

纳秒尺度金属熔化相变数值模拟及实验验证*

张世来 刘福生[†] 彭小娟 张明建 李永宏 马小娟 薛学东

(西南交通大学高压物理实验室, 成都 610031)

(2010年3月16日收到; 2010年5月6日收到修改稿)

本文基于非均匀成核相变动力学理论和热传导方程研究了在极快速升温(10^{12} K/s)条件下金属达到过热状态后发生熔化相变时,通过金属/光学窗口界面温度的演化历史研究了金属内部温度的变化情况. 分析结果表明,当金属内部无熔化发生时,界面温度将很快达到平衡,此变化满足理想接触界面模型;而当金属内部有熔化发生时,界面温度受熔化速率的影响不能立即达到平衡而是经历了一个下降的弛豫过程. 计算结果与实验观测结果进行比较后发现两者符合得较好,由此可以获得金属在高压下的熔化速率,熔化温度等相关信息. 本文的研究为金属在高压下的熔化线和熔化速率的研究及测量提供了一种新的理论方法和实验判据.

关键词: 相变动力学, 热传导, 金属铁, 冲击波

PACS: 44.10.+i, 64.70.dj, 62.50.Ef

1. 引言

金属在高温高压条件下的熔化,即固/液相变,在地球物理、凝聚态物理研究中都具有十分重要的意义^[1-5]. 本文以金属铁为例,研究了其在极快速升温(10^{12} K/s)条件下达到过热状态时发生纳秒尺度的熔化相变的相关性质. 冲击波加载技术是现有快速升温的主要技术之一^[6,7]. 在金属冲击温度测量的实验中,金属内部温度的变化历史是不能直接被实验观测到的,而是借助于一个光学窗口与金属紧密接触,然后观测金属/窗口的界面温度的变化历史,从而推算出金属内部温度情况^[8,9]. 在以往的金屬冲击测温理论中,金属经过冲击波冲击-卸载以后,如果金属内部没有发生熔化相变现象,那么金属/窗口界面的温度很快达到平衡^[10,11];但如果卸载温度高于此压力(卸载压力)下的金属熔化温度时,那么金属将处于过热状态而发生熔化相变,且当熔化速率为有限值时,界面温度将在一定时间范围内经历一个下降的弛豫过程. 此下降过程的幅度和时间跨度直接与金属内部的熔化过程相关联. 本文结合基于非均匀成核相变动力学理论和热传导方程模拟了金属铁在冲击-卸载后达到过热状态而

发生熔化时的铁/蓝宝石界面温度的变化历史. 并借助于实验,本文观测了铁在 147 GPa 条件下发生过热熔化时的界面温度弛豫现象. 将理论计算的结果与实验观测结果比较分析后发现两者符合得较好,由此能够确定出金属过热熔化相变的相关信息,例如熔化速率、熔化温度.

2. 理论模型

如图 1 所示,铁被冲击压缩到温度为 T_H (冲击温度)和压力为 P_H (冲击压力)状态后,当冲击波(向右)到达铁/蓝宝石界面时,由于蓝宝石冲击阻抗小于铁,因此随后在铁中产生一个反向(向左)的稀疏波,而在蓝宝石中产生向右的冲击波. 随着稀疏波在铁中传播,其内部压力和温度都分别在瞬间下降到 P_R (卸载压力)和 T_R (卸载温度);而在蓝宝石中,随着冲击波的传播,其内部压力和温度都将升高(压力为 P_R , 温度为 T_W). 如果此时铁的温度 T_R 大于铁在压力 P_R 下的熔化温度 T_M , 那么铁内部将发生熔化相变. 因为稀疏波在铁内传播过程是一个体积拉伸膨胀过程^[9];所以随着稀疏波的传播,铁内部会产生大量缺陷^[12],而在这些缺陷附近极易成核^[13],因此本文设铁内部在此条件发生的熔化满

* 国家自然科学基金(批准号:10874141)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: fusheng_l@sohu.com

足非均匀成核理论^[14],且成球形长大.如图1所示,在铁内部,稀疏波经过的位置立即形成球形液核且随后长大,所以稀疏波先通过的位置的液核体积应比后通过的要大.铁与蓝宝石经冲击以后,它们的一些物理性质(如密度,热传导系数等)会发生改变(如体积的变化:图1中虚线表示冲击以前的体积,冲击后铁和蓝宝石体积都发生了变化.此体积变化可根据式 $V = V_0 \left(1 - \frac{u}{c_0 + \lambda u}\right)$ ^[9] 求出,其中 V_0 是冲击前体积, u 是冲击波后粒子速度,其他参数是与材料相关的常量,见表1).

