

金属的对比 Hugoniot 线及其高压状态方程*

高 文 斌

(中国科学院安徽光学精密机械研究所)

提 要

本文通过对三十四种金属元素冲击压缩实验数据的综合,借助于对应态原理的对比方法,归纳得到了描述金属元素冲击压缩规律的普适经验公式——对比 Hugoniot 线;运用德拜近似理论,从所得到的对比 Hugoniot 线导出了对金属元素普适的高压状态方程。由此普适状态方程计算了镁、钒、铁、铜等十五种金属元素的冲击压缩线,计算结果与动力冲击压缩实验数据进行比较,符合情况较好。

一、引 言

在近代工程技术中,经常需要知道物质在高压高温下的性质及状态方程。五十年代后期发展起来的动力冲击压缩技术,已使压力范围从静压法的几万大气压,提高到几十万乃至上千万大气压。国外对大量金属材料进行了动力冲击压缩实验,发表了很多实验数据^[1-10]。目前,在理论上定量地解决材料的高压状态方程还相差甚远。一般就只有借助实验,用经验、半经验的方法来处理。因此,如何充分利用现有的实验数据,寻求出材料高压高温下普适的状态方程,为现代工程技术设计提供方便可行的方法,具有十分重要的现实意义。

Walsh^[1] 和 Альтшулер 等人^[6] 分别根据材料的冲击压缩实验数据,提出了一些 Hugoniot 线的经验公式。但由于公式中的各项系数由不同材料的实验数据来确定,因此缺乏普适性和规律性。

Гоголев^[12], Корявов^[13] 利用对比方法,对各种材料的冲击压缩实验数据进行了综合,分别提出了下面两个具有普适意义的 Hugoniot 线的经验公式:

$$M^2 = \Delta P [1 - (A \Delta P + 1)^{-\frac{1}{n}}] \quad (1)$$

和
$$p = \rho^*(\rho^* - 1) / [s - (s - 1)\rho^*]^2, \quad (2)$$

其中 $M = \frac{v}{c_0}$, $\Delta P = \frac{(P - P_0)}{\rho_0 c_0^2}$; v 为冲击波后质点的速度; ρ_0 , c_0 分别为正常条件下的密度和声速; A , n 为待定系数。(2) 式中 $p = \frac{P}{\rho_0 c_0^2}$, $\rho^* = \rho/\rho_0$, $s = 1.5$ 。

(1) 式加上冲击压缩过程的守恒条件,即可导出如下近似公式:

* 1978 年 6 月 29 日收到。

$$\Delta P = \frac{1}{A} [(\rho/\rho_0)^n - 1]. \quad (3)$$

分析和比较上述的结果表明, 尽管在 $M-\Delta P$ 平面内, (1) 式与实验点的最大偏离小于 20%; 但在实际所需要的 $P-\rho/\rho_0$ 平面内, 对于大部分材料(3)式与实验点的偏离大多为 30—40%, 有的达 70% 以上. (2) 式的近似性就更差, 在较高的压力范围内, 偏差竟达 100% 以上.

本文对现有的金属元素冲击压缩实验数据进行分析处理, 运用对应态原理的对比方法, 引入了与原子序数 Z 有关的参数 A , 选用 $P^* = P/A \cdot K_{XK}$, $\eta^* = \rho/\rho_{XK}$ 作为无量纲参量, 归纳得到了一个对金属元素普适的、近似性较好的 Hugoniot 线的经验公式; 然后运用理论模型, 从这对比 Hugoniot 线出发, 导出对金属元素具有普适意义的对比高压状态方程. 由此普适高压状态方程计算了镁、钒、铁、铜等十五种金属元素的 Hugoniot 线, 并与实验值及 Копнер 等人^[14]的内插法计算结果进行了比较, 符合情况表明, 这种方法可能是寻求高压状态方程的有效而简便的途径.

