

金属铝固液气完全物态方程研究*

于继东† 李平 王文强 吴强

(中国工程物理研究院流体物理研究所冲击波物理与爆轰物理重点实验室, 绵阳 621900)

(2013年12月27日收到; 2014年2月11日收到修改稿)

基于GRAY模型建立了金属铝的固液气三相完全物态方程, 并与等温压缩线、Hugoniot线、熔化线以及零压热力学函数的实验结果进行对比, 表明本物态方程可合理描述金属铝在宽广热力学空间的热力学状态.

关键词: Helmholtz 自由能, GRAY 三相物态方程, 金属铝

PACS: 64.30.Ef, 05.70.Ce

DOI: 10.7498/aps.63.116401

1 引言

金属材料在强激光、超高速撞击等形式的载荷作用下, 将发生固液气三态的转变, 此时单一相区的物态方程已难以描述如此宽的热力学状态变化. 一种常用的方法就是将不同相区的状态方程进行衔接处理, 例如 Royce^[1] 基于 Grover 液体金属模型^[2] 和 Young-Alder 气体方程^[3] 建立的 GRAY 三相物态方程模型, 该方程在流体力学数值计算中应用非常广泛^[4].

GRAY 三相物态方程中的固相采用 Grüneisen 状态方程, 液相状态方程是在固相基础上的修正, 因此 GRAY 三相物态方程是 (P, V, E) 形式的非完全物态方程. 本文采用热力学特性函数 Helmholtz 自由能描述固相, 并光滑衔接固液相区与液气相区, 从而建立了一种适用于金属材料的固液气三相完全状态方程. 完全状态方程的优点是可通过热力学关系式获得全部热力学状态量.

2 固相状态方程

基于晶格动力学和电子热激发理论, Wallace 建立了完整的晶体热力学^[5]. 在该理论框架内, 单

位摩尔的固相 Helmholtz 自由能可写为

$$F(T, V) = \Phi_0(V) + F_H(T, V) + F_A(T, V) + F_E(T, V), \quad (1)$$

式中 T 和 V 分别为温度和比容, Φ_0 , F_H , F_A 和 F_E 分别表示冷能、晶格谐振动、晶格非谐振动和电子热运动对 Helmholtz 自由能的贡献. 针对金属铝, 晶格非谐振动项可忽略^[5]. 冷能 Φ_0 采用经典的 Vinet 物态方程^[6]

$$\Phi_0(V) = \frac{4V^*B^*}{(B_P^* - 1)^2} [1 - (1 + \eta)e^{-\eta}],$$

$$\eta = \frac{3}{2}(B_P^* - 1) \left[\left(\frac{V}{V^*} \right)^{1/3} - 1 \right], \quad (2)$$

式中 Φ_0 在 V^* 处为极小值, B^* 为 V^* 处的体模量, B_P^* 为 V^* 处的体模量对压力的导数.

在高温近似下 ($k_B T > \hbar \omega_k$), 谐振项自由能可展开为^[5]

$$F_H = 3RT \left[-\ln \left(\frac{T}{\theta_0} \right) + \frac{1}{40} \left(\frac{\theta_2}{T} \right)^2 + \cdots \right], \quad (3)$$

式中 k_B 为 Boltzmann 常数, ω_k 为声子的准谐振动频率, R 为气体常数. θ_0 和 θ_2 为特征温度, 定义为

$$\ln(k_B \theta_0) = \langle \ln(\hbar \omega) \rangle_{BZ}, \quad (4)$$

* 国防基础科学研究计划(批准号: K020110-1/3/6, B1520132013-2)和中国工程物理研究院科学技术发展基金(批准号: 2013B0201023)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: yu_j_d@hotmail.com

$$(k_B\theta_2)^2 = \frac{5}{3} \langle (\hbar\omega)^2 \rangle_{\text{BZ}}, \quad (5)$$

$\langle \cdots \rangle_{\text{BZ}}$ 表示在 Brillouin 区取平均. 特征温度与 Grüneisen 系数的关系为

$$\gamma_n = -\frac{d \ln \theta_n}{d \ln V}, n = 0, 2. \quad (6)$$

这里近似取 $\gamma_2 = \gamma_0$. 另外假定 Grüneisen 系数与比容满足条件 $(\gamma_0/V) = \text{const}$, 该近似关系可较好描述金属铝的高温高压热力学状态 [7].