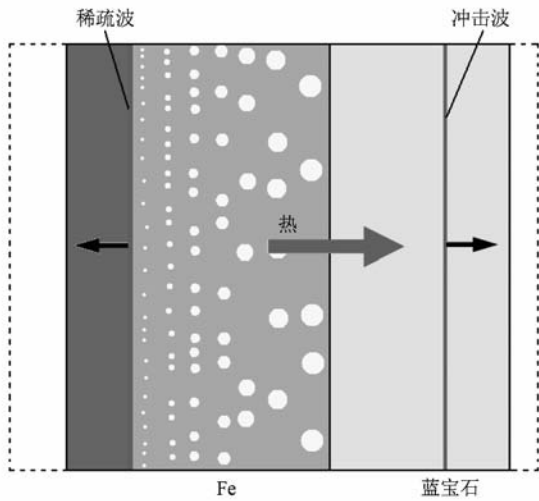


图1 理论模型原理示意图

冲击-卸载后,窗口蓝宝石的温度比铁的低,即 $T_w < T_R$, 故整个系统的热分布还要受到热传导的影响.所以,系统的温度分布由熔化过程和热传导

表1 本文计算采用的相关材料参数

	$\rho_0 / (\text{g}/\text{cm}^3)$	$c_0 / (10^3 \text{m}/\text{s})$	λ	$K_0 / (\text{W}/\text{m} \cdot \text{K})$	$C_V / (10^3 \text{J}/\text{kg} \cdot \text{K})$	γ_0
Fe	7.85 ^{a)}	3.955 ^{a)}	1.58 ^{a)}	80 ^{e)}	0.446	1.9 ^{e)}
Al ₂ O ₃	3.977 ^{b)}	8.724 ^{b)}	0.975 ^{b)}	36.6 ^{e)}	1.223	1.32 ^{d)}

a)取自文献[2],b)取自文献[16],c)取自文献[17],d)取自文献[18],e)取自文献[19].

$Q_m(x, t)$ 是熔化相变吸收的热量,它是位置与时间的函数.根据相变动力学理论^{[20][21]},可将铁熔化相变过程分为液核产生和长大两个阶段.新相占总体积的体积分数为 $f = V^\beta / V$, 其中 V^β 表示新相总体积, V 是冲击-卸载后总体积,设 f 满足 Johnson-Mehl-Avrami (JMA) 式^[20], 即

$$-\ln(1-f) = \frac{4\pi}{3} \int_0^t G^3 N(t-\tau)^3 d\tau, \quad (3)$$

其中 G 是相变驱动力,设其变化率与过热度

过程两者耦合的结果决定,即满足^[15]

$$K_1 \frac{\partial^2 T_1(x, t)}{\partial x^2} + \frac{1}{\mu} \frac{\partial Q_m(x, t)}{\partial t} = \rho_1 C_{V,1} \frac{\partial T_1(x, t)}{\partial t}, \quad (\text{铁样品}), \quad (1)$$

$$K_2 \frac{\partial^2 T_2(x, t)}{\partial x^2} = \rho_2 C_{V,2} \frac{\partial T_2(x, t)}{\partial t}, \quad (\text{蓝宝石窗口}). \quad (2)$$

求解(1),(2)微分方程的初始条件和边界条件分别表示为

$$T(x, 0) = \begin{cases} T_R, & (x < 0), \\ T_w, & (x > 0), \end{cases}$$

$$T_1(0, t) = T_2(0, t),$$

$$K_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} = K_2 \frac{\partial T_2}{\partial x},$$

