DOI:10.19789/j.1004-9398.2018.06.006



# 高压下铬的状态方程和强度研究*

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,四川 达州 635000; 2. 达州智能制造产业技术研究院,四川 达州 635000;
3. 中国科学院高能物理研究所,北京 100049)

**摘 要**

在以氦气为传压介质加压到 47 GPa 和径向衍射实验加压到 68 GPa 的实验中,研究了铬在高压下的状态方程和强度. 准静水压的数据得到铬的体弹模量和其一阶导数分别是 190.5(16) GPa 和 4.54(12). 固定体弹模量的一阶导数为 4.82,得到的体弹模量是 187.2(4) GPa. 结合高压下的剪切模量,发现铬在 19 GPa 由于塑性形变而发生屈服,此时的差应力是 0.72 GPa. 在 68 GPa 时,铬的最大差应力为 0.95 GPa.

**关键词:** 铬,状态方程,强度,高压,径向衍射.
**中图分类号:** O521

## 0 引 言

压力能有效地改变物质内部原子间距,使得相邻电子轨道重叠度增加,进而对物质的能级以及能带结构产生影响,从而改变物质的状态、结构与性质. 压致晶格结构和性质的研究与利用不仅在材料科学、物理科学、地球物理科学方面具有重要研究意义,而且对军事科学、生命科学等领域有深远的影响. 铬(Cr)是一种体心立方(bcc)结构的过渡金属,它在高压下的状态方程是早期文献的研究热点. 早期工作者用超声波[1]、冲击波[2],金刚石对顶砧(DAC)[3-4]技术研究了铬的状态方程. Palmer 和 Lee[1] 用超声波方法得到了铬的体弹模量为 165.0 GPa. McQueen 等[2] 用冲击波方法得到了体弹模量和其一阶导数分别为 $K_0 = 192.5$ GPa 和 $K_0' = 4.89$. Ming 和 Manghnani[3] 利用甲乙醇为传压介质研究压力加到 8 GPa,得到其体弹模量为 193(6) GPa. Jaramillo 等[4] 用高压 X 射线衍射在温度小于 8 K 的环境中拟合晶胞参数的一阶 Birch 方程得到了其体弹模量为186.3(4) GPa.

需要注意的是,文献报道[1-4]的体弹模量存在差异. 体弹模量的确定非常依赖于静水压状况[5]. 由于传压介质的固化,没有传压介质能在压力超过 15 GPa 以后还能提供完全的静水压环境[6-9]. 以 He 作为传压介质可以非常好地达到真实的热动力学状态,因为它帮助减小由于剪切力而引起的效应[10]. 另一方面,尽管有一些对铬的状态方程研究的文献,但是到目前为止,还没有文献对其强度进行研究.

本文中,用角散径向衍射技术在准静水压环境以 He 作为传压介质研究压力加到 47 GPa,得到了压力-体积($P$-$V$)压缩曲线. 此外,利用角散径向衍射技术研究了铬到 68 GPa 的强度.

## 1 实验设计

铬样品购买于阿法埃莎(Alfa Aesar)公司,颗粒粒度小于 22 μm,样品的纯度是 99.2%. 对于角散轴向 X 射线衍射实验,用台面大小为 300 μm 的改进型的 Mao-Bell 金刚石对顶砧. 对于充氦气(He)的准静水压实验,T301 封垫被预压到约 35 μm 厚度,并在压痕中间打直径为 160 μm 的样品孔. 40~50 μm 大小的样品片被放到样品孔中心位置,再放上一颗大小约为 10 μm 的红宝石作为压标[11]. 用气体加压装置加到 30 000 psi 高压(等价于 0.165 GPa),取出

收稿日期: 2017-10-14
* 国家自然科学基金项目(10875142,11079040);中国科学院基金(KJCX2-SWN03,KJCX2-SW-N20);四川省教育厅科研项目(18ZB0506);四川文理学院科研项目(2017KZ001Z).
**通信作者



(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

后再用机械装置对 DAC 进行手动加压到 3 GPa.

选用台面直径为 300 μm 的两柱全景 DAC 进行径向衍射实验. 预压 Be 封垫到约 25 μm 厚度,在压痕的正中间打大小为 60 μm 的样品孔. 样品被压片,再被填入到样品孔中. 在样品表面的中间位置装入直径为 10 μm 的红宝石作为压标[11]. 选择红宝石,是因为其没有衍射峰,从而可以避免衍射峰重叠. 为了增大剪切力,径向衍射实验不加传压介质. 实验中 DAC 转过 28°以减小 Be 封垫的衍射峰影响[12].