计算金属固相及液相的自由能时, 需考虑电子热激发的贡献, 由自由电子气体模型得

$$F_E = -\frac{1}{2} \Gamma_e T^2, \quad (7)$$

式中 Γ_e 为电子比热容系数, 满足关系 $d \ln \Gamma / d \ln V = \gamma_e$, γ_e 又称为电子 Grüneisen 系数. 该模型在温度低于 Fermi 温度时具有良好的适应性.

3 液相状态方程

液相由 Grover 定标律状态方程描述. 该状态方程基于三个经验规律为: 1) 熔化熵 ΔS 为常数; 2) 熔化温度 T_M 满足 Lindemann 定律, $\lambda = -\frac{d \ln T_M}{d \ln V} = 2\gamma - \frac{2}{3}$; 3) 液态金属的定容摩尔热容 C_V 随着温度的增加而减小, 即 $C_V = 3R - \alpha T/T_M$, 式中 α 为常数. 在上述假设的基础上, 液相自由能为

$$F(T, V) = F_s(T, V) + T_M [\Delta S - (\alpha/2)] - T \Delta S + \left(\frac{\alpha T^2}{2T_M} \right) - \frac{1}{2} \Gamma_e T^2, \quad (8)$$

式中 $F_s(T, V)$ 为固相 Helmholtz 自由能.

令 T_G 是液相摩尔热容减小到 $3R/2$ 时 (与单原子分子理想气体的摩尔热容相当) 的温度, 即

$$T_G = T_M \frac{3R}{2\alpha}. \quad (9)$$

当 $T > T_G$ 时, 液体为热液体, 其状态方程可近似为理想气体状态方程, 满足

$$E(T, V) = E_G(V) + \frac{3}{2} RT + \frac{1}{2} \Gamma_e T^2, \quad (10)$$

$$VP(T, V) = VP_G(V) + RT + \frac{1}{2} \Gamma_e \gamma_e T^2. \quad (11)$$

由 (10) 和 (11) 式可得自由能表达式为

$$F(T, V) = F_G(V) + \frac{3}{2} RT - \frac{3}{2} RT \ln \frac{T}{T_G} - RT \ln \frac{V}{V_J} - \frac{1}{2} \Gamma_e T^2, \quad (12)$$

式中 V_J 为固液相区和液气相区的搭接比容. (12) 式需与 (8) 式在 $T = T_G$ 处衔接, 可得 $F_G(V)$. 由热力学恒等式可得

$$E_G(V) = F_G(V),$$

$$P_G(V) = -\frac{dF_G(V)}{dV}.$$

4 气相状态方程及其与定标率方程的搭接

气相由 Young-Alder 状态方程描述, 即

$$P = \frac{RT}{V} \left(\frac{1+z+z^2-z^3}{(1-z)^3} \right) - \frac{a_y}{V^2}, \quad (13)$$

$$E = \frac{3}{2} RT - \frac{a_y}{V}, \quad (14)$$

式中 $z = V_b/V$, V_b 和 a_y 为材料常数.

Young-Alder 状态方程需与热液相的定标律状态方程在 $V = V_J$ 处搭接, (13) 式可写成以下形式:

$$P = \frac{RT}{V} \frac{1+z+z^2-z^3}{(1-z)^3} - \frac{a_y}{V^2} + J_P(V)(C_1 + C_2 T + C_3 T^2), \quad (15)$$

式中 C_1 , C_2 和 C_3 是常数. $J_P(V) = \left(\frac{z}{z_J} \frac{\theta - z_J}{\theta - z} \right)^3$, $z_J = V_b/V_J$, θ 为搭接参数 (一般取 1), 满足 $J_P(V_J) = 1$, 当 V 增加时光滑的趋于零. 由 (14) 和 (15) 式可得气液相的自由能为

$$F = \frac{3}{2} RT - \frac{3}{2} RT \ln \frac{T}{T_G(V_J)} + RT[Y(z) - Y(z_J)] - \frac{a_y}{V} + J_F(V)(C_1 + C_2 T + C_3 T^2) + \left(D_1 + D_2 T + D_3 T^2 + D_4 T \ln \frac{T}{T_G(V_J)} \right), \quad (16)$$