二、金属的对比 Hugoniot 线

各种金属元素在压缩过程中具有相似的内在因素. 因此, 选定合适的对比参数, 使冲击压缩下物态的主要表征无量纲化后, 金属元素在冲击压缩下的行为可以获得一个近似的统一描述.

文献 [12, 13] 所得到的对比 Hugoniot 线的经验公式 (3) 和 (2) 式尽管形式不一样,

但二者的无量纲参量是相同的. 在 $\Delta P-\rho/\rho_0$ 的平面内, 金属元素的冲击压缩实验点随压力的增加偏离统一的 Hugoniot 线越来越大, 亦即在冲击压缩范围内光用正常条件下的两个参数 K_0 和 ρ_0 已经不够, 还必须引入其它表征物质特性的参数.

我们知道, 金属元素的压缩性主要决定于组成金属原子的结构和它们之间的相互作用. 金属元素的原子结构具有明显的周期性, 与此相关的很多物理量, 诸如压缩系数、原子间距、熔点等等都表现出周期变化规律. 在目前所达到的冲击

压力下 (10^6-10^7 大气压), 原子的电子壳层被压得有显著变形, 或者说有些“压破”, 但又没有完全“压破”的情况下, 元素间原子结构的差异和周期性仍将反映在它们的物理性质上. 例如原子体积还随原子序数 Z 作周期性地变化^[11]. 另外, 在超高压区的统计模型中, 反映元素性质除了压力和体积两个因素外, 还有第三个表征元素特征的因素——原子序数 Z .

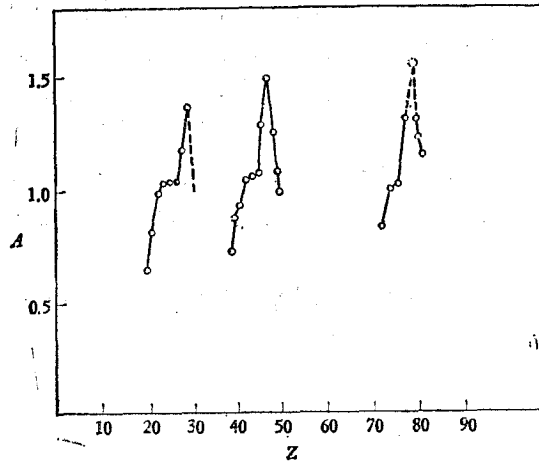


图1 A 值与原子序数 Z 的关系图

基于上述的考虑，将零温零压下的压缩模量 K_{XK} 和密度 ρ_{XK} 以及与原子序数 Z 有关的特征参数 A 与冲击压缩下的压力 P 、密度 ρ 一起组成一对无量纲参量： $P^* = \frac{P}{A \cdot K_{XK}}$ 和 $\eta^* = \frac{\rho}{\rho_{XK}}$ ，归纳得到了一个金属元素普适的 Hugoniot 线的经验公式：

$$P^* = a(\eta^{*3} - 1) + b(\eta^{*2} - 1)$$

$$\begin{cases} a = 0 \\ b = 0.1878 \end{cases} \quad 0 < P^* \leq 1.2;$$

$$\begin{cases} a = 0.2752 \\ b = 0.0881 \end{cases} \quad 1.2 \leq P^* < 20. \quad (4)$$

无量纲参量 P^* 中的特征参数 A 为原子序数 Z 的周期性函数，见图 1，其表达式为

$$A = n \left(\frac{1}{\alpha Z} \right)^t, \quad (5)$$

式中 n 为金属元素去掉价电子后的电子壳层数目， α 、 t 是与族有关的常数，具体数值列于表 1。利用 (4)、(5) 两式，就可以近似地描述金属元素的冲击压缩过程，除了个别碱金属外，对绝大部分金属元素计算的压缩曲线与实验值的偏离小于 10%，少数几个实验点偏差达 15—20% 见图 2。