轴向衍射实验和径向衍射实验均在北京同步辐射装置的 4W2 实验站上进行,实验的单色光波长是 0.619 9 Å,半高全宽分别是 30 μm(水平)和 12μm(垂直). 衍射谱由 Mar345 成像板接收,接收到的数据由 Fit2D 软件[13]进行分析,距离和角度由 $CeO_2$ 进行标定. 径向衍射每个压力点在采谱前先放置 30 min使样品中的应力充分释放,随后采谱,采谱时间为 15 ~ 20 min. 轴向衍射技术的曝光时间为 7 min.

## 2　理论介绍

X 射线径向衍射数据用 Singh, Singh[14] 和 Balasingh[15] 提出的晶格应变理论进行分析. 根据该理论,测得的 $d_m(hkl)$ 是 $\Psi$ 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 $d$ 值,$d_p(hkl)$ 是静水压环境下的 $d$ 值.

公式(1)中的 $\Psi$ 表示为:

$$\cos\psi_{hkl} = \sin\beta\cos\delta\cos\theta_{hkl} + \cos\beta\sin\theta_{hkl}, \quad (2)$$

其中 $\theta$ 是衍射角,$\delta$ 是成像板中的几何角度,$\beta$ 等于 28°(径向衍射实验将 DAC 转过 28°).

公式(1)中的 $Q(hkl)$ 是晶格应变,可以表示为:

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

$G$ 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 $hkl$ 引起的平均效应. $a$ 确定了 Reuss 近似和 Voigt 近似的比重. 在绝大多数高压实验中,令 $a = 1$. 由此,差应力的公式[16]可以推导出来:

$$t = 6G < Q(hkl) >, \quad (4)$$

$< Q(hkl) >$ 表示所有 $Q(hkl)$ 的平均值. $G$ 是粉末样品的剪切模量,而且 $G$ 可由超声波结果外推和理论计算得到.

## 3　结果与讨论

对于准静水压实验,衍射谱的一维积分图见图 1. 图中可以看到铬的三个峰(110)、(200)、(211)一直存在,而且铬一直保持 bcc 结构到实验的最高压力 47 GPa.

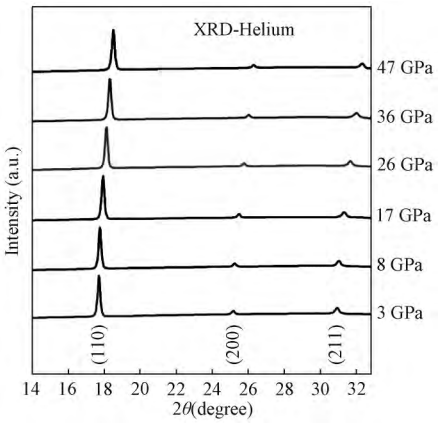



图 1　轴向衍射准静水压实验的衍射谱积分图

对于径向衍射实验,采集得到的衍射谱用 Fit2D 软件[13]处理,再用 Multifuit4.2[17]软件进行进一步分析. 选择衍射环从 90°到 180°,每 5°进行积分. 铬的径向衍射实验研究到 68 GPa,压力由红宝石压标[11]给出. 图 2 为径向衍射不同压力下 $\psi = 54.7°$ 时的衍射谱积分图. 图中可以观察到铬的 bcc 结构的四个峰(110)、(200)、(211)、(220)在整个压力范围内一直存在,实验压力范围内没有发生相变. 衍射峰位由 Multifit 4.2[17] 用 Pseudo-Voigt 函数拟合得到.

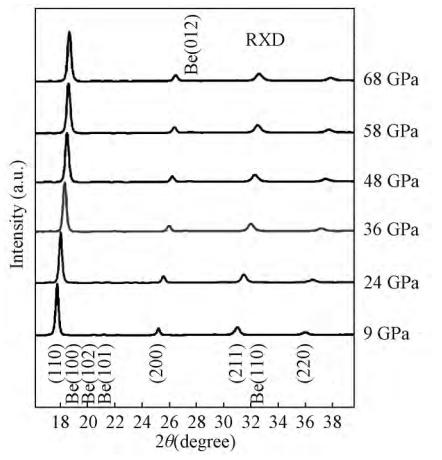



图 2　径向衍射在各压力下 $\psi = 54.7°$ 时的衍射谱积分图



(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

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[14-15]提出的线性关系.