式中

$$Y(z) = \ln z + \frac{2}{1-z} + \frac{1}{(1-z)^2}.$$

(16) 与 (15) 式须满足热力学关系 $P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$, 得

$$J_F(V) = -\int_{V_J}^V J_P(V) dV, J_F(V_J) = 0.$$

在 $V = V_J$ 处, 热液区与气液区光滑衔接, 即自由能表达式 (16) 与 (12)、压力表达式 (15) 与 (11) 在 $V = V_J$ 且 $T \geq T_G$ 的衔接区相等, 由此可保证固液相区与液气相区的热力学特性函数及其一阶导数

在衔接区连续. 对比 (15) 与 (11) 式可得

$$\begin{aligned} C_1 &= P_G(V_J) + \frac{a_y}{V_J^2}, \\ C_2 &= \frac{R}{V_J} - \frac{R}{V_J} \frac{1 + z_J + z_J^2 - z_J^3}{(1 - z_J)^3}, \\ C_3 &= \frac{1}{2} \frac{\Gamma_e \gamma_e}{V_J}. \end{aligned} \tag{17}$$

对比 (16) 和 (12) 式得

$$\begin{aligned} D_1 &= \frac{a_y}{V_J} + F_G(V_J), \\ D_2 &= 0, \\ D_3 &= -\frac{1}{2} \Gamma_e(V_J), \\ D_4 &= 0. \end{aligned} \tag{18}$$

5 计算结果与讨论

表 1 列出了金属铝的状态方程参数, 多数参数取自文献中报道的实验及理论计算结果. Vinet 物态方程是三参数形式的普适零温物态方程, 这三个参数是零温零压条件下的比容 V^* 、等温模量 B^* 和等温模量对压力的一阶偏导 B_P^* . 这三个参数往往通过拟合实验数据点 (一般是室温静高压实验数据) 获得 [8,9], 因此对于某些金属完全采用零温

实验数据作为输入参数时 Vinet 物态方程给出的结果与实验数据并不一致 [6]. 针对金属铝, B^* 和 B_P^* 随温度的变化趋势在零温至室温范围内较为一致 [10,11], 因此这两个参数采用实验数据; 而热膨胀系数随着温度降低至零温时将趋于零, 考虑到 (3) 式中自由能展开中采取了高温近似, 因此本文将 V^* 在零温附近实验值 ($9.8709 \text{ cm}^3/\text{mol}$ [5]) 的基础上略作调整, 调整的基本原则是使得状态方程计算的室温 (300 K) 室压条件下的密度为 2.7 g/cm^3 (金属铝室温常压条件下密度的实验值); 通过计算 300 K 等温压缩线与实验数据点的对比 (图 2) 表明, 本文选取的 Vinet 物态方程的三个参数是合理的, 并具有较高的精度 (与 Akahama 实验数据的最大相对误差在 2.6% 以内). 电子 Grüneisen 系数 γ_e 选用低温 (相对于 Fermi 温度) 时的自由电子气理论计算值, 该值在高温高压区域更合理, 并且在文献中广泛使用 [1,2,7,13]. 对于金属铝, 当冲击压力为 500 GPa 时, 计算得到冲击温度约为 25000 K, 此时电子热运动对压力的贡献为 8%, 并且随着温度的降低该项贡献会迅速减小. 搭接比容 V_J 通过求解方程 $P(T = T_G(V_J), V_J) = 0$ 得到, 即在搭接比容处金属由液相区过渡到热液区时的压力为零.

表 1 铝的状态方程参数

$V^*/(\text{cm}^3/\text{mol})$	$B^* [7]/\text{GPa}$	$B_P^* [11]$	$V_0/(\text{cm}^3/\text{mol})^a$	$\theta_0 [12]/\text{K}^a$	$\theta_2 [12]/\text{K}^a$
9.7584	79.4	4.72	9.9913	278.1	387.2
$\gamma [13]^a$	$\Gamma_e [13]/(\text{J}/\text{mol}\cdot\text{K}^2)^a$	$\gamma_e [13]^a$	$T_{m0} [14]/\text{K}$	$V_{m0} [14]/(\text{cm}^3/\text{mol})$	
2.18	1.36×10^{-3}	2/3	933	10.7533	
$\Delta S [2]/(\text{J}/\text{mol}\cdot\text{K})$	$\alpha [2]/(\text{J}/\text{mol}\cdot\text{K})$	V_J/V_0	$V_b/V_0 [1]$	$a_y [1]/(\text{J}/\text{mol}\cdot\text{K}^2)$	
9.644	1.247	1.35	0.53	4.7	

a) 温度为 300 K 压力为 1 个大气压下的状态.