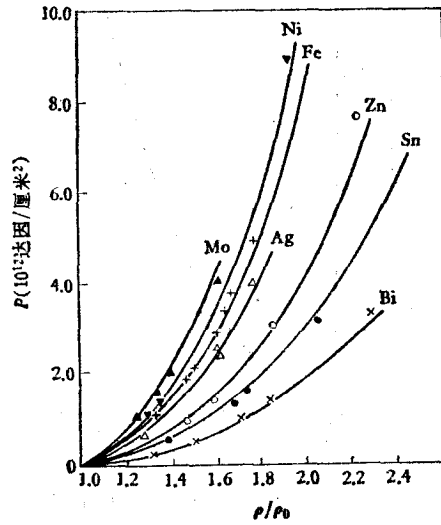


图 2 部分金属由(4)式计算的 Hugoniot 线与实验值比较

▲—Mo; ▼—Ni; +—Fe;
 △—Ag; ○—Zn; ●—Sn;
 ×—Bi

表 1 金属元素的 α 、 t 值

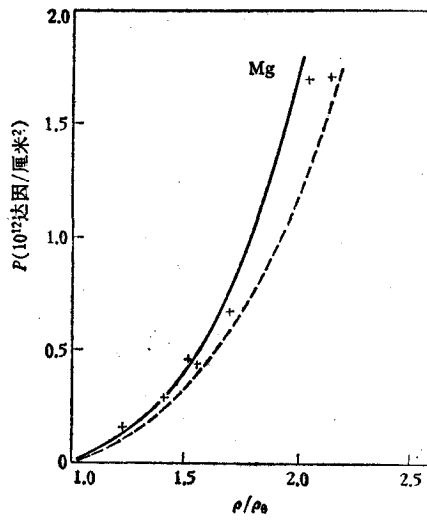
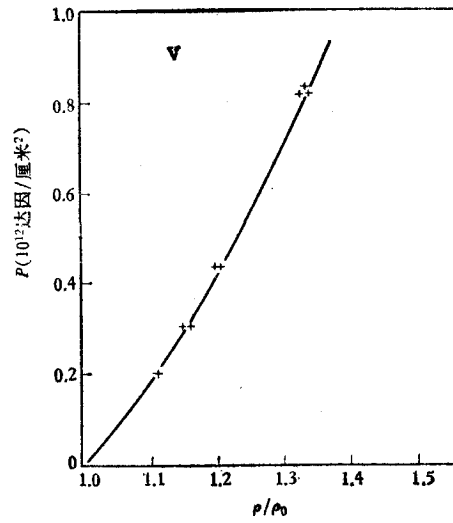
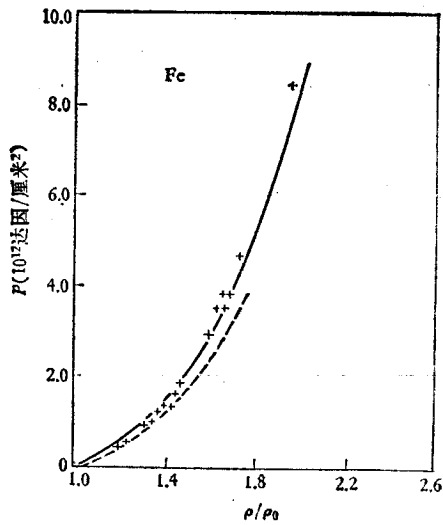
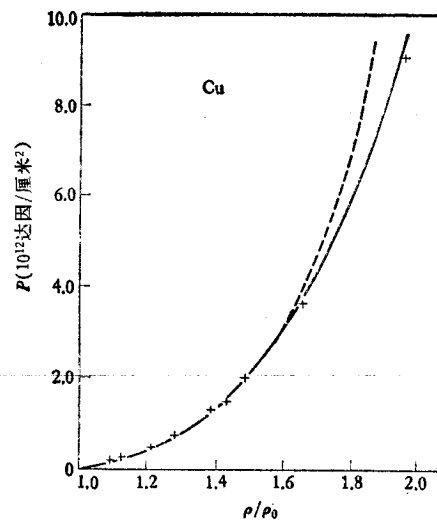
周期表中的位置	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIII			IB	IIIB	IIIA	IVA	VA
金属元素	Li Na K Rb Cs	Be Mg		Ti Zr	V Nb Ta	Cr Mo W	Fe	Co Rh	Ni Pd Pt	Cu Ag Au	Zn Cd	Al In Tl	Sn Pb	Sb Bi
α	4.076	0.286	3.775	24.13	2.291	0.275	0.329	0.315	0.302	0.356	0.237	0.350	12.810	19.310
t	1/3	2/3	1/3	1/4	1/3	3/5	1/2	1/2	1/2	2/5	2/5	2/5	1/5	1/5

