

液相及固/液混合相区金属物态方程 Grover 模型存在的问题及修正*

彭小娟 刘福生[†]

(西南交通大学高压科学与技术实验室, 成都 610031)

(2011 年 12 月 29 日收到; 2012 年 3 月 6 日收到修改稿)

借助无序熵的概念, 直接推导出了液相金属的物态方程. 再利用固/液混合相区的熔化分数与其中固相、液相比体积之间的一般性关系, 替代了传统 Grover 模型中采用的熔化分数与温度成正比的近似条件, 得出更准确的固/液混合相区状态方程的表述形式. 修正后的物态方程解决了传统 Grover 模型中的固线、液线以及熔化线在 P - T 图上不一致的问题, 得到了更为符合物理事实的结果.

关键词: 物态方程, Grover 模型

PACS: 62.50.Ef, 64.30.Ef, 65.20.-w

1 引言

在研究物质的宽区物态方程时, 通常将物态划分成固态、液态、气态等多个相区, 并根据每个相区原子间相互作用的不同特点选择适当的理论模型进行处理^[1]. 液态以及固/液混合状态是除了固态和气态外最为常见的物质形态. 因此, 液相以及固/液混合相区的物态方程对于描述全区物态方程有重要的意义.

自 1971 年 Grover^[2] 给出了金属液相以及固/液混合相区物态方程的一种形式, 其模型就被广泛用于描述金属的状态^[3-8]. 尤其是在研究金属的冲击压缩行为时, 该模型常被用于分析液相区和固/液混合相区中金属的 Hugoniot 实验数据、冲击波后声速以及冲击温度或高压熔化线^[3-9]. 因此, Grover 模型本身的准确性是值得关注的.

尽管 Grover 模型已被广泛运用于对金属状态方程的描述, 然而, 大多数研究者都直接引用其液相方程形式, 忽视了固/液混合相区状态方程所存在的问题. 下面我们将指出 Grover 模型在描述固/液

混合相区的不足之处.

2 Grover 模型存在的不足

Grover 模型的提出基于以下两个假设: 1) 熔化线满足 Lindemann 熔化定律; 2) 金属的熔化焓为常数. 同时, 在推导过程中, 还隐含了假设: 处于混合相区的金属, 熔化分数和温度成正比, 即熔化分数 $\nu = [T(V) - T_s(V)] / (T_l(V) - T_s(V))$ ^[2]. 其中 $T_s(V)$ 表示固线上体积为 V 时的温度, $T_l(V)$ 表示液线上体积为 V 时的温度.

对于给定体积令熔化温度处于固线温度与液线温度的中心, 即 $T_m = [(T_l(V) - T_s(V))] / 2.0$. 并令 $\Delta T = T_l(V) - T_s(V)$. 则当 $T > T_m(V) + \frac{\Delta T}{2}$ 时, 金属处于液相区.

对于液相区物态方程的推导, Grover 将其分为了三个步骤 (如图 1 所示): 首先是一个等温过程 (从 A 点到 B 点), 然后是一个等容过程 (从 B 点到 D 点), 最后是一个等压过程 (从 D 点到 E 点).

经过一系列的推导, 得到在液相的物态方程为:

* 国家自然科学基金 (批准号: 10874141) 资助的课题.

[†] E-mail: fusheng.l@sohu.com

$$E^l(V, T) = E^s(V, T) + T_m \left[\left(\Delta S - \frac{\tau R}{2} \right) - \frac{\tau R T^2}{2 T_m^2} \right], \quad T > T_m + \frac{\Delta T}{2}, \quad (1)$$

$$p^l(V, T) = p^s(V, T) + T_m \left[\frac{\lambda}{V} \left(\Delta S - \frac{\tau R}{2} \right) - \frac{\lambda \tau R T^2}{2V T_m^2} \right],$$

对于处于固/液混合相区的金属:

$$E^{\text{mix}}(V, T) = E^s(V, T) + \nu [T - \nu(\Delta T/2)](\Delta S - \tau R),$$

$$p^{\text{mix}}(V, T) = p^s(V, T) + \frac{\nu}{V} \lambda T_m (\Delta S - \tau R), \quad T_m - \frac{\Delta T}{2} < T < T_m + \frac{\Delta T}{2}, \quad (2)$$

其中, $\Delta S = R^{[2]}$.