熔化线是 Grover 定标率状态方程中重要的边界条件, 基于 Lindermann 定律和 Grüneisen 系数模型 $(\gamma_0/V) = \text{const}$, 可计算得图 1 所示的熔化线, 在 200 GPa 以内计算结果与动静压实验数据符合较好, 图 1 中也给出了计算的固相及液相 Hugoniot 线, 冲击熔化的起始和完成压力分别为 125 GPa 和 160 GPa, 与 McQueen 的实验数据一致. 采用 Lindermann 定律计算熔化线时, Grüneisen 系数及模型的不同将显著影响熔化线的走势, 不同材料需选取不同的 Grüneisen 系数模型, 从本文的计算和文献报道来看 [7], 针对金属铝 $(\gamma_0/V) = \text{const}$ 是简单有效的假设.

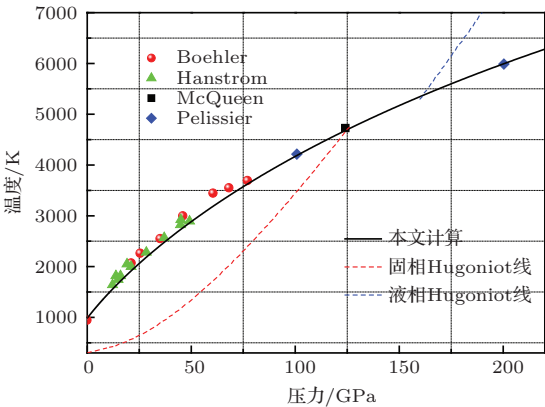


图 1 金属铝的熔化线及 Hugoniot 线 (熔化线实验数据为 Boehler [15] 和 Hanstrom [16] 的静压数据, 以及 McQueen [17] 和 Pelissier [18] 的动压数据)

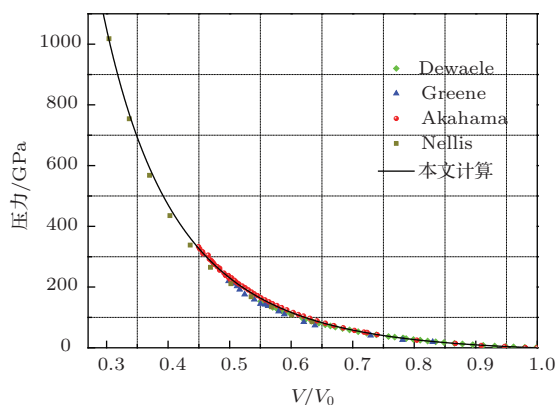


图2 (网刊彩色) 300 K等温压缩线的计算与实验对比(实验数据分别为Dewaele^[19]在ESRF装置上、Greene^[20]在CHESS装置上以及Akahama^[21]在Spring-8同步辐射装置上测量的数据, Nellis^[22]的数据是基于冲击压缩数据推算得到的)

300 K等温压缩线实验数据丰富, 并且随着光源品质的提升, 其数据精度也在不断提高, 因此是标定状态方程中冷压模型的良好选择. 图2为计算的300 K等温压缩线与实验数据的比较, 可见在1 TPa的压力范围内, 本文的冷压计算结果都具有良好的精度. Hugoniot数据是标定高温高压状态方程的重要实验数据, 图3给出了计算的固相和液相

Hugoniot线与实验数据的对比, 固相区计算结果与实验数据符合较好, 液相区计算结果相对偏硬, 但与实验数据的最大相对误差在8%以内, 总体来说本文的状态方程计算结果可较好描述金属铝的高温高压状态.