式中 K_i 代表热传导系数,它随密度和温度的变化, μ 为摩尔质量, $C_{V,i}$ 为比热.根据文献[9],铁在高温高压下的热传导系数可以利用 $K = K_0 \exp\left[2\gamma_0 \left(1 - \frac{V}{V_0}\right)\right]$ 关系式进行修正.蓝宝石的热传导系数也是随温度与压强变化而变化的.可先用 $K(0, T) = A_1 + B_1/T$ 的经验关系式外推到常压下但温度为 T_w 的 K 值,然后再用德拜-格林艾森近似关系 $\delta K/K \approx 7\delta\rho/\rho$ 修正到对应于 T_w 和 ρ_w 状态的 K 值.在上面的计算中,常压下但温度为 T_w 的密度值可用热膨胀系数的一个经验关系式 $-\ln\rho/dT = A_2 + B_2/T$. 其中 $A_1 = -2.599 \text{ W}/\text{m} \cdot \text{K}$, $B_1 = 1.176 \times 10^4 \text{ W}/\text{m}$, $A_2 = 1.62 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, $B_2 = 1.1 \times 10^{-8} \text{ K}^{-2}$. 计算过程中需要的其他材料参数见表1.

$\left(\theta(t) = \frac{T(t)}{T_M} - 1\right)$ ^[6] 和熔化温度 T_M 成正比,即满足

$$G = C_2 \theta(t) T_M, \quad (4)$$

其中 C_2 是核长大温度影响系数.设新相 β 为球状,且各向都以速率 G 同性长大,则 β 区域体积 V^β 自 $t = \tau$ 开始增加,即满足

$$V^\beta = 0, \quad (t < \tau), \\ V^\beta = \frac{4\pi}{3} G^3 (t - \tau)^3, \quad (t > \tau). \quad (5)$$

令 N 为成核率,设铁体积内部温度高于熔化温度的

部分可形成新核,且在时间 $t = \tau$ 成核率与过热度、熔化温度和母相含量成正比,即

$$\dot{N}(\tau) = C_1 \theta(\tau) T_M (1 - f), \quad (6)$$

其中 $\theta(\tau)$ 是 $t = \tau$ 时刻的过热度, f 是新相所含的体积分数, C_1 是成核率的温度系数. 将(3)式和(5)代入(2)式可得

$$-\ln(1 - f) = \frac{4\pi}{3} C_3 T_M^4 \int_0^t \theta^4(t) (1 - f) (t - \tau)^3 d\tau, \quad (7)$$

其中 $C_3 = C_1 \times C_2$, 是熔化体积分数变化率的温度系数. 由(7)式可求出 t 到 $t + \Delta t$ 时刻之间单位总体积内 β 相体积分数的变化,由此可求出 Δt 时间内熔化消耗的热量

$$\Delta Q_m = L \frac{\partial f}{\partial t} \Delta t, \quad (8)$$

其中 L 为摩尔质量的相变潜热 ($L = T_m \Delta S$), ΔS 为等容熔化熵 ($\Delta S = R \ln 2$)^[22], R 是气体常数 ($R = 8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$).

由以上分析可知,热传导系数是温度的函数,熔化吸收的热量也是温度及温度历史的复杂函数,因此方程(1)没有普适的解析解. 本文采用数值差分方法进行求解,空间和时间步长进行了优化,保证计算结果满足收敛要求.

3. 计算结果与分析

根据以上的理论模型介绍可知,当窗口的初始条件,即压力为 P_w^0 , 起始温度为 T_w^0 一定时,只需给定金属铁的初始条件就可以确定界面温度的变化情况. 窗口冲击温度 T_w 是与金属铁的过热度一一对应的,且决定于其内部传播的冲击波的强弱,可根据文献[9]中计算透明物质冲击温度的方法获得,其他初始量的取值见表2. 样品铁的初始条件包括

$$\begin{aligned} \theta &= \theta_0, \\ C_3 &= C_3^0, \quad t = 0 \text{ ns}, \\ T_M &= T_M^0, \end{aligned} \quad (9)$$

其中 $C_3^0 = C_1^0 \times C_2^0$. 通过改变边界条件中过热度,熔化温度以及熔化速率的某一个量,而其他量不变,就可以分析每个参量对铁/蓝宝石界面温度的影响.

1) $T_M^0 = T_M^1, C_3^0 = C_3^1$ (T_M^1 和 C_3^1 的值见表2), θ_0 不同时,界面温度 T_I 的变化情况.