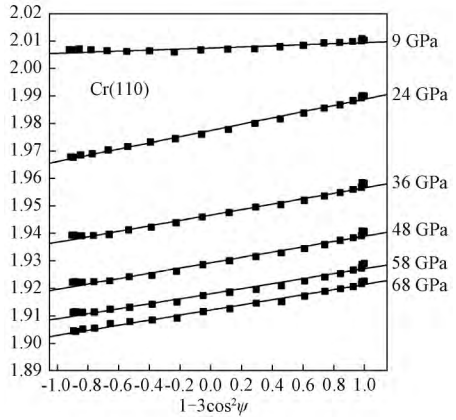



图 3 $d_m(110)$ 随 $1-3\cos^2\psi$ 变化的线性拟合图

对于角度色散 X 射线衍射(ADXRD)实验,晶胞参数由 GSAS 软件[18]的 Le-Bail 精修得到. 轴向衍射实验的 $P-V$ 压缩曲线见图 4,作为比较,早期的轴向 XRD 数据[3-4]也被放到图 4 中.

体积随压力的变化关系由三阶 Brich-Murnaghan 方程拟合,其中三阶 Brich-Murnaghan 方程表示为[19]:

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

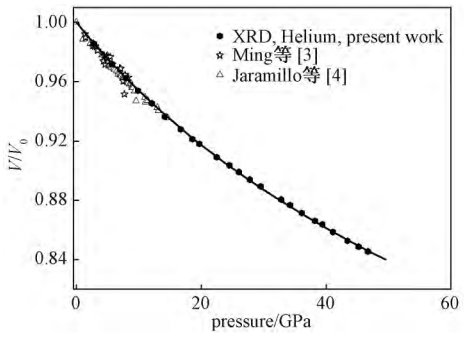



图 4 $P$-$V$ 压缩曲线

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,压缩曲线一直保持连续. 准静水压下的实验数据直到 47 GPa 拟合得到的体弹模量和其一阶导数分别为: $K_0 = 190.5(16)$ GPa, $K_0' = 4.54(12)$. 当 $K_0'$ 固定为 4.82 时,得到的体弹模量是 $K_0 = 187.2(4)$ GPa. 本文铬的体弹模量和其一阶导数的拟合结果同文献值[1-4]的比较见表 1. 可以发现,拟合得到的体弹模量与 Ming 和 Manghnani[3]用甲乙醇作为传压介质的 XRD 衍射实验得到的结果、McQueen 等[2]利用冲击波得到的结果非常一致,但是略大于 Jaramillo 等[4]得到的结果,且远大于 Palmer 和 Lee[1]得到的结果. 此外,在低于 9 GPa 时,甲乙醇可以保持一个非常理想的静水压环境. 这就从侧面表明本文以 He 作为传压介质研究到 47 GPa 的 XRD 实验中得到了非常好的静水压环境.

表 1 本实验拟合得到的以及文献中的体弹模量及其一阶导数对比. 星号表示由晶胞参数的一阶 Birch 方程拟合得到的结果; 酒精表示体积比为 4:1的甲醇乙醇混合液

| $K_0$/GPa | $K_0'$ | $P$/GPa | 实验方法 | 传压介质 | 参考文献 |
|---|---|---|---|---|---|
| 190.5(1.6) | 4.54(0.12) | 3 ~ 47 | X 射线衍射 | 氦 | this work |
| 187.2(0.4) | 4.89(固定) | | | | |
| 165 | | | 超声波 | | Palmer 等[1] |
| 192.5 | 4.89 | | 冲击波 | | McQueen 等[2] |
| 193(6) | 4.89(固定) | 1 ~ 8 | X 射线衍射 | 酒精 | Ming 等[3] |
| 186.3(4) * | | 0 ~ 15 | X 射线衍射 | | Jaramillo 等[4] |

由线性拟合可以得到 $Q(hkl)$,然后对所有的峰取平均可以得到 $t/G$. 图 5 是铬的 $P$-$t/G$ 图. 从图中可以看出,$t/G$ 在超过 19 GPa 后变得平坦,表明此时铬由于屈服发生塑性形变,此时 $t/G$ 的数值为 0.005.