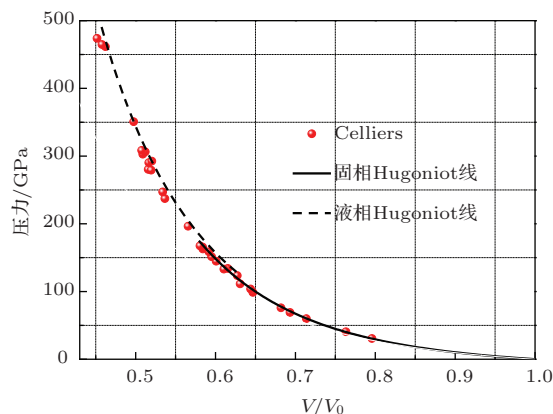


图3 计算 Hugoniot 曲线与实验数据的比较 (实验点取自文献 [23])

由完全物态方程可方便地获得各种热力学量, 图4为计算的一个大气压条件下4种热力学量随温度的变化与实验数据的对比, 可见本文的状态方程可很好地描述金属铝的低压段热力学状态.

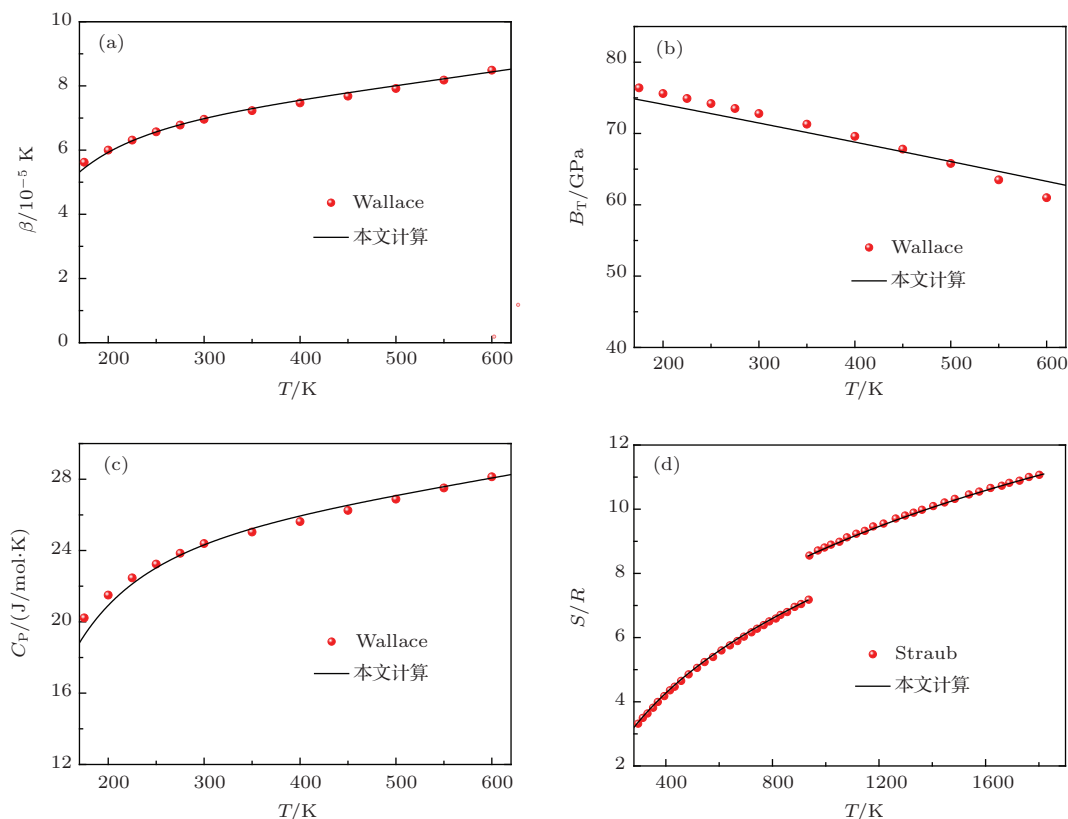


图4 一个大气压条件下热力学函数的计算与实验对比 (实验数据取自文献 [5] 和 [12]) (a) 热膨胀系数; (b) 等温模量; (c) 定压热容; (d) 熵

本文所建立的物态方程原则上可适用于其他金属材料, 但必须针对具体的金属进行适当的修改, 并对参数的有效性进行验证. 例如, 对于金属钼和钨, 非谐振动对自由能的贡献是不可忽略的; 对于金属铁, 需要建立固态 γ 相和 ε 相的物态方程; 另外本文中的一个前提假定是熔化线需满足Linderman定律, 因此本文所建立的物态方程对于具有反常熔化特性的金属(铋)是不适用的.

