变关系,可以满足铈 $\gamma\rightarrow\alpha$ 相变研究的需求[16]。因此,本文中利用该实验技术,开展室温铈 $\gamma\rightarrow\alpha$ 相变和逆相变过程的动态响应研究,采集相变和逆相变过程的两相平均静水压-体应变连续曲线数据,探索相应的动态特性。

* **收稿日期**: 2015-11-18; **修回日期**: 2016-04-05
第一作者: 李英雷(1974—),男,博士,副研究员,ylli@caep.cn。

1 实验设计

被动围压 SHPB 实验是在 SHPB 装置的基础上，通过围压套管径向被动约束试样来实现对试样的动态加载测试。在本研究中，通过由试样、弹性封装垫块、高强度钢质围压套管构成的试样组件的尺寸匹配设计，可以获得铈材料在 1.7 GPa 静水压内的静水压-体应变连续曲线数据。实验装置示意图见图 1，详细的实验装置设计细节见文献[16]。其中，试样为∅3 mm×6 mm 的圆柱体。∅10 mm SHPB 装置用于测量试样的轴向载荷(σ_z)和轴向应变(ε_z)。高强度钢质围压套管外表面粘贴的应变片用于测量试样的径向应力(σ_R)。静水压(p)和体应变(ε_V)由上述测量量计算获得：

$$p=(\sigma_z+2\sigma_R)/3,\qquad \varepsilon_V\approx\varepsilon_z \tag{1}$$

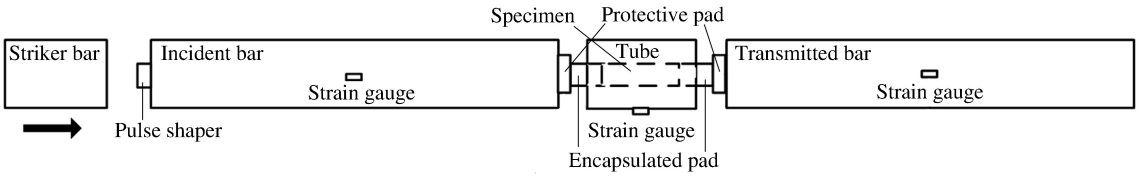

图 1 实验装置结构示意图

Fig. 1 Schematic of experiment system

实验设计具有 2 个特点。一是基于 p 和 ε_V 的定义，由三个主轴应力和主轴应变的测量结果直接计算获得 p-ε_V 曲线，试样材料的剪切变形和塑性流动对 p-ε_V 曲线无影响。二是从简化实验数据处理的角度，忽略径向应变对 ε_V 的贡献，按照近似一维应变处理试样变形。按照文献[16]的分析，该近似处理适用于材料体模量不超过 10 GPa 时的定量测量(对应于铈 $\gamma\leftrightarrow\alpha$ 相变和逆相变过渡区)；当材料体模量大于 10 GPa 时(对应于铈单一 γ 和 α 相区)，则仅能做定性比较测量。就铈 $\gamma\rightarrow\alpha$ 相变过渡区的演化规律以及滞后现象特征的研究来说，上述实验测试的精密程度已可以满足研究所需。

基于上述实验设计，开展了 99.8%纯铈材料的两类室温被动围压 SHPB 实验测试，用于研究室温铈 $\gamma\rightarrow\alpha$ 相变特性。第 1 类是单调加载实验：对试样施加 1.7 GPa 以上静水压的载荷，获得覆盖单一 γ 相区、单一 α 相区以及相变过渡区的单调加载静水压-体应变曲线，研究相变的基本特征；第 2 类是加卸载实验：对试样施加低于 1.7GPa 静水压的峰值载荷，测量相变和逆相变过程的加载和卸载静水压-体应变曲线，对比研究逆相变的基本特征。

2 实验结果

采用上述实验设计和思路，得到 99.8%纯铈的包含 $\gamma\leftrightarrow\alpha$ 相变和逆相变过渡区的室温平均静水压-体应变连续曲线，见图 2 中的曲线 1 和曲线 2。因为本实验未涉及晶格分析，所以静水压-体应变曲线演化各阶段的相组份构成变化将根据实验曲线的拐折变化和等静压相变文献的结果来分析确定。