如果知道高压下的剪切模量,每个压力点的差应力可以由公式(4)得出. 对于多晶样品,高压下的剪切模量 $G$ 可以由以下公式[20]得出:

$$G = G_0(1+2f)^{5/2}\left[1 + \left(3K_0\frac{\mathrm{d}G_0}{\mathrm{d}P}/G_0 - 5\right)f\right], \quad (6)$$

此处 $f = 12[(V_0/V)^{2/3} - 1]$,$K_0$ 和 $G_0$ 分别是室压下的体弹模量和剪切模量. 利用铬常压时的剪切模量和其一阶导数[21],根据公式(6)可以求出铬在高压下的剪切模量.

图 6 表示铬的剪切力随压力($P$-$t$)的变化关系图. 从 3 ~ 19 GPa,剪切力可以拟合为: $t = -0.122$



(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

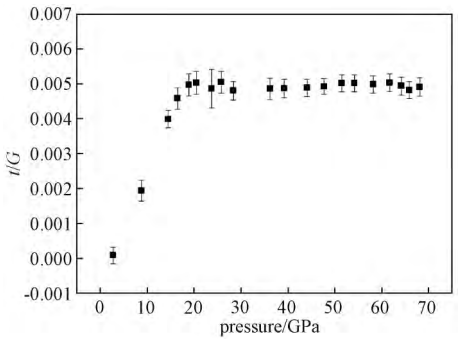



图 5　$t/G$ 随压力的变化图

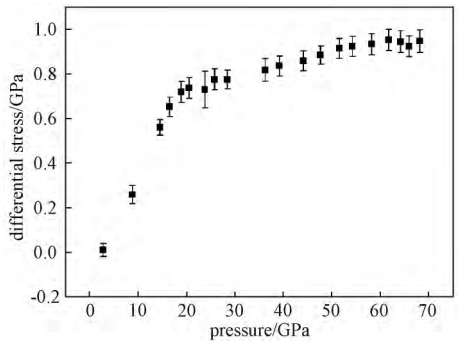



图 6　铬的差应力随压力的变化图

(25) +0.046(2) $P$(GPa). 可以看到,在超过 19 GPa 后,$t$ 变化非常缓慢,说明此时铬由于塑性形变而达到屈服,此时的剪切力为 0.72 GPa. 在68 GPa 时,差应力达到最大值,且为 0.95 GPa.

## 4　结　论

本文中,在改进型的 Mao-Bell 型 DAC 中用角散轴向 X 射线衍射实验中用充氦气的准静水压到 47 GPa,和用角散径向衍射技术研究了铬到 68 GPa 的强度. 轴向准静水压实验得到的体弹模量和其一阶导数分别为: $K_0$ = 190.5(16) GPa, $K_0'$ = 4.54(12). 当 $K_0'$固定为 4.82 时,得到的体弹模量是 187.2(4) GPa. 体弹模量结果和文献报道的数值一致. $t/G$ 在超过 19 GPa 变化缓慢,表明开始发生塑性形变. 根据高压下的剪切模量,发现当铬在 19 GPa 发生塑性形变时,差应力为 0.72 GPa. 差应力从 3 ~ 19 GPa 的变化可以表示为: $t$ = −0.122(25) +0.046(2) $P$(GPa). 在 68 GPa 时,铬的最大的差应力为 0.95 GPa.

## 参　考　文　献

[1] Palmer S B, Lee E W. The elastic constants of chromium [J]. Philosophical Magazine, 1971, 24: 311 – 318.

[2] McQueen R G, Marsh S P, Taylor J W, et al. High-velocity impact phenomena [M]. New York: Academic Press INC, 1970.

[3] Ming L C, Manghnani M H. Isothermal compression of bcc transition metals to 100 kbar [J]. Journal of Applied Physics, 1978, 49: 208 – 212.

[4] Jaramillo R, Feng Y, Rosenbaum T F. Diffraction line-shapes, Fermi surface nesting, and quantum criticality in antiferromagnetic chromium at high pressure [J]. Journal of Applied Physics, 2010, 107: 09E116.

[5] 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: 134106.

