文章编号：1000-5773(2005)01-0035-06

静高压加载下LY12铝的超声测量与等温状态方程*

张 婷[1,2]，毕 延[1]，赵敏光[2]

(1.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实验室，四川绵阳 621900；
2.四川师范大学固体物理研究所，四川成都 610068)

摘要：利用“脉冲回波重合法”测量了多晶LY12铝在流体静压加载下的纵波与横波声速随压力的变化。并根据较低压力(<0.5 GPa)下的超声测量数据所确定的零压弹性模量及其对压力的偏导数，导出了LY12铝的Murnaghan、Birch-Murnaghan、Vinet三种不同形式的等温状态方程，发现由超声测量数据导出的Vinet状态方程能很好地描述面心立方(fcc)结构的铝与铝合金在较高压力(约200 GPa)下的压缩特性。此外，由超声数据计算了LY12铝在室温常压条件下的Debye温度为430.97 K、热力学Grüneisen系数为2.025、平均声模Grüneisen系数为2.379。

关键词：超声测量；状态方程；LY12铝
中图分类号：O521.22 **文献标识码**：A

1 引 言

超声测量技术是一种原位非破坏性测量技术，通过测量材料的弹性声速，既可以得到表示物质应力和应变关系的本构关系和状态方程，又可以得到反映物质结构弛豫的声衰减。LY12铝作为一种常用的工程材料，研究其在高压下的弹性行为与状态方程，可以直接为武器物理设计提供有效的物性参数。

以往在冲击压缩条件下物性参量的压力相关性和温度相关性是相互耦合在一起的，单一因素影响的研究只能通过理论计算(含热力学计算)进行，缺乏直接测量数据的支持。而通过静态压缩方法建立的等温状态方程，可以与冲击波数据进行比较，设法分离出压力和温度的贡献。这对全区物态方程的研究有重要意义。

近年来，状态方程的理论研究得到了很大的发展，其中具有代表性的有：早期的基于体弹模量与压力线性相关假设的Murnaghan状态方程[1]，基于有限应变理论的Birch状态方程[2]，从原子间作用势出发得到的Vinet状态方程[3]等。这些方程都是基于不同的简化模型和理论假设，因而形式各异且适用的材料种类与压力范围也不同。

本研究旨在用较低压力下的超声测量数据来确定LY12铝的几种解析形式的300 K等温状态方程，一方面是为了验证较低压力下超声测量的实验数据，外推到较高压力下的精确性；另一方面也是检验上述几种状态方程对LY12铝适用的压力范围。

2 实验方法

超声测量实验是在中国科学院物理研究所完成的，测量设备是MATEC 6600型超声测量仪。换能

* **收稿日期**：2004-01-12；**修回日期**：2004-03-18
基金项目：中国工程物理研究院自然科学基金重大项目(2000Z0307)
作者简介：张 婷(1979—)，女，硕士研究生，主要从事凝聚态物质高压性质的研究.
E-mail:flyrain68@126.com

器是石英晶片，谐振频率为 10 MHz。纵波换能器尺寸∅8 mm、∅6 mm，横波换能器尺寸 6 mm×8 mm、4 mm×6 mm；测量时间精度是 0.5 ns。测试用样品 LY12 铝的几何尺寸为∅10 mm×10 mm。样品在室温高压下的测量是在活塞-圆筒型高压容器中进行，传压介质为 1∶1 的变压器油与煤油，其最高压力达到 0.5 GPa。用锰铜电阻丝压力计测量压力，其精度可达 0.01 GPa，样品的长度和弹性模量在压力下的变化使用 Richard Cook 方法[4]同时计算。测量样品中自然声速随压力的变化就可以得到弹性模量随压力的变化关系。

3 超声测量结果及讨论

3.1 室温常压测量

室温常压条件下，LY12 铝的弹性纵波与横波声速测量结果列于表 1 中。

表 1 声速测量结果(常压室温下)

Table 1 The velocity at ambient pressure and room temperature

Material	v_{l0}/(km/s)	v_{t0}/(km/s)
LY12Al	6.217	3.136
Al[5]	6.406	3.111

3.2 室温高压测量

图 1 是 LY12 铝纵波声速随压力变化的原位测量结果，图 2 是 LY12 铝横波声速随压力变化的原位测量结果。从图中可以看出：(1) 图中的升压与降压曲线稍有偏差，而这种现象在很多材料中都会出现，只是偏差大小不同而已。这是由样品在受压过程中的弛豫引起的。相比之下，LY12 铝的偏差较小。两次升降压实验后，基本都能回到同一起始位置，说明施加静水压后，样品不存在塑性变形。降压时，个别压力点的数据偏离较大(如第一次降压过程的纵波测量)，是人工控制卸载速度不均匀所至。由于升压速率可控制得很均匀，通常以升压数据为准，进行计算和处理。测量采用的脉冲回波重合法，是加亮任意两个脉冲的回波，使之达到“周-周重合”。(2) LY12铝的横波速度与纵波速度都随压力单调增加，具有较好的线性回归性，在室温常压下的值与文献[2]中纯铝的结果符合得也较好。由它们计算得出的体弹模量、剪切模量、杨氏模量随压力也呈单调递增关系。