三、金属的普适对比高压状态方程

根据热力学和经典统计理论，压力可以分为“冷压”、晶格热压、电子热压三部分：

$$P = P_x + P_T + P_{Te}. \quad (6)$$

在各种固体理论模型中，晶格热压与“冷压”均和格吕乃森系数有关，电子热压可由自由电子理论或统计模型导出。在目前所感兴趣的压力范围内，“冷压”和晶格热压占总压的主要部分。由已知的 Hugoniot 线推导它的状态方程时，需要借助于固体理论模型求出零温

图3 镁的 $P-\rho/\rho_0$ 曲线图4 钒的 $P-\rho/\rho_0$ 曲线图5 铁的 $P-\rho/\rho_0$ 曲线图6 铜的 $P-\rho/\rho_0$ 曲线

压缩线。只要获得了零温压缩线,便可得到高压状态方程。

对于金属而言,德拜固体模型是一个较好的近似。在假定泊松比为常数的情况下,可导出德拜模型的状态方程

$$P = P_x(V) + F(V)T + G(V)T^2 + P_{Te}, \quad (7)$$

相应的能量方程为

$$E = - \int_{V_{XK}}^V P_x(V) dV + \frac{3RT}{M} \mathcal{D} \left(\frac{\Theta}{T} \right) + E_{Te}. \quad (8)$$