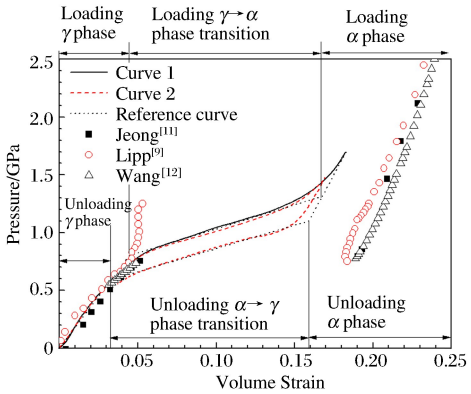

图 2 室温铈的静水压-体应变曲线

Fig. 2 Curves of hydrostatic pressure and volume strain of cerium at room temperature

在图 2 中，加载静水压-体应变曲线(曲线 1)近似为以 0.8 或 1.3 GPa 的静水压或 4.5%和 16.5%体应变为拐点的三个线性段(见图 2 中的参考线，对应体模量分别为 18、4.2、25 GPa)，分别对应于单一 γ 相区、$\gamma\rightarrow\alpha$ 相变过渡区和单一 α 相区。其中，相变过渡区的 0.8～1.3 GPa 静水压范围与 M. J. Lipp 等[9]、F. Decremps 等[10]、I. K. Jeong 等[11]的研究结果基本保持一致；单一 γ 相区的实验曲线与 M. J. Lipp 等[9]、I. K. Jeong 等[11]、Z. Wang 等[12]的研究结

果基本保持一致。上述对比情况说明，图 2 中加载静水压-体应变曲线各演化阶段的相组份构成变化分析是合理的。因此，可以根据图 2 中的平均静水压-体应变曲线研究室温铈 $\gamma\rightarrow\alpha$ 相变的力学特性。

至于单一 α 相区内实验曲线与 M. J. Lipp 等[9]、I. K. Jeong 等[11]、Z. Wang 等[12]的等静压实验结果之间的体应变差距，可主要归因于等静压实验结果分散性。因为按照图 2 的相区划分，室温铈 $\gamma\rightarrow\alpha$ 相变的体应变变化量约为 12%，与等静压研究获得的 13～17%的体积跃变范围基本保持一致。

加载和卸载静水压-体应变曲线(图 2 中的曲线 2)的载荷峰值为 1.5 GPa，处于实验有效测试的静水压范围内。其中，曲线的加载部份与加载静水压-体应变曲线基本重合；曲线的卸载部份近似为以1.1 GPa 静水压或 16.0%体应变为拐点的两个线性段(图 2 中参考线)。按照曲线拐折变化对曲线的卸载部份进行相组份构成划分：1.1 GPa 静水压以上部份与单一 α 相区的曲线斜率基本保持一致，因此该阶段对应于卸载延伸的单一 α 相区；1.1 GPa 静水压以下部份与相变过渡区的静水压-体应变曲线平行，并延伸至 0.6 GPa 静水压处与单一 γ 相区的静水压-体应变曲线相交，所以将该阶段视为 γ 和 α 两相共存的逆相变过渡区。

3　$\gamma\rightarrow\alpha$ 相变及逆相变特性

图 2 中的曲线 1 和曲线 2 呈现出两个明显的力学特征：(1) 铈 $\gamma\leftrightarrow\alpha$ 室温相变和逆相变过渡区以线性单调递增或单调递减方式演化；(2) 铈 $\gamma\rightarrow\alpha$ 室温相变具有明显的滞后现象。逆相变过渡区的静水压-体应变曲线滞后相变过渡区的静水压-体应变曲线约 0.15 GPa 静水压。

根据特征(1)的认识，铈 $\gamma\rightarrow\alpha$ 室温相变是体积连续变化的过程，因此，不能按照以往研究所认识的体积间断来判断为一级相变。但是，考虑到特征(2)的滞后现象，可以按照文献[17]中提及的相变静水压滞后特征，仍然将铈 $\gamma\rightarrow\alpha$ 室温相变归类为一级相变。另外，根据相变和逆相变过渡区的静水压-体应变单调演化特征，直观判断铈 $\gamma\leftrightarrow\alpha$ 相变和逆相变过程的驱动机制为静水压驱动的 γ 和 α 两相混合比例转变。