Grover 模型存在以下不足:

1) 处于固/液混合状态的金属, 实际上是由相同温度、压力的固相和液相混合而成, Grover 模型中将固线和液线中心点取为体积为 V 时的熔化温度的值; 然而, 实际上根据 Lindemann 定律 $T_m \sim \theta_D^2 V^{2/3} M^{[2]}$, 其中 θ_D 为 Debye 温度. 计算 Debye 温度时的体积 V 应该为固相的体积; 因此在利用 Lindemann 定律计算熔化温度时, 需要代入相同温度下固线比体积 V_s 而不应该是混合体系的比体积 V ;

2) 温度和压力平衡条件下, 熔化分数与固、液相比体积之间存在 $x = (V - V_s)/(V_l - V_s)$ 关系, 而与温度成正比不严格成立;

3) 固/液混合状态和液相的物态方程不连续, 当温度刚好为 $T = T_m + \frac{\Delta T}{2}$ 时, 即熔化刚好完成, 此时应既满足熔化分数为 1 的固/液混合相区的状态方程, 又满足液相区的状态方程.

将 $T = T_m + \frac{\Delta T}{2}$ 代入液相区的状态方程时:

$$E^l \left(V, T_m + \frac{\Delta T}{2} \right) = E^s \left(V, T_m + \frac{\Delta T}{2} \right) + T_m \left[\Delta S - \tau R - \frac{\tau R (T_m \Delta T + \Delta T^2/4)}{2T_m^2} \right]. \quad (3)$$

而将 $T = T_m + \frac{\Delta T}{2}$ 代入固/液混合相区的状态方程时有:

$$E^{\text{mix}} \left(V, T_m + \frac{\Delta T}{2} \right) = E^s \left(V, T_m + \frac{\Delta T}{2} \right) + T_m [\Delta S - \tau R]. \quad (4)$$

从 (3) 和 (4) 式可以看出, 对于熔化刚好完成的液线上的点, 采用液态状态方程得到的能量比采用

固/液混合状态方程得到的能量低. 同样, 对于熔化刚好完成的液线上的点, 采用液态状态方程得到的压力比采用固/液混合状态方程得到的压力低.

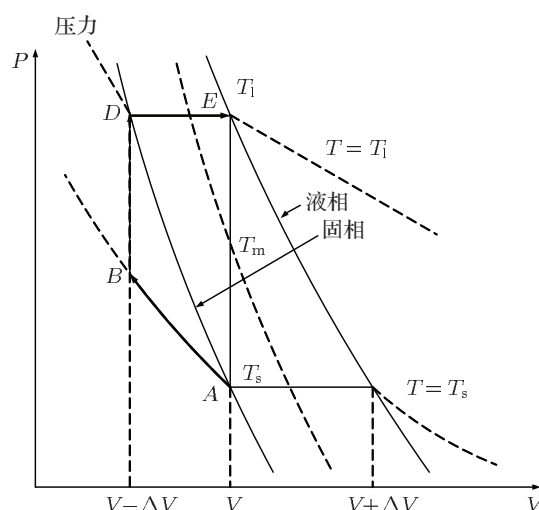


图1 金属固液相变示意图

鉴于 Grover 状态方程模型本身存在上述不足, 以及由其给出的混合相区 Hugoniot 物态方程自身的矛盾性, 我们对 Grover 模型进行了如下修正.

3 对 Grover 模型的修正

正如前文所分析, 在固/液混合相区的比体积不代表某一均匀单相比体积. 因此, 假设开始熔化时的线为固线且满足 Lindemann 熔化定律, 对液相区以及固/液混合相区状态方程推导过程如图 2 所示.

假设 A 点为 Lindemann 熔化线上的一点, 其体积为 V_A , 温度为 T_A . 则其压力 p_A 满足下式:

$$p_A = p_c + \int_0^{T_A} \frac{\gamma^s}{V_A} C_V^s dT, \quad (5)$$

其中, C_V^s 表示固态的比热容, p_c 为冷压.

根据热力学函数与路径无关的原则, 我们设计了一条更为简单的路径: $A \rightarrow B \rightarrow E$. 其中 B 点处于过冷液相区, 其与 A 点等容等温, 即 B 点的温度 $T_B = T_A$, B 点的体积 $V_B = V_A$. 下面考察 A 点与 B 点之间的熵的变化.