将 Hugoniot 方程

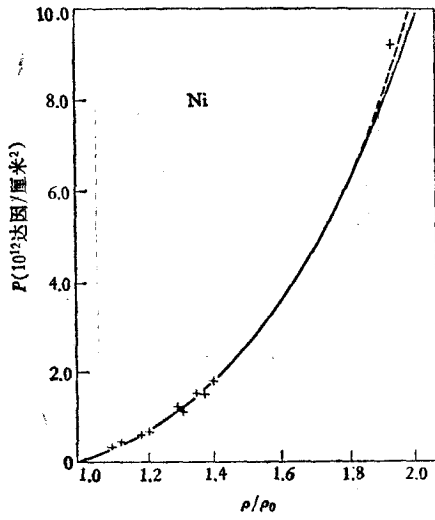


图7 镍的 $P-\rho/\rho_0$ 曲线

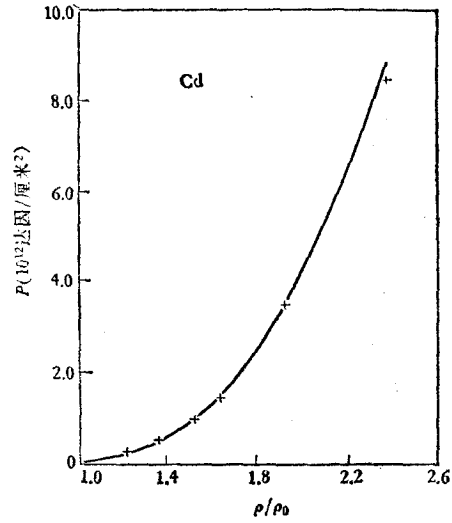


图8 镉的 $P-\rho/\rho_0$ 曲线

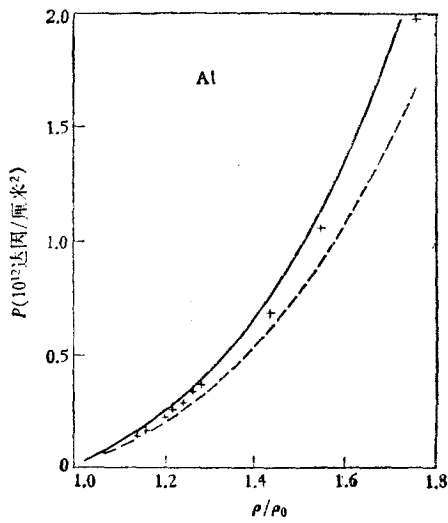


图9 铝的 $P-\rho/\rho_0$ 曲线

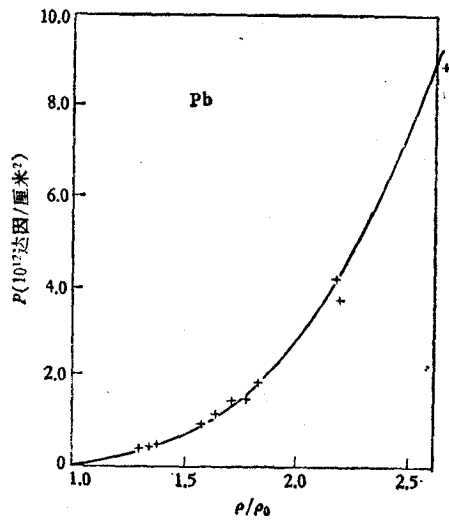


图10 铅的 $P-\rho/\rho_0$ 曲线

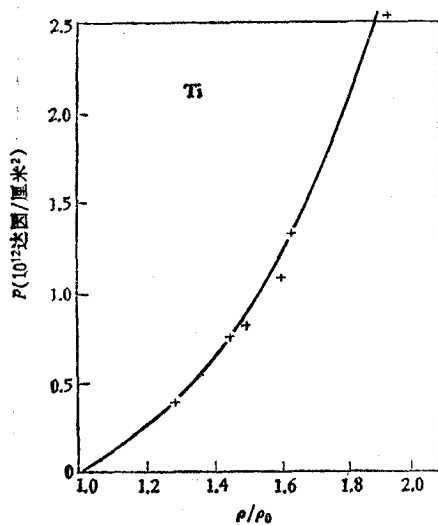
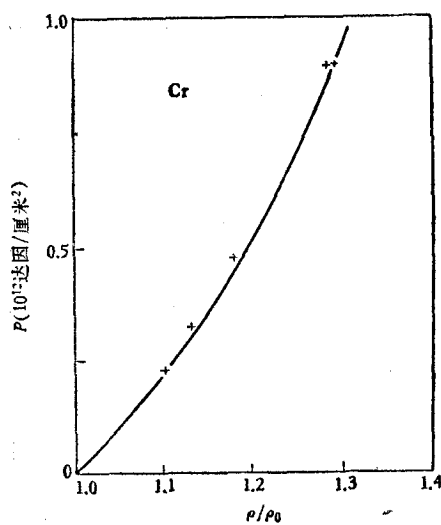
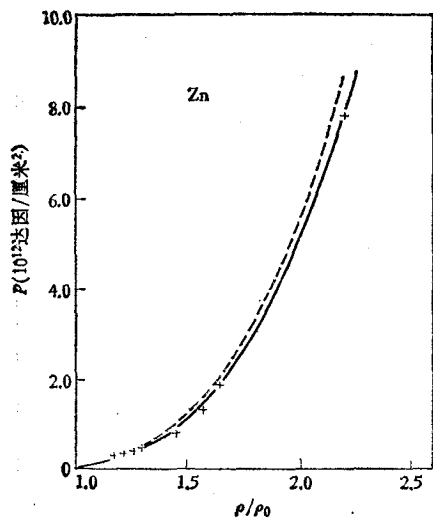
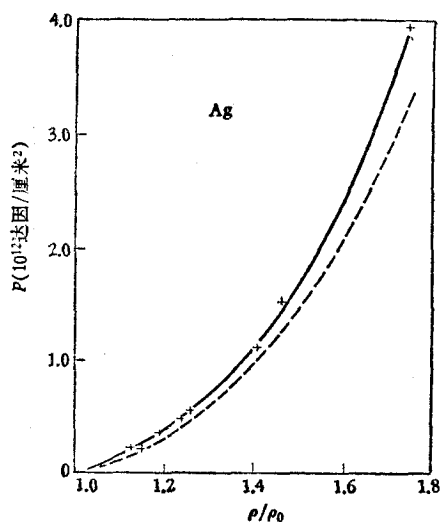
$$E - E_0 = \frac{1}{2} P(V_0 - V) \quad (9)$$