图2中,曲线 a 和 b 表示的是 $\theta_0 \leq 0$ 的情况,即

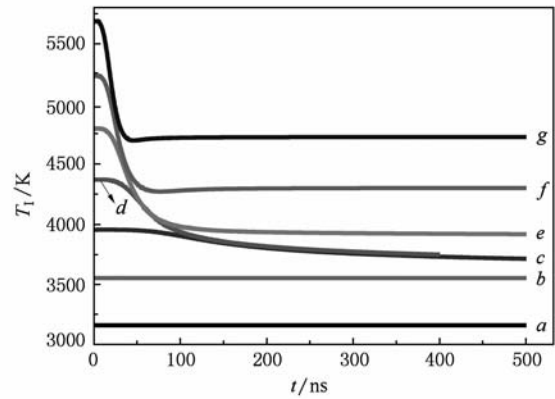


图2 熔化温度和熔化速率相同, θ_0 不同时,界面温度的变化情况(曲线 $a-g$ 对应的 θ_0 值分别为 $-0.1, 0, 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ 和 0.5 ,其中负值表示温度小于熔化温度的情况. 对应的窗口初始温度 T_w^0 为 $1044, 1147, 1253, 1360, 1470, 1581, 1694 \text{ K}$)

未发生熔化相变或极少部分发生熔化相变时,界面温度卸载以后立即趋于稳定,满足经典的 Grover 理想界面模型^[10];当过热度 $\theta_0 > 0$, 界面温度经历了一个下降的弛豫过程,且随着 θ_0 值的增大,卸载温度与熔化温度之间的温差变大,各条曲线的起始值依次增大,下降的幅度及速率都明显变大和加快. 因为熔化发生的驱动力来源于过热,所以过热度越大,熔化发生的越剧烈. 由此可知,在熔化温度和熔化速率不变时,金属内部维持在过热状态的时间是随着过热度的增大而减少的.

2) $\theta_0 = 0.2, C_3^0 = C_3^1$, 窗口起始温度 T_w^0 为 $1360 \text{ K}, T_M^0$ 不同时,界面温度 T_I 的变化情况.

如图3所示, $a-c$ 三条界面温度曲线形态基本

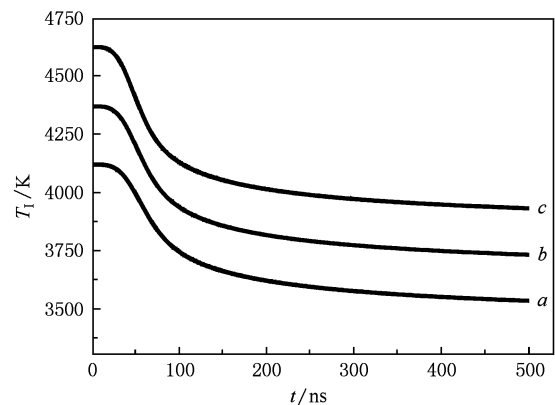


图3 过热度 θ_0 和熔化速率相同, T_M^0 不同时,界面温度的变化情况(曲线 $a-c$ 分别代表 T_M^0 值为 $(95\% \times T_M^1), T_M^1, (105\% \times T_M^1)$ 的情况)

相同,但随着熔化温度的升高,曲线整体沿温度值增大的方向移动.由此可知,当过热度及熔化速率相同时,熔化温度对界面温度的影响是使其整体沿温度轴移动而不改变其变化的走势或基本形态.

3) $\theta_0 = 0.2, T_M^0 = T_M^l$, 窗口起始温度 T_W^0 为 1360 K, C_3^0 不同时,界面温度 T_I 的变化情况.

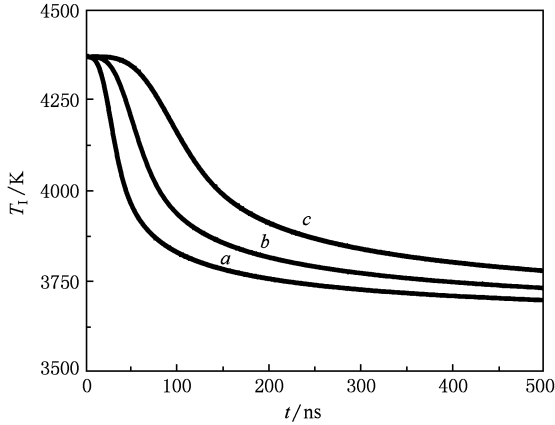


图4 过热度 θ_0 和熔化温度相同, C_3^0 不同时,界面温度的变化情况(曲线 a—c 对应的 C_3^0 值分别为 $C_3^0/10, C_3^0, 10 \times C_3^0$)

如图4所示,当过热度 and 熔化温度不变时,熔化

速率的快慢不改变界面温度的起始值,随着熔化速率的增大,熔化吸收热量增快,所以表现到界面温度上就是使界面温度下降的速率和幅度都增大.