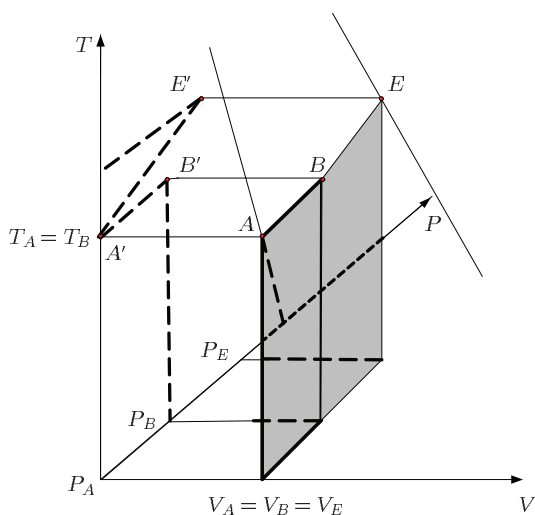


图2 金属固液相变示意图

从 A 点到 B 点的熵增 ΔS 可以通过实验确定, 有文献将其近似取为: $\Delta S = R \ln 2^{[10,11]}$, 则 B 点的能量可以表示为

$$E_B = E_A + \Delta S T_A, \quad (6)$$

根据热力学关系式:

$$\Delta p = - \left(\frac{\partial \Delta E}{\partial V} \right)_T, \quad (7)$$

并令 $\lambda(V) = - \frac{d \ln T_m(V)}{d \ln V}$. 则, 从 A 点到 B 点压力的改变为

$$\begin{aligned} \Delta p &= - \left(\frac{\partial \Delta E}{\partial V} \right)_T = - \left(\frac{\partial (\Delta S T_A)}{\partial V} \right)_T \\ &= \frac{\lambda}{V} \Delta S T_A, \end{aligned} \quad (8)$$

故,

$$p_B = p_A + \frac{\lambda}{V_A} \Delta S T_A. \quad (9)$$

令 E 点为实际液线上的点, 其体积 $V_E = V_A$. 则从 B 到 E 点完全满足液相方程, 即 E 点的压力和能量分别为

$$p_E = p_B + \int_{T_B}^{T_E} \frac{\gamma^1}{V_A} C_V^1 dT, \quad (10)$$

$$E_E = E_B + \int_{T_B}^{T_E} C_V^1 dT. \quad (11)$$

将 (5) 和 (9) 式代入 (10) 式得:

$$\begin{aligned} p_E &= p_c + \int_0^{T_A} \frac{\gamma^s}{V_A} C_V^s dT + \frac{\lambda}{V_A} \Delta S T_A \\ &+ \int_{T_A}^{T_E} \frac{\gamma^1}{V_A} C_V^1 dT. \end{aligned} \quad (12)$$

根据 Grüneisen 系数和比热的相容性关系^[12]:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T &= \left(\frac{T}{V} \right) \left[\gamma \left(\frac{\partial C_V}{\partial T} \right)_V \right. \\ &\left. + C_V \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_V \right], \end{aligned} \quad (13)$$

可以得到固态 Grüneisen 系数为

$$\gamma^s = \frac{\gamma_N(V, T) C_V^N(V, T) + \gamma_e(V, T) C_V^e(V, T)}{C_V^s(V, T)}, \quad (14)$$

其中,

$$C_V^N = 3RF(x), \quad F(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{y^4 e^y}{(e^y - 1)^2} dy,$$

$$C_V^e = \beta_e \left(\frac{\rho_0}{\rho} \right)^{\gamma_e} T, \quad \gamma_e = 1.34^{[13]}.$$

$$C_V^s = C_V^N + C_V^e.$$

液态 Grüneisen 系数可以表示为

$$\gamma^l = \frac{\gamma_N(V, T) C_V^N(V, T) + \gamma_e(V, T) C_V^e(V, T) - \lambda C_{Vm}}{C_V^l(V, T)}, \quad (15)$$

其中,

$$C_{Vm} = \tau R \frac{T}{T_m(V)}, \quad C_V^l = C_V^N + C_V^e + C_{Vm}.$$

将固态比热容以及液态比热容的表达式代入 (12) 式可得:

$$\begin{aligned} p^l(V, T) &= p^s(V, T) + \frac{\lambda}{V} \Delta S T_{ms} \\ &- \frac{\lambda}{2V} \frac{\tau R}{T_{ms}(V)} (T^2 - T_{ms}^2) \\ &= p^s(V, T) + T_{ms} \left[\frac{\lambda}{V} \left(\Delta S + \frac{\tau R}{2} \right) \right. \\ &\left. - \frac{\tau R \lambda}{2V} \frac{T^2}{T_{ms}^2} \right], \end{aligned} \quad (16)$$

其中, T_{ms} 表示体积为 V 时固线上的值.