[6] Fujishiro I, Piermarini G J, Block S, et al. High pressure in research and industry in proceedings of the 8th AIRAPT conference Uppsala: Vol II [M]. Sweden: ISBN, 1982: 608.

[7] Bell P M, Mao H K. Year book—Carnegie institution of Washington [M]. Charleston, South Carolina: Nabu Press, 1975.

[8] Ragan D D, Clarke D R, Schiferl D. Silicone fluid as a high-pressure medium in diamond anvil cells [J]. Review of Scientific Instruments, 1996, 67: 494 – 496.

[9] Shen Y R, Kumar R S, Pravica M, et al. Characteristics of silicone fluid as a pressure transmitting medium in diamond anvil cells [J]. Review of Scientific Instruments, 2004, 75: 4450 – 4454.

[10] Dewaele A, Loubeyre P, Mezouar M. Equations of state of six metals above 94 GPa [J]. Physical Review B, 2004, 70: 094112.

[11] Mao H K, Xu J, Bell P M. Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions [J]. Journal of Geophysical Research, 1986, 91: 4673 – 4676.

[12] Xiong L, Liu J, Bai L G, et al. Radial X-ray diffraction of tungsten tetraboride to 86 GPa under nonhydrostatic compression [J]. Journal of Applied Physics, 2013, 113: 033507.

[13] Hammersley A P, Svensson S O, Hanfland M, et al. Two-dimensional detector software: from real detector to idealised



(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

image or two-theta scan [J]. High Pressure Research,1996,14:235 - 248.
[14] Singh A K. The lattice strains in a specimen (cubic system) compressed nonhydrostatically in an opposed anvil device [J]. Journal of Applied Physics,1993,73:4278 - 4286.
[15] Singh A K, Balasingh C. The lattice strains in a specimen (hexagonal system) compressed nonhydrostatically in an opposed anvil high pressure setup [J]. Journal of Applied Physics,1994,75:4956 - 4962.
[16] Singh A K. X-ray diffraction from solids under nonhydrostatic compression—some recent studies [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2004,65:1589 - 1596.
[17] Merkel S,Hilairet N. Multifit / Polydefix: a framework for the analysis of polycrystal deformation using X-rays [J]. Journal of Applied Crystallography,2015, 48:1307 - 1313.
[18] Larson A C,Von Dreele R B. General structure analysis system (GSAS) [R]. Los Alamos National Laboratory Report LAUR,1994,86 - 748.
[19] Birch F. Finite strain isotherm and velocities for single-crystal and polycrystalline NaCl at high pressures and 300°K [J]. Journal of Geophysical Research,1978,83:1257 - 1268.
[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]. Journal of Physics and Chemistry of Solids,2006,67:2197 - 2202.
[21] Katahara K W,Nimalendran M,Manghnani M H,et al. Elastic moduli of paramagnetic chromium and Ti-V-Cr alloys [J]. Journal of Physics F: Metal Physics,1979,9:2167 - 2176.

# The Equation of State and Strength of Chromium under High Pressure

Xiong Lun[1,2,3] Li Bin[1,2] Liu Jing[3]

(1. School of Intelligent Manufacturing,Sichuan University of Arts and Science,Dazhou Sichuan 635000;
2. DaZhou Industrial Technology Institute of Intelligent Manufacturing,Dazhou Sichuan 635000;
3. Institute of High Energy Physics,Chinese Academy of Sciences,Beijing 100049)

**Abstract**

We had examined the equation of state and strength of chromium using quasi-hydrostatic X-ray diffraction with helium as pressure medium up to 47 GPa,as well as radial X-ray diffraction up to 68 GPa in a 2-fold paranomic diamond anvil cell. The quasi-hydrostatic X-ray diffraction data yielded a bulk modulus and its pressure derivative were $K_0 = 190.5(16)$ GPa with $K'_0 = 4.54(12)$,respectively. With a fixed $K'_0$ of 4.82,the derived $K_0$ was 187.2 (4) GPa. Combined with independent constraints on the high-pressure shear modulus, we found that chromium sample could support a differential stress of 0.72 GPa when it started to yield with plastic deformation at 19 GPa under uniaxial compression. A maximum differential stress, as high as 0.95 GPa can be supported by chromium at the high pressure of 68 GPa.

**Key words:** chromium, equation of state, strength, high pressure, radial X-ray diffraction.



(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net