6 结 论

本文基于GRAY模型建立了金属铝的固液气三相完全物态方程, 通过与实验结果的对比研究表明在宽广热力学区间内该状态方程具有良好的适用性, 有望在超高速撞击等现象的数值仿真中发挥积极作用.

参考文献

- [1] Royce E B 1971 *Lawrence Livermore Lab Report: UCRL* 51121
- [2] Grover R 1971 *J. Chem. Phys.* **55** 3435
- [3] Young D A, Alder B J 1971 *Phys. Rev. A* **3** 364
- [4] Peng X J, Liu F S 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 186201 (in Chinese)[彭小娟, 刘福生 2012 物理学报 **61** 186201]
- [5] Wallace D C 1972 *Thermodynamics of Crystals* (Wiley: New York)
- [6] Vinet P, Ferrante J, Rose J H, Smith J R 1989 *J. Phys. Condens. Matter* **1** 1941
- [7] 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]
- [8] Li Y H, Chang J Z, Li X M, Zhang L 2012 *Chin. Phys. Lett.* **29** 046201
- [9] Tian R G, Sun J X 2011 *Chin. Phys. B* **20** 080508
- [10] Kamm G N, Alers G A 1964 *J. App. Phys.* **35** 327
- [11] Ho P S, Ruoff A I 1969 *J. App. Phys.* **40** 3151
- [12] Straub G K, Aidun J B, Wills J M, Sanchez-Castro C R, Wallace D C 1994 *Phys. Rev. B* **50** 5055
- [13] Xu X S, Zhang W X 2004 *Introduction to Practical Equation of State Theory* (Beijing: Science Press) p521 (in Chinese) [徐锡申, 张万箱 2004 实用物态方程理论导引 (北京: 科学出版社) 第521页]
- [14] Moriarty J A, Young D A, Ross M 1984 *Phys. Rev. B* **30** 578
- [15] Boehler R, Ross M 1997 *Earth Planet. Sci. Lett.* **153** 223
- [16] Hanstrom A, Lazor P 2000 *J. Alloys Compd.* **305** 209
- [17] McQueen R G, Fritz J N, Morris C E 1983 *Shock Waves in condensed matter* Amsterdam, North Holland, 1984 p95
- [18] Pelissier J L 1984 *Physica A* **128** 363
- [19] Dewaele A, Loubeyre P, Mezouar M 2004 *Phys. Rev. B* **70** 094112
- [20] Greene R G, Luo H, Ruoff A L 1994 *Phys. Rev. Lett.* **73** 2075
- [21] Akahama Y, Nishimura M, Kinoshita K, Kawamura H 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 045505
- [22] Nellis W J, Moriarty J A, Mitchell A C, Ross M, Dandrea R G, Ashcroft N W, Holmes N C, Gathers G R 1988 *Phys. Rev. Lett.* **60** 1414
- [23] Celliers P M, Collins G W, Hicks D G, Eggert J H 2005 *J. App. Phys.* **98** 11352

A solid-liquid-gas three-phase complete equation of state of aluminum*

Yu Ji-Dong[†] Li Ping Wang Wen-Qiang Wu Qiang

(Laboratory for Shock Wave and Detonation Physics Research, Institute of Fluid Physics, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

(Received 27 December 2013; revised manuscript received 11 February 2014)

Abstract

Based on the GRAY equation of state (EOS), we establish a solid-liquid-gas three-phase complete EOS, and compare it with the experimental isothermal compression data, Hugoniot data, melting data and thermodynamic functions under ambient pressure. It is indicated that the EOS in this paper can describe reasonably the thermodynamic state of aluminum in a wide region.

Keywords: Helmholtz free energy, GRAY three phase EOS, aluminum

PACS: 64.30.Ef, 05.70.Ce

DOI: 10.7498/aps.63.116401

* Project supported by the National Defense Basic Scientific Program of China (Grant Nos. K020110-1/3/6, B1520132013-2), and the Program of the Science and Technology Development Foundation of China Academy of Engineering Physics (Grant No. 2013B0201023).

[†] Corresponding author. E-mail: yu_j_d@hotmail.com