同样, 液态的能量可以表示为

$$\begin{aligned} E^l(V, T) &= E^s(V, T) + T_{ms} \left[\left(\Delta S + \frac{\tau R}{2} \right) \right. \\ &\left. - \frac{\tau R}{2} \frac{T^2}{T_{ms}^2} \right]. \end{aligned} \quad (17)$$

结合方程 (16) 和 (17) 不难导出混合相的物态方程. 假设有一点 G 处于固/液混合相区 (如图 3 所示).

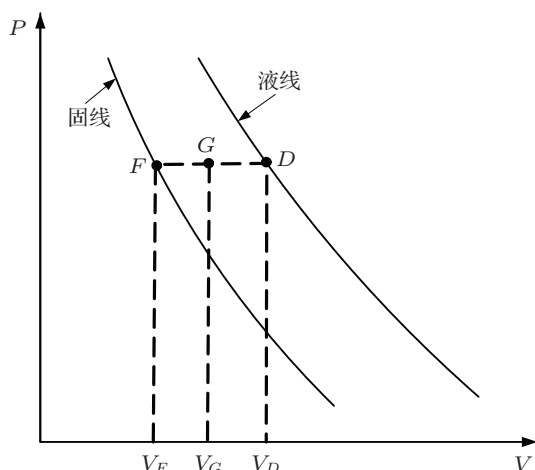


图 3 金属固液相变示意图

利用熔化分数与体积之间的一般关系可知, G 点的温度为 T_F , 假设液相比比例为 x , 固相比比例为 $(1-x)$, 则:

$$V_G = xV_D + (1-x)V_F, \quad (18)$$

则有

$$x = \frac{V_G - V_F}{V_D - V_F}. \quad (19)$$

由方程 (19) 可以看出, 对于固/液混合相区的任意一点, 其熔化分数 x 等于该点与固线上相同温度压力处的体积差与在相同温度压力时液线与固线体积差之比. 其中, V_F 和 V_D 均可表示为温度 T 的函数, 即熔化分数 x 为温度 T 的函数. V_F 表示温度为 T 的固线上的点, 即 $V_F = V_s^m(T)$. V_D 表示温度为 T 的液线上的点, 即 $V_D = V_l^m(T)$. 固线即为同时满足 Lindemann 熔化关系和固相方程的线, 液线即为同时满足 Lindemann 熔化关系和液相方程的线.

G 点可以看成由比例为 x 的液相和比例为 $(1-x)$ 的液相共同组成.

$$E(V, T) = (1-x)E^s(V_s^m(T), T) + xE^l(V_l^m(T), T), \quad (20)$$

$$x = \frac{V - V_s^m(T)}{V_l^m(T) - V_s^m(T)}. \quad (21)$$

因此, G 点的压力与和它有相同温度固线上的压力相同, 即可以表示为

$$p(V, T) = p^s(V_s^m(T), T). \quad (22)$$

由 (20) 式至 (22) 式可以看出, 混合相区的方程仅是 V, T 的函数. 即混合相区的方程可表示为

$$E^{\text{mix}}(V, T) = (1-x)E^s(V_s^m(T), T) + xE^l(V_l^m(T), T),$$

$$p^{\text{mix}}(V, T) = p^s(V_s^m(T), T), \quad (23)$$

$$x = \frac{V - V_s^m(T)}{V_l^m(T) - V_s^m(T)}.$$

从 (23) 式可以看出, 并没有一个简单的解析式可以描述混合相区的状态方程.

4 计算结果与讨论

我们以金属铁和铜为例对修正前后的结果进行计算. 利用 Grover 模型中 $\Delta T = \lambda T_m \frac{\Delta S}{V dP_m/dT}$ 对冲击压缩后的密实铁和铜进行计算, 其结果如图 4、图 5 所示.