根据以上分析可知,界面温度的变化趋势决定于过热度、熔化温度和熔化速率,如果通过筛选合适的值可以使计算结果与实验观测结果相符合,那么便可以确定出在此压下铁熔化温度和熔化速率的相关信息.

4. 计算结果与实验结果的比较及讨论

本文采用二级轻气炮加载技术将金属铁冲击后卸载到蓝宝石窗口,卸载压力为 147 GPa,即 $P_R = 147\text{GPa}$,并同时利用高分辨率的多通道瞬态高温计系统记录热辐射的光电信号,根据实验观测的信号可拟合出界面温度^[8,9,11],结果如图5中曲线 b 所示.从图中可以看出,界面温度经历了一个下降的弛豫过程,这与无相变冲击界面温度模型^[10]和平衡熔化模型^[11]所得到的结论都不相同.根据本文的理论方法,通过筛选合理的参量(如表2所示)可以使计算结果与实验观测结果符合得较好,如图5所示.

表2 数值模拟的参量

L_1/mm	L_2/mm	N_1	N_2	θ_0	T_M^l/K	T_W^l/K	$C_3^0/(10^{21}\text{个}/\text{m}^2 \cdot \text{s}^2 \cdot \text{K}^2)$
2.0	1.0	1000	600	0.108	4000	1261	1.16

表2中, L_1 与 L_2 表示样品铁和蓝宝石的尺寸.计算中铁的尺寸与实验中铁样品的尺寸(2.01 mm)基本一致.计算中蓝宝石的尺寸小于实验中蓝宝石的尺寸(8.00 mm),由于蓝宝石离界面较远处(大于 1.0 mm)的部分温度基本维持在冲击温度,变化较小. N_1 与 N_2 是铁与蓝宝石所分的格子数,时间步长为 5×10^{-13} s,满足了数值计算结果的收敛性. T_W^l 是根据实验数据,利用文献[9]中计算透明物质冲击温度的方法计算的结果.

表3 数值模拟相关的结果

$C_1^0/(10^{23}\text{个}/\text{m}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{K})$	$N_0/(10^{25}\text{个}/\text{m}^3 \cdot \text{s})$	$C_2^0/(10^{-2}\text{m}/\text{s} \cdot \text{K})$	$G_0/(1/\text{m}/\text{s})$
1	4.3	1.16	5.1

计算结果与实验观测结果相符合时,卸载以后铁内部起始时刻的过热度为 0.108,铁在 147 GPa 压力下的熔化温度 4000 K,根据文献[22]中的三相点求解金属高压下熔化温度的理论方法求出的铁在

由 $C_3^0 = C_1^0 \times C_2^0$ 式可知,熔化速率是由成核率和核长大速率共同决定,所以 C_1^0 和 C_2^0 的取值需要结合实验结果讨论确定.设高温高压条件下金属熔化核长大速率在 m/s 量级^[23],本文通过拟合理论计算结果与实验观测结果可获得铁在 147 GPa 压力下的熔化核长大速率 G_0 值为 5.1 m/s,以及在此压力下的成核率 N_0 的值为 4.3×10^{25} 个/ $\text{m}^3 \cdot \text{s}$,结果如表3所示.

相同压力下的熔化温度为 4105 K,两者基本相符.根据本文的理论模型,可以由界面温度变化历史推导出铁内部的温度变化情况,如图6所示,以及铁内部不同位置的熔化情况,如图7所示.