代入(8)式,再将普适的 Hugoniot 线(4)式代入(7)式,便得到复杂的微分积分方程组。在数学上求解这样的方程组是很繁杂的,因而可作以下的近似处理。

首先再引入以下几个无量纲参量:

$$T^* = \frac{T}{\Theta}; \quad E^* = \frac{E}{K_{XK} V_{XK}}; \quad E_X^* = \frac{E_X}{K_{XK} V_{XK}}; \quad P_X^* = \frac{P_X}{K_{XK}}$$

其中 $K_{XK} = A \cdot K_{XK}$, $\Theta = \frac{MK_{XK}}{R\rho_{XK}}$, M 为原子量, R 为阿佛加德罗常数。

图 11 钛的 P - ρ/ρ_0 曲线图 12 铬的 P - ρ/ρ_0 曲线图 13 锌的 P - ρ/ρ_0 曲线图 14 银的 P - ρ/ρ_0 曲线

将这些无量纲参量代入 (7), (8), (9) 三式, 即得到无量纲表达式:

$$P^* = P_X^* + F^* T^* + G^* T^{*2} + H T^{*2}, \quad (10)$$

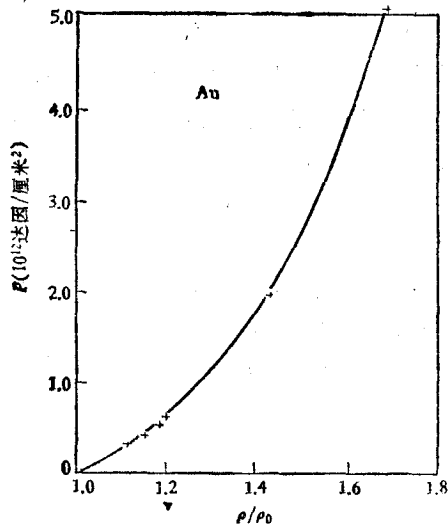
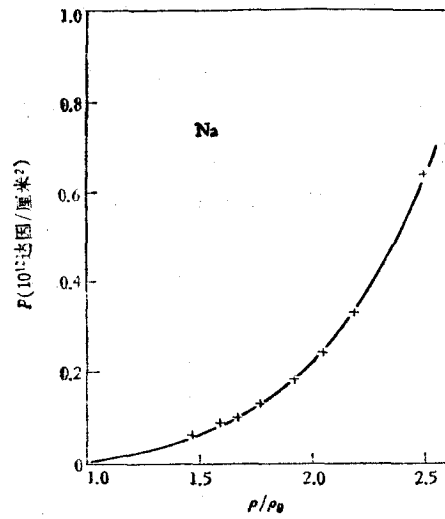
其中 $F^* = \frac{3}{2} \eta^{*2} B + \eta^*$,

$$G^* = P_X^{*-1} \left[3\eta^{*2} B + 9\eta^{*3} \left(C - \frac{3}{2} B^2 \right) + \frac{9}{4} \eta^{*4} (D - 4BC + 3B^3) \right],$$