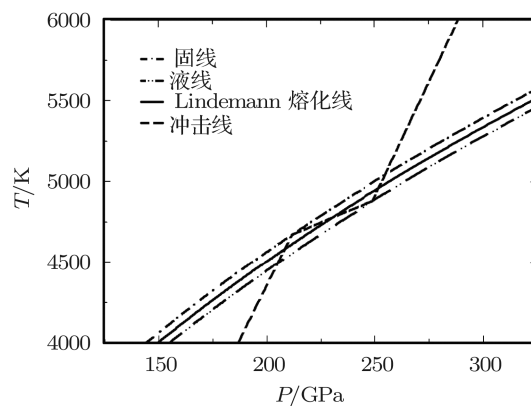


图 4 采用 Grover 模型计算密实铁的冲击 $P-T$ 关系

从图 4 和图 5 可以看出, 根据 Grover 模型计算的液线和固线在 $P-T$ 图上不为同一条直线, 且冲击 Hugoniot 线在固/液混合状态不沿着熔化线.

用本文所述方法计算所得的密实铁和铜冲击压缩后的 $P-T$ 关系如图 6 和图 7 所示. 其中, 铁的 ΔS 取铁在常压下的无序熵 $0.891R^{[11]}$, 铜的 ΔS 在常压下的无序熵 $R^{[15]}$.

从图 6 和图 7 中可以看出, 在 $P-T$ 图上固线、液线以及 Lindemann 熔化线为同一条直线, 且冲

击 Hugoniot 线在固/液混合状态时, 沿着熔化进行.

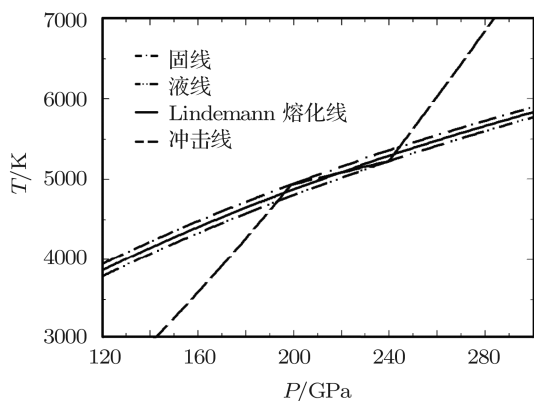


图 5 采用 Grover 模型计算密实铜的冲击 P - T 关系

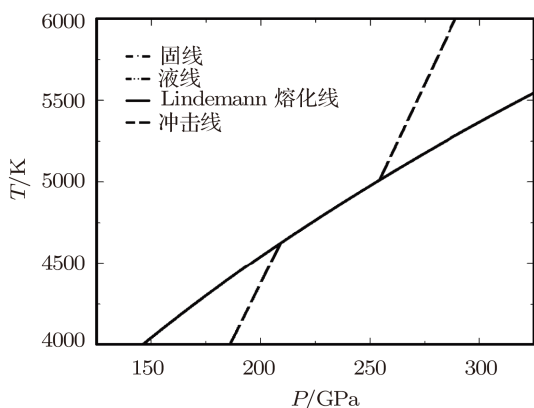


图 6 采用本文所述方法计算密实铁的冲击 P - T 关系

虽然本文中对液相区的推导过程和 Grover 模型中不同, 但是从 (1) 式和 (17) 式可以看出, 两者在液相区的结果并没有本质的区别, 但修正后的模型不存在计算熔化温度 T_m 时体积不是单一相体积的问题. 两者在形式上的不同主要是表达式中熔化熵

对应的路径不同造成的. 在固/液混合相区, 两者差别很大. Grover 模型试图通过假设熔化分数与温度成正比的关系得到一个简单的固/液混合相区物态方程的表达式, 通过上面的证明可以知道, 由此引起的误差很大.