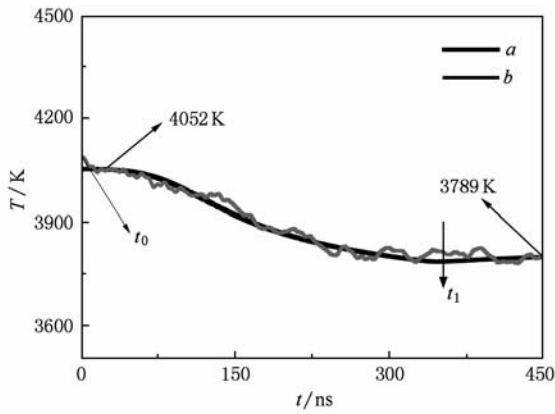


图5 计算结果与实验观测结果的比较(a为理论计算的铁/蓝宝石界面温度历史;b为实验观测的铁/蓝宝石界面温度历史)

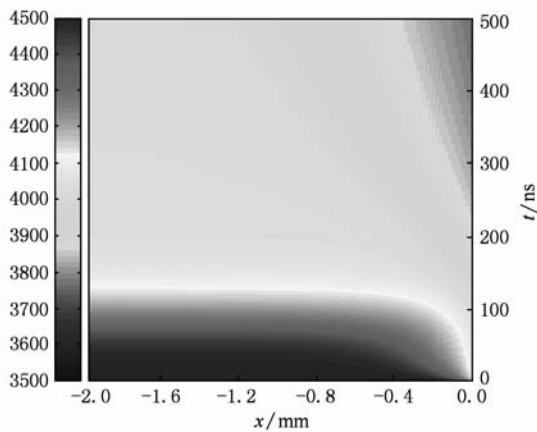


图6 铁内部各个位置温度随时间的变化情况(其中 $x = -2.0$ mm 位置对应样品铁被冲击的开始位置, $x = 0.0$ mm 的位置是铁与蓝宝石接触界面)

由图6可知,离界面较近的区域,温度下降的较快,即维持在过热状态的时间越短.铁与蓝宝石接触的表面($x = 0$ mm)温度开始很快下降到4000 K左右,后经历一个慢冷却的弛豫过程.由图7可知,离界面越近的区域熔化体积分数很小,且很快就达到饱和.铁与蓝宝石接触的表面($x = 0$ mm)处基本维持在固相状态,而铁内部离界面较远的区域在一定时间内处在固液混合状态.由此说明,铁维持

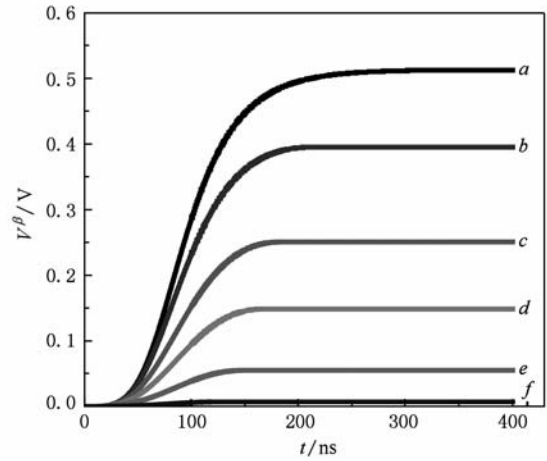


图7 铁内部不同位置熔化体积分数随时间的变化情况(其中曲线a-f分别对应离铁/蓝宝石界面1.96, 0.8, 0.4, 0.3, 0.2, 0.1 mm 的距离的位置)

在过热状态的时间受熔化速率和热传导的影响,并可以通过界面温度的变化情况反映出来.

5. 结 论

极快速升温可以使金属达到过热状态,而冲击波加载是实现极快速升温的主要方法之一.本文结合基于非均匀成核熔化相变动力学理论和热传导方程研究了铁/蓝宝石界面温度的变化历史,并推导出铁内部过热熔化的温度变化情况.分析结果表明,当铁内部有熔化发生时,铁内部维持在过热状态的时间和界面温度的变化趋势由熔化速率和热传导耦合的结果决定.当熔化速率为有限值时,界面温度将经历一个慢下降的弛豫过程,而铁体内将在纳秒量级维持在过热状态.理论计算结果可以与实验观测结果吻合得较好,由此可以确定出147 GPa压力下铁的熔化温度为 $4000 \text{ K} \pm 200 \text{ K}$ (此处的误差是根据实验数据拟合界面温度时的误差而确定的),以及在此压力下的熔化成核速率和核长大速率的值分别为 $4.3 \times 10^{25} \text{ 个/m}^3 \cdot \text{s}$ 和 5.1 m/s .