$$H = \frac{1}{4} \beta_{XK} \left(\frac{M}{R} \right)^2 \eta^{*\frac{1}{2}} \rho_{XK}^{-1} K_{XK}, \quad B = P_X^{*''}(\eta^*) / P_X^{*'}(\eta^*), \quad C = P_X^{*'''}(\eta^*) / P_X^{*'}(\eta^*),$$

$$D = P_X^{*''''}(\eta^*) / P_X^{*'}(\eta^*);$$

$$E^* = E_X^* + 3T^* \mathcal{O} \left(\frac{\Theta_0}{T} \right) + 2\eta^{*-1} H T^{*2}; \quad (11)$$

图 15 金的 $P-\rho/\rho_0$ 曲线图 16 钠的 $P-\rho/\rho_0$ 曲线

$$E^* - E_0^* = \frac{1}{2} P^* (\eta_0^{*-1} - \eta^{*-1}). \quad (12)$$

当压力和温度均不很高时(大约在几十万大气压),可忽略(10)式 T^* 的平方项,则(10)式变为

$$T^* = (P^* - P_x^*)/F^*. \quad (13)$$

设金属元素的“冷压”表达式为

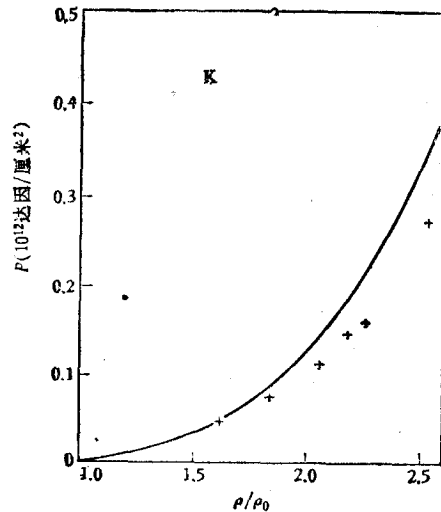
$$P_x^*(\eta^*) = Q[\eta^{*2/3} e^{q(1-\eta^{*-1/3})} - \eta^{*4/3}], \quad (14)$$

那么利用(4), (11), (12)和(13)式,即可定出(14)式的 Q, q 之值。经过具体运算,获得了在假定 T^* 平方项可以忽略时的对比零温压缩线

$$P_x^*(\eta^*) = 0.353[\eta^{*2/3} e^{9.520(1-\eta^{*-1/3})} - \eta^{*4/3}]. \quad (15)$$

将(15)式外推到整个冲击压缩范围内,再利用(10), (11)及(12)式,即可计算各种金属元素的高压状态方程。本文计算了镁、钒、铁、铜等十五种金属元素的压力、体积和温度值,计算所得的 Hugoniot 线与冲击压缩实验数据和文献[14]中由内插法确定的零温压缩线所计算的 Hugoniot 线进行了比较,结果表明符合情况较好。参看图 3—17。(图中采用统一的标

记: + 为实验值;实线为本文计算值,虚线为 Корнер^[14] 计算值)

图 17 钾的 $P-\rho/\rho_0$ 曲线

四、讨 论

1. 本文结果表明,对应态原理在寻求高压固体(如金属元素)的状态方程是适用的。

在(4)式的对比 Hugoniot 线的经验公式中,我们引进了一个特征参数 $A = n \left(\frac{1}{\alpha Z} \right)^t$, 事实上,它类似于金属晶体中原子半径的数值经验表达式。在目前所感兴趣的压力范围内 (10^6 — 10^7 大气压),由于金属元素的原子壳层还尚未“压破”,金属元素间原子半径的差异,必然会引起壳层排斥作用的变化。参数 A 的引入就相当于考虑到各种金属元素的原子半径的不同,故我们所得到的对比 Hugoniot 线的经验公式比文献 [12, 13] 所导出的(3)式及(2)式更符合金属元素冲击压缩过程的规律性。