在相变和逆相变特征上，一维应变动载实验结果与等静压研究结果存在部份差异。在相变特征方面，虽然按照静水压-体应变曲线拐折判断的相变过渡区静水压范围与等静压研究的一致，但从图 2 的曲线 1 与相变划分参考线的之间对比可以看出：曲线 1 从单一 γ 相区中后期(0.6 GPa 静水压处)开始就出现了与单一 γ 相区参考线偏离的趋势；静水压增加到单一 α 相区初期(1.7 GPa 静水压处)，曲线 1 才与单一 α 相区参考线汇合。所以，在一维应变动载实验中，实际相变过渡区的静水压范围应整体高于等静压研究识别的 0.75～1.24 GPa 静水压范围。在逆相变特征方面，由图 2 中曲线 2 确定的逆相变过渡区静水压范围是 0.6～1.1 GPa。该范围与相变过渡区的静水压范围(0.8～1.3 GPa)有较大程度的重叠。这不同于 F. Decremps 等[10]提出的“逆相变过渡区静水压水平整体低于相变过渡区静水压水平”。

上述不同研究结果的特征差异可能来自两个方面：(1) 一维应变动载实验与等静压实验在应变率水平和应力状态上的差异；(2) 等静压实验在相变过渡区的测量结果异常。在应变率方面，图 2 的曲线 1、曲线 2 在相变过渡区的静水压加载响应速率分别为 1.2×10^{13} 和 8×10^{12} Pa/s，而 F. Decremps 等[10]等静压研究的加载速率为 67 Pa/s，两者差距显著；在应力状态方面，一维应变动载实验较等静压实验增加了较强的剪切流动作用，而剪切流动作用是诱发相变的机制之一，如马氏体相变。另外，从图 2 中的 M. J. Lipp 等[9]研究结果看，过渡相区内的 γ 相和 α 相的体积压缩率大幅度下降。这与单一 γ 相区和单一 α 相区的静水压-体应变响应有显著区别。M. J. Lipp 等[9]和 F. Decremps 等[10]的研究中均明确指出了铈 $\gamma\rightarrow\alpha$ 相变过渡区内的体积压缩率的异常，但对其产生原因尚无法做出合理的解释。

4　$\gamma\rightarrow\alpha$ 相变模型分析

基于图 2 所示的静水压-体应变曲线演化的分段线性关系以及 $\gamma\rightarrow\alpha$ 相变过渡区内 γ 和 α 两相组份均匀混合的机理，构建铈 $\gamma\rightarrow\alpha$ 室温相变的静水压-体应变模型：

$$\begin{cases} p=K_\gamma\varepsilon_V & p<p_0 \\ p=\overline{K}(\varepsilon_V-\varepsilon_0)=\overline{K}\left[(1-x)\,p/K_\gamma+x(p/K_\alpha+\varepsilon_1)-\varepsilon_0\right] & p_1\geqslant p\geqslant p_0 \\ p=K_\alpha(\varepsilon_V-\varepsilon_1) & p>p_1 \end{cases} \tag{2}$$

式中：单一 γ 相区、单一 α 相区和过渡相区的线性参数 K_γ、K_α、$\overline{K}$、ε_0、ε_1 由实验曲线拟合分别确定为 18 GPa、25 GPa、4.2 GPa、−0.146、0.115，相变起/止静水压 p_0、p_1 分别为 0.8、1.3 GPa，x 为相变过渡区内 γ 和 α 相组份的转化比例因子。在 0.8 GPa 静水压时，$x=0$；在 1.3 GPa 静水压时，$x\approx1$。基于铈 $\gamma\rightarrow\alpha$ 相变过程的静水压驱动机制，x 可表述为 p 的一阶近似泰勒展开函数：

$$x \approx a_1 (p - p_0) \qquad p_1 \geqslant p \geqslant p_0 \tag{3}$$

式中：a_1 值通过相变过渡区静水压-体应变模型曲线与实验曲线的对比拟合，确定为 1.6×10^{-9} Pa^{-1}。

使用式(2)和式(3)可描述铈 $\gamma\rightarrow\alpha$ 室温相变的静水压-体应变关系。模型描述效果与实验曲线的对比见图 3。可以看出，模型曲线与实验曲线基本一致。此外，根据式(3)估算的相变结束静水压处的 $\gamma\rightarrow\alpha$ 相转化率约为 80%，接近 100%的理想值。考虑到模型的近似性，这一比例是合理的。因此按照两相均匀混合机制描述铈 $\gamma\rightarrow\alpha$ 相变过程是可行的。