[1] Yoo C S, Holmes N C, Ross M, Webb D J, Pike C 1993 *Phys. Rev. Lett.* **70** 3931
 [2] Brown J M, McQueen R G 1986 *J. Geophys. Res.* **B 91** 7485

[3] Williams Q, Jeanloz R, Bass J D, Svenson B, Ahrens T J 1987 *Science* **236** 181
 [4] Schmitt D R, Ahrens T J 1989 *J. Geophys. Res.* **94** 5851

- [5] Chen K G, Deng X L, He H L, Jing F Q, Ma W, Zhu We J 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 1225 (in Chinese) [陈开果、邓小良、贺红亮、经福谦、马文 2010 物理学报 **59** 1225]
- [6] Luo S N, Thomas J A 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 1836
- [7] Luo S N, Thomas J A, Tahir C, Alejandro S, William A 2003 *Phys. Rev. B* **68** 134206
- [8] Tang W H, Zhang R Q, Jing F Q, Hu J B 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 2469
- [9] Jin F Q 1999 *Guidance State Equation of Experiment* (the second edition) (Beijing: Science Press) (in Chinese) [经福谦 1999 实验物态方程导引(第二版)(北京:科学出版社)]
- [10] Grover R, Urtiew P A 1974 *J. Appl. Phys.* **45** 146
- [11] Tan H 2007 *Introduction to Experimental Shock-Wave Physics* (Beijing: National Defense Industry Press) 85—95 (in Chinese) [谭华 2007 实验冲击波物理导引(北京:国防工业出版社)第85—95页]
- [12] He A M, Qin C S, Shao J L, Wang P 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 5667 (in Chinese) [何安民、秦承森、邵建立、王裴 2009 物理学报 **58** 5667]
- [13] Cahn R W 1986 *Nature* **323** 668
- [14] Maddox J 1987 *Nature* **330** 599
- [15] Zhang H J 1992 *Heat conduction* (Beijing: Higher Education Press) (in Chinese) [张洪济 1992 热传导(北京:高等教育出版社)]
- [16] Marsh S P (Ed.) 1980 *Shock Hugoniot Data* (Berkeley & Los Angeles: California University Press)
- [17] McQueen R G, Marsh S P, Taylor J W, Fritz JN, Carter W J. in: Kinslow R, ed. 1970 *High Velocity Impact Phenomena* (New York: Academic) 294
- [18] Carter W J 1973 *High Temperature-High Pressures* **5** 133
- [19] Kingery W D, Francel J, Coble R L, Vasilos T 1954 *J. Amer. Cer. Soc.* **37** 107
- [20] Xu Z Y 1988 *Principle Of Phase Transition* (Beijing: Science Press) (in Chinese) [徐祖耀 1988 相变原理(北京:科学出版社)]
- [21] Qin C S, Shao J L, Wang P, Zhou H Q 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5389 (in Chinese) [秦承森、邵建立、王裴、周洪强 2007 物理学报 **56** 5389]
- [22] Aitta A 2006 *Iron melting curve with a tricritical point, Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment* p12015
- [23] Oliver T, Paul D A, Natalya K, Thomas J A, Ma C, Stanislas S, Liu Z X, Sirine F, Nobumichi T 2009 *PNAS* **106** 13691

Transformation kinetics of metal and experimental measurement at nanosecond order*

Zhang Shi-Lai Liu Fu-Sheng[†] Peng Xiao-Juan Zhang Ming-Jian Li Yong-Hong Ma Xiao-Juan Xue Xue-Dong
(Laboratory of High Pressure Physics, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China)

(Received 16 March 2010; revised manuscript received 6 May 2010)

Abstract

This paper reports the temperature relaxation process at melting iron/sapphire interface under shock compression, and interpretes the phenomenon basing on transformation kinetics and heat conduction equation. Analysis shows that if iron keeps melting, the history of interface temperature is affected by the melting speed. The interface temperature undergoes a slow cooling process when the melting speed of iron is finite, which is different from the result of previous researches. Simulation signal can be made accord ant with the experimental signal by adjusting some parameters. It was found that the melting temperature and melting speed of iron at high pressure can be determined by researching the relaxation process. So, this paper shows a new theoretical method and its experimental verification.

Keywords: transformation kinetics, heat conduction, iron, shock wave

PACS: 44.10.+i, 64.70.dj, 62.50.Ef

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10874141).

[†] Corresponding author. E-mail: fusheng_l@sohu.com