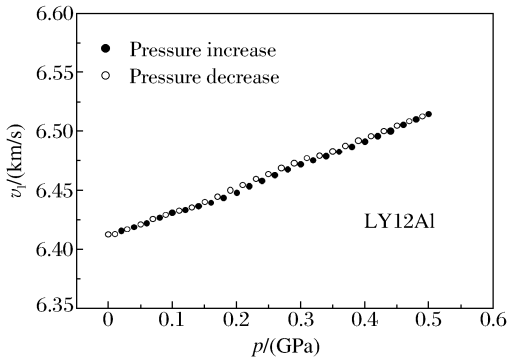


图 1 LY12 铝的纵波声速随压力的变化

Fig. 1 The longitudinal velocity versus pressure

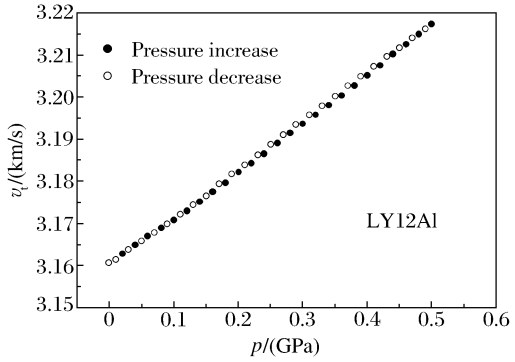


图 2 LY12 铝的横波声速随压力的变化

Fig. 2 The transverse velocity versus pressure

4 超声状态方程

金属材料一般可被看作各向同性的连续介质，因此，根据固体的弹性理论，其独立的弹性常数由两个拉梅系数 λ 和 μ 确定，又由于在样品中传播的超声波可视为弹性波，当它的波长远小于材料的尺寸时，可把材料看作无限大的弹性介质，则其弹性常数与声速的关系为[6]：$\mu=\rho v_t^2$，$\lambda+2\mu=\rho v_l^2$(式中的 v_t 与 v_l 分别表示横波声速和纵波声速)。这样，可以得到材料的弹性常数与声速的关系为[6]

$$K_{S0}=\rho_0(v_{l0}^2-4v_{t0}^2/3) \tag{1}$$

$$K_{T0}=K_{S0}(1+\alpha\gamma T)^{-1} \tag{2}$$

$$K'_{S0}=[(\partial K_S/\partial p)_T]_{p=0}=2\rho_0(v'_{l0}v_{l0}-4v_{t0}v'_{t0}/3)+1+(\alpha\gamma T) \tag{3}$$

$$E_0=\frac{\rho v_{t0}^2(3v_{l0}^2-4v_{t0}^2)}{v_{l0}^2-v_{t0}^2} \tag{4}$$

$$\sigma_0=1/2[(v_{l0}/v_{t0})^2-2]/[(v_{l0}/v_{t0})^2-1] \tag{5}$$

$$K'_{T0}=K'_{S0}+T\alpha\gamma\left(\frac{K_{T0}}{K_{S0}}\right)\left[1-\frac{2}{\alpha K_{T0}}\left(\frac{\partial K_{T0}}{\partial T}\right)_p-2K'_{S0}\right]+\left[T\alpha\gamma\left(\frac{K_{T0}}{K_{S0}}\right)\right]^2\left[K'_{S0}-1-\frac{1}{\alpha^2}\left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)_p\right] \tag{6}$$

式中:K_{S0} 与 K_{T0} 为零压下的等熵和等温体弹模量,K'_{S0}、K'_{T0} 为等熵体弹模量与等温体弹模量在零压下对压力的一阶导数,σ 为泊松比,E_0 为零压下的杨氏模量,v_{t0} 与 v_{l0} 分别对应零压下的横波速度与纵波速度,v'_{l0}、v'_{t0} 为纵波速度和横波速度在零压下对压力的一阶导数,α 为体热膨胀系数,γ 为热 Grüneisen 常数。

利用超声测量得到的等熵体弹模量 K_{S0} 及其压力的导数 K'_{S0},再根据(2)式和(6)式,可以获取半经验高压状态方程,在 100 GPa 左右的压力范围内,在多数情况下,这类方程可较好地描述物质的 p-v 关系,其中有[1~3]:

(1) Murnaghan 等温状态方程(简称 M-EOS)

$$p=\frac{K_{T0}}{K'_{T0}}\left[\left(\frac{v_0}{v}\right)^{K'_{T0}}-1\right] \tag{7}$$

(2) Birch-Murnaghan 三阶等温状态方程(简称 BM-EOS)

$$p=\frac{3}{2}K_{T0}(\eta^{-7/3}-\eta^{-5/3})[1-\frac{3}{4}(K'_{T0}-4)(1-\eta^{-2/3})] \tag{8}$$

(3) Vinet 等温状态方程(简称 V-EOS)

$$p=K_{T0}\eta^{-2/3}(1-\eta^{-1/3})\exp[3/2(K'_{T0}-1)(1-\eta^{-1/3})] \tag{9}$$

