

являются линиями потери устойчивости метастабильной фазы. Эти линии приведены на рис. 4. Кривая KAB соответствует потере устойчивости α -Ce, а KC — потере устойчивости фазы α' -Ce. На этом же рисунке изображены линия фазового равновесия α — α' с критической точкой K ,

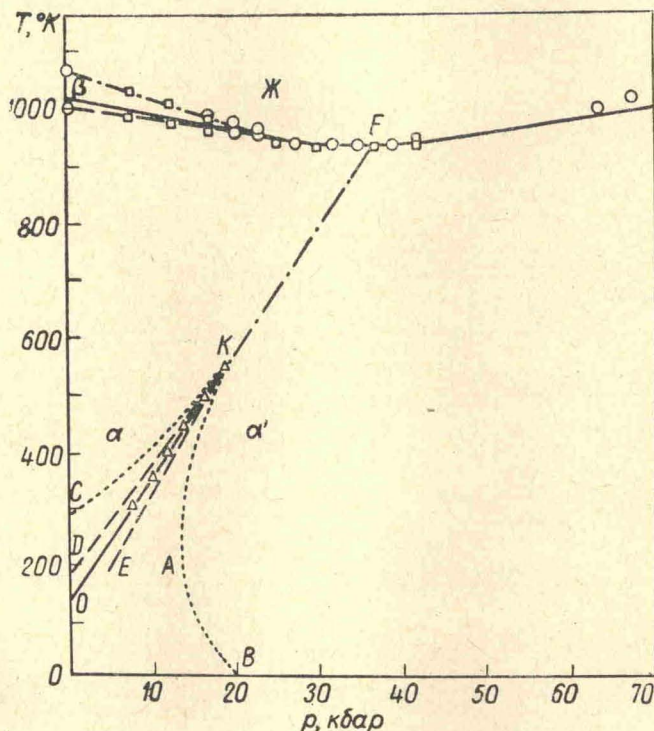


Рис. 4. Фазовая p — T диаграмма церия:

— рассчитанные линии равновесия α — α' -фаз и кривая плавления; рассчитанные линии потери устойчивости; — кривая плавления ОЦК фазы церия (β) и KF — кривая минимума термодинамической устойчивости; — линия фазового перехода $\alpha \rightleftharpoons \beta$ и KD , KE — линии, характеризующие гистерезис превращения [2]; Δ , $\square$, $\circ$ — экспериментальные данные [3].

кривая плавления, а также штриховые линии KD и KE , характеризующие гистерезис превращения (см. [2]).

Как и следовало ожидать, кинетические линии фазовых превращений не совпадают с линиями потери устойчивости и расположены значительно ближе к кривой равновесия. Линия KF на рис. 4 соответствует точкам наименьшей термодинамической устойчивости системы в за- критической области ($\frac{\partial^2 G_C}{\partial C^2} = f(C)$ минимальна). Легко показать, что эта линия является простым продолжением прямой OK .

Как видно из рис. 4, α -фаза церия при давлениях до $\sim 13,5$ кбар не теряет термодинамической устойчивости вплоть до 0° К. При давлениях ~ 13 — 19 кбар α -фаза имеет два температурных интервала термодинамической устойчивости. Точка A (252° К; $13,45$ кбар) на фазовой диаграмме является особой точкой не только в смысле устойчивости α -Ce, но и по отношению к поведению таких физических свойств, как тепловое расширение, сжимаемость, теплоемкость.

На рис. 5 приведены кривые зависимости термодинамического потенциала системы от концентрации для различных случаев: вдоль линии фазового равновесия и вдоль изотермического сечения при температуре

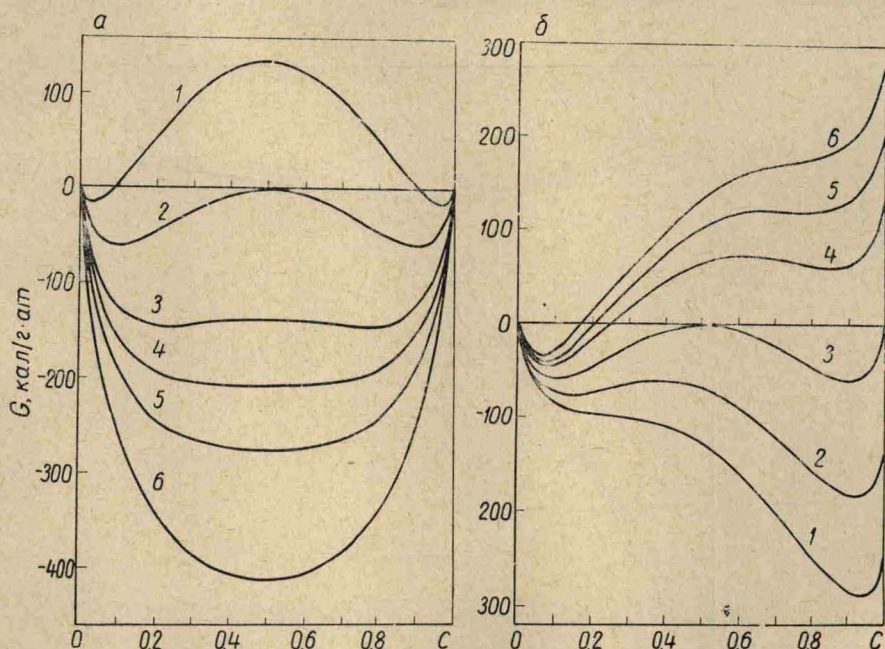


Рис. 5. Кривые зависимости термодинамического потенциала «псевдобинарной» системы от концентрации.

a — вдоль линии фазового равновесия: 1 — 300° К, 7,5 кбар; 2 — 400° К, 12,2 кбар; 3 — 500° К, 16,8 кбар; 4 — 550° К, 19,2 кбар; 5 — 600° К, 21,5 кбар; 6 — 700° К, 26,2 кбар. *б* — изотермические кривые при $T = 400^\circ \text{К}$: 1 — $p = 9,1$; 2 — 10,5; 3 — 12,2; 4 — 13,9; 5 — 15,0; 6 — 15,7 кбар.

400° К. Эти кривые наглядно иллюстрируют высказанные выше положения об особенностях фазовой p — T диаграммы церия.

Кривая плавления. Рассмотрим теперь p — T диаграмму плавления церия. По данным работы [3], температура плавления церия в зависимости от давления имеет минимум. Такую особенность кривой плавления церия Джаяраман связывает с тем, что при нулевом давлении радиус атома (иона) в жидкости меньше, чем в твердом состоянии, вследствие большей степени ионизации в жидкости. Предполагая, что плотность жидкого церия мало изменяется с давлением, он интерпретирует кривую плавления церия на основе рассмотрения изменения под влиянием давления плотности только твердой ГЦК фазы.

Рассчитывая кривую плавления церия в рамках представлений Джаярамана, примем термодинамический потенциал жидкости

$$G_{\text{ж}} = E_{\text{ж}} - TS_{\text{ж}} + pV_{\text{ж}}. \quad (14)$$

Параметры $E_{\text{ж}}$, $S_{\text{ж}}$ и $V_{\text{ж}}$ принимаются не зависимыми ни от температуры, ни от давления. Такое предположение идентично предположению о неизменности концентрации ионов разного сорта. При этом не обязательно предполагать, что все ионы жидкости четырехвалентны. Поскольку концентрация не входит в явном виде в (14), то вопрос о величине этой постоянной концентрации остается открытым.