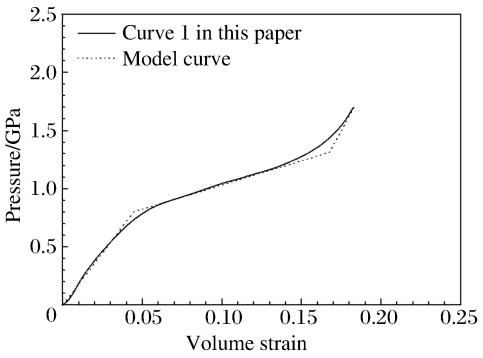

图 3 室温铈静水压-体应变的实验曲线与模型曲线对比

Fig. 3 Comparison of experimental and model simulating curves of hydrostatic pressure and volume strain of cerium at room temperature

5 结 论

通过试样组件尺寸匹配设计的被动围压 SHPB 实验，获得了 99.8%纯铈在 1.7 GPa 静水压内的、覆盖单一 γ 和 α 相以及相变和逆相变过渡区的室温动态静水压-体应变连续曲线。研究显示室温铈 $\gamma\rightarrow\alpha$ 相变具有以下特征。(1) 在相变和逆相变过渡区内，室温铈 $\gamma\leftrightarrow\alpha$ 相变和逆相变的静水压-体应变曲线按照约 4.2 GPa 体模量的单调线性关系演化。相变和逆相变过渡区的静水压分布范围分别为 0.8～1.3 GPa 和 0.6～1.1 GPa。相变过渡区的体积收缩量为 12%。(2) 室温铈 $\gamma\rightarrow\alpha$ 相变是具有明显滞后现象的一级相变。逆相变过渡区的静水压-体应变曲线平行于相变过渡区的静水压-体应变曲线，并滞后约 0.15 GPa 静水压。(3) 室温铈 $\gamma\rightarrow\alpha$ 相变机制为 γ 和 α 两相均匀混合、静水压驱动两相组份转化。

基于研究确定的室温铈 $\gamma\rightarrow\alpha$ 相变机制，构建了描述铈 $\gamma\rightarrow\alpha$ 相变前后以及相变过程的静水压-体应变响应的三段线性模型。模型描述结果与实验曲线良好吻合。

参考文献：

[1] Nikolaev A V, Tsvyashchenko A V. The puzzle of the $\gamma\rightarrow\alpha$ and other phase transitions in cerium[J]. Physics-Uspekhi, 2012,55(7):657-680.

[2] Bridgman P W. The compression of 39 substances to 100,000 kg/cm[J]. Proceedings of American Academy of Arts and Sciences, 1927,62:207.

[3] Koskenmaki D C and Gschneidner J K A. Handbook on the physics and chemistry of rare earths[M]. Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1978.

[4] Allen J W, Martin R W. Kondo volume collapse and the $\gamma\rightarrow\alpha$ transition in cerium[J]. Physical Review Letters, 1982,49(15):1106-1110.

[5] Voronov F F, Goncharova V A, Stal'gorava O V. Elastic properties of cerium at the pressures up to 84 kbar and the temperature of 293 K[J]. Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics, 1979,49:687.

[6] Johansson B, Abrikosov I A, Alden M, et al. Calculated phase diagram for the $\gamma\leftrightarrow\alpha$ transition in Ce[J]. Physical Review Letters, 1995,74(12):2335-2338.

[7] Amadon B, Biermann S, Georges A, et al. The γ-α transition of cerium is entropy driven[J]. Physical Review Letters, 2006,96(6):066402-1-4.

[8] Held K, McMaham A K, Scalettar R J. Cerium volume collapse: Results from the merger of dynamical mean-field theory and local density approximation[J]. Physical Review Letters, 2001,87(27):276404.