2. 必须指出,对比方法不能反映出各种金属元素在压缩过程中的内部微观结构的特殊变化,如相变和多形性转变等;加之,在零温零压压缩模量 K_{XK} 及密度 ρ_{XK} 换算中的近似,均给结果带来一定的偏差。因为 $P^* = P/A \cdot K_{XK}$ 及 $\eta^* = \rho/\rho_{XK} = V_{XK}/V$ 中的 K_{XK} 和 V_{XK} 由下列方程近似确定:

$$K_{XK} \cong K_K = \frac{V_{XK}}{V_0} \left[a^2 - 4b \left(1 - \frac{V_{XK}}{V_0} \right) \right]^{-1/2}, \quad (16)$$

$$V_{XK} = V_0 \left(1 + \frac{\alpha_0 E_0}{C_{V_0}} \right)^{-1}, \quad (17)$$

其中 a, b 为 Bridgman 经验公式中的系数, α 为热膨胀系数, E 为内能, C_V 为等容比热。下标“0”表示正常条件。因此,所得到的状态方程是一个近似的结果。虽然如此,本文的结果在某种程度上反应了金属元素在冲击压缩过程中的一般规律,对个别特殊元素如钾误差较大。

3. 综上所述,对应态原理在解决金属元素的高压状态方程中具有它独特之处,只要找到了在过程中起主要作用的对比参量,即可简便而有效地解决理论上较为复杂的问题。金属作为近代工程技术中的结构材料应用很广,我们只要知道正常条件下的几个参数如 ρ_0 , C_{V_0} 和 α_0 等,就可获得金属元素在冲击压缩区内的近似高压状态方程。显然,这对实际使用较为方便。

参 考 文 献

- [1] J. M. Walsh *et al.*, *Phys. Rev.*, **108** (1957), 197.
- [2] Л. В. Альтшулер и др., *ЖЭТФ*, **34** (1958), 886.
- [3] Л. В. Альтшулер и др., *ЖЭТФ*, **42** (1962), 91.
- [4] R. G. Mequeen *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **31** (1960), 1253.
- [5] Л. В. Альтшулер и др., *ЖЭТФ*, **34** (1958), 874.
- [6] Л. В. Альтшулер и др., *ЖЭТФ*, **38** (1960), 790.
- [7] К. К. Крупников и др., *ДАН СССР*, **148** (1963), 1302.
- [8] А. А. Баканова и др., *ФТТ*, **7** (1965), 1615.
- [9] M. H. Rice, *J. Phys. Chem. Solids*, **26** (1965), 488.
- [10] Л. В. Альтшулер и др., *ЖЭТФ*, **54** (1968), 785.
- [11] Л. В. Альтшулер, *УФН*, **85** (1965), 197.
- [12] В. М. Гоголев и др., *ЖПМТФ*, **5** (1963), 93.
- [13] В. П. Корявов., *ЖПМТФ*, **5** (1964), 123.
- [14] С. Б. Кормер и др., *ДАН СССР*, **131** (1960), 542.

REDUCED HUGONIOT CURVE AND EQUATION OF STATE OF METALS UNDER HIGH-PRESSURES

GAO WEN-BIN

(Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica)

ABSTRACT

In this article, through summarizing experimental data of shock-wave compression for thirty-four metallic elements, we have obtained a generally applicable empirical expression for the reduced Hugoniot curve, which describes the law of shock-wave compressions for metallic elements. In treating these data, the principle of corresponding state was employed. By utilizing the obtained reduced Hugoniot curve and basing on the Debye theory, we have derived a generally applicable equation of state for metallic elements under high pressures. We used this equation of state to calculate the pressure-compression curves for fifteen metallic elements (magnesium, iron, copper, etc). The comparison shows that the calculated values are in good agreement with experimental data.