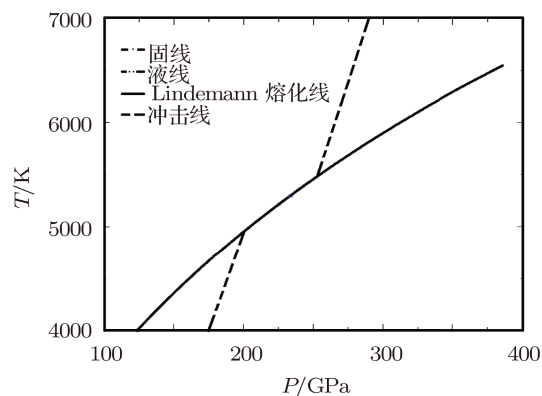


图 7 采用本文所述方法计算密实铜的冲击 P - T 关系

5 结论

本文借助无序熵的概念, 通过设计了一个过冷过程, 在 Grover 模型的基本前提下导出了液相金属的物态方程的另外一种形式. 在固/液混合相区, 我们发现传统 Grover 模型中所采用的熔化分数和温度成正比的假设不成立. 本文利用固、液两种状态的体积关系得到固液混合相区的物态方程. 虽然本文中在固/液混合相区的状态方程不具有 Grover 模型的简单形式, 然而通过和实验结果对比表明, 本文所采用的方法保证了固线、液线以及 Lindemann 熔化线在 P - T 图上的一致性, 更符合物理事实.

[1] Xu X S, Zhang W X 1986 *Introduction to Practical Equation of State Theory* (Beijing: Science Press) p4 (in Chinese) [徐锡申, 张万箱 1986 实用物态方程理论引导 (北京: 科学出版社) 第 4 页]
 [2] Grover R 1971 *J. Chem. Phys.* **55** 3435
 [3] Song P, Cai L C 2010 *Phys. B: Condensed Matter* **405** 1509
 [4] Zhang X, Liu Z, Gu Y, Cai L C, Jing F Q 2008 *Phys. B: Condensed Matter* **403** 3261
 [5] Song P, Cai L C 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1879 (in Chinese) [宋萍, 蔡灵仓 2009 物理学报 **58** 1879]
 [6] Huang H J, Cai L C, Tian X 2007 *Chin. J. High Pres. Phys.* **21** 205 (in Chinese) [黄海军, 蔡灵仓, 田旭 2007 高压物理学报 **21** 205]

[7] Sun Y H 2009 *Ph. D. Dissertation* (Chengdu: Southwest Jiaotong University) p55 (in Chinese) [孙峪怀 2009 博士学位论文 (成都: 西南交通大学) 第 55 页]
 [8] Neal T 1976 *Phys. Rev. B* **14** 5172
 [9] van Thiel M, Ross M, Hord B L, Mitchell A C, Gust W H, D'Addario M J, Keeler R N, Boutwell K 1973 *Phys. Rev. Lett.* **31** 979
 [10] Oriani R 1951 *J. Chem. Phys.* **19** 93
 [11] Luo S N, Ahrens T J 2004 *Phys. Earth Planet. Int.* **143** 369
 [12] Jing F Q 1999 *Introduction to Experimental Equation of State* (Beijing: Science Press) p28 (in Chinese) [经福谦 1999 实验物态方程导引 (北京: 科学出版社) 第 28 页]

[13] Brown J M, McQueen R G 1986 *J. Geophys. Res.* **91** 7485

申, 张万箱 1986 实用物态方程理论引导 (北京: 科学出版社)

[14] Xu X S, Zhang W X 1986 *Introduction to Practical Equation of State Theory* (Beijing: Science Press) p333 (in Chinese) [徐锡

第 333 页]

[15] Dai C D, Tan H, Gen H Y 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 5019

Problem and modification to the equation of state for liquid and solid-liquid mixed phase in Grover model*

Peng Xiao-Juan Liu Fu-Sheng[†]

(Laboratory of High Pressure Physics, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China)

(Received 29 December 2011; revised manuscript received 6 March 2012)

Abstract

According to the definition of disordered entropy, we obtain the equation of state (EOS) of liquid metals. Then due to the fact that the fraction of liquid present in the mixed phase region is assumed to be not linear with temperature but linear with volume, the incorrect hypothesis of the fraction of liquid present in Grover model is clarified. The more accurate formula to express the EOS of solid-liquid mixed phase is obtained. The calculations from Grover model show that the solidus, liquidus and melting line do not coincide in the P - T graph as they should be. The modified results are shown to be in good coincidence with the three lines in the P - T graph.

Keywords: equation of state, Grover model

PACS: 62.50.Ef, 64.30.Ef, 65.20.-w

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

[†] E-mail: fusheng_l@sohu.com