[9] Lipp M J, Jackson D, Cynn H, et al. Thermal signatures of the Kondo volume collapse in cerium[J]. Physical Re-

view Letters, 2008,101(16):165703-1-4.

[10] Decremps F, Belhadi L, Farber D L, et al. Diffusionless $\gamma\rightarrow\alpha$ phase transition in polycrystalline and single-crystal cerium[J]. Physical Review Letters, 2011,106(6):065701.

[11] Jeong I K, Darling T W, Graf M J, et al. Role of the lattice in the $\gamma\rightarrow\alpha$ phase transition of ce: a high-pressure neutron and X-ray diffraction study[J]. Physical Review Letters, 2004,82(10):092102.

[12] Wang Z, Bi Y, Xu L, et al. Elasticity of cerium up to 4.4 GPa by sound velocity measurements under hydrostatic pressure[J]. Materials Research Express, 2014,1(2):026501-1-9.

[13] Rueff J P, Itie J P, Taguchi M, et al. Probing the γ-α transition in bulk Ce under pressure: a direct investigation by resonant inelastic X-ray scattering[J]. Physical Review Letters, 2006,96(3):237403-1-4.

[14] Bassett W A. Diamond anvil cell, 50th birthday[J]. High Pressure Research, 2009,29(2):163-186.

[15] Wang Z, Liu Y, Bi Y, et al. Hydrostatic pressure and temperature calibration based on phase diagram of bismuth [J]. High Pressure Research, An International Journal, 2012,32(2):167-175.

[16] 李英雷，叶想平，张祖根，等. 一种适用于低体模量材料的被动围压 SHPB 实验设计[J]. 爆炸与冲击，2014,34(6):667-672.
Li Yinglei, Ye Xiangping, Zhang Zugen, et al. A design of passive confined SHPB experiment for materials with low bulk modulus[J]. Explosion and Shcok Waves, 2014,34(6):667-672.

[17] 冯端. 金属物理学(第 2 卷 相变)[M]. 北京：科学出版社，2000:9-10.

Dynamic characteristics of the $\gamma\rightarrow\alpha$ phase transition of cerium at room temperature

Li Yinglei, Ye Xiangping, Wang Zhigang

(*National Key Laboratory for Shock Wave and Detonation Physics Research, Institute of Fluid Physics, CAEP, Mianyang* 621999, *Sichuan, China*)

Abstract: The $\gamma\rightarrow\alpha$ phase transition of 99.8% purity cerium was investigated using the passive confined split Hopkinson pressure bar experiment under a hydrostatic pressure up to 1.7GPa and at room temperature, the relationship of the hydrostatic pressure with the volume strain covering the whole process of $\gamma\leftrightarrow\alpha$ phase transformation was obtained, and the hysteresis loop was observed. The results show that the $\gamma\rightarrow\alpha$ phase transition is the first-order with hysteresis rather than the first-order with volume discontinuity as recognized in previous researches. The $\gamma\rightarrow\alpha$ phase transition occurs under the hydrostatic pressure ranging from 0.8 GPa to 1.3 GPa, whereas the inverse phase transition occurs under the hydrostatic pressure ranging from 1.1 to 0.6 GPa. The hysteresis loop shows a gap of 0.15 GPa hydrostatic pressure between the curve of hydrostatic pressure and volume strain during the $\gamma\rightarrow\alpha$ phase transition and that during the inverse phase transition. The curves of the hydrostatic pressure and volume strain during the $\gamma\leftrightarrow\alpha$ phase transition were linear with the bulk modulus of 4.2 GPa. The mechanism behind the $\gamma\leftrightarrow\alpha$ phase transition is that the hydrostatic pressure drives the conversion between the phases of γ and α, which coexist during the $\gamma\leftrightarrow\alpha$ phase transition. Based on the mechanism of phase transition, a tri-segment linear model was constituted to describe the response of the hydrostatic pressure and volume strain in the process of $\gamma\rightarrow\alpha$ phase transition. The modeled curve is found to be in good agree with the experimental curve.

Keywords: cerium; phase transition; hydrostatic pressure; phase transition model

(责任编辑　王小飞)