式中:$\eta=1-(v_0/v)$,v_0 为材料初始比容,v 为比容。

由超声方法测得的声速可以计算出 $K_{S0}=77.39$ GPa、$K'_{S0}=5.03$,进而给出 LY12 铝的三种形式的超声等温方程计算结果的比较。

图 3 给出了 Murnaghan、Birch-Murnaghan、Vinet 方程等几种不同形式的解析等温状态方程对 LY12 铝的超声测量数据的计算结果。由于缺乏 LY12 铝的原位 p-v 测量数据,我们用纯铝在 DAC 加载下的 p-v 测量数据[5]与从超声测量数据得到的几种解析状态方程相比较(图 4),借以分析几种解析状态方程对 LY12 铝的适用性及相应的适用压力范围。

从图 4 中可以看出,在低压下由超声数据导出的三种形式的解析状态方程与实验数据都符合得很好,而随着压力的增高,它们之间出现了较明显的差异。其中又以 Murnaghan 状态方程(M-EOS)的形式最差,对于铝来说,M-EOS的适用压力约为30 GPa以下。在压力超过100 GPa后,基于有限应变理

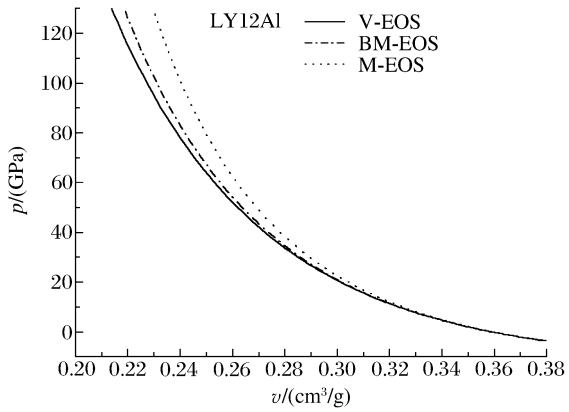


图 3　LY12 铝的超声等温状态方程计算结果的比较

Fig. 3　The comparison of ultrasonic and isothermal equation of state for LY12Al

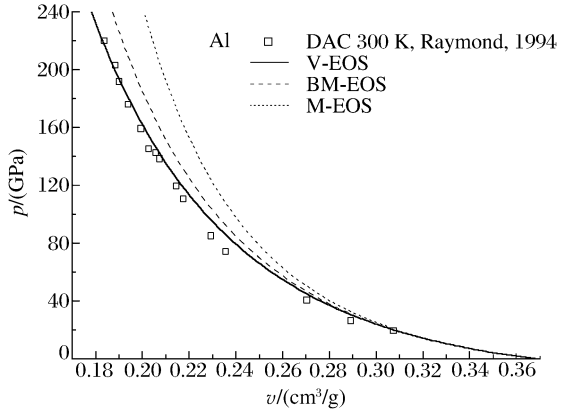


图 4　纯铝的超声等温状态方程的比较

Fig. 4　The comparison of ultrasonic and isothermal equation of state for Al

论的三阶 Birch-Murnaghan (BM-EOS)状态方程与原位的 p-v 测量数据相比也明显偏高。Vinet 状态方程(V-EOS)是近年来从固体结合能与原子间距离的某些经验规律导出的一种半经验状态方程。它对离子晶体、金属、共价晶体和稀有气体固体都具有同样的适应性[7~11],因此被称为普适状态方程。从图 4 中可以看出,Vinet 状态方程与纯铝的原位 p-v 测量数据在压力高达 200 GPa 时也符合得很好。因为 LY12 铝与纯铝成分相近,推测此结论也应适用于 LY12 铝。

不同状态方程在高压下的差异如此之大,是因为它们都基于不同的简化模型或理论假设。M-EOS 的形式最差,这是因为其在描述固体 p-v 关系时过硬,其推导状态方程所用的体弹模量与压力成线性关系的假设在高压下往往失效,对于常用的固体,此方程适用的压力范围的上限约为 $p<K_{S0}/2$,所以适用的压力范围最低。因此它在外推到更高压力时,其压力计算结果偏大,但由于其方程形式最简单,在低压下得到了广泛的应用。Birch-Murnaghan(BM-EOS)状态方程是从弹性应变的理论上推出的,其体弹模量与压力是以多项式的形式来描述的,所以较 M-EOS 好,在地球物理研究中也多采用此方程,但其在外推到更高压力时仍存在精度不高的问题。造成其方程在高压下精度差的原因之一还可能是,在导出方程时将体弹模量以压力的级数形式展开,在实际应用中必然涉及到将多项式截断而取前边有限几项,如本研究中使用的 Birch-Murnaghan 三阶状态方程则是对原方程取到三阶项,而这种近似必然使方程在高压下的精度大打折扣,因此本研究在对三种金属的 p-v 关系进行描述时,与实验数据比较仍显较硬。Vinet 状态方程(V-EOS)是近年来从固体结合能与原子间距离的某些经验规律导出的,它避免了高压下对将多项式截断而取前边有限几项所带来的误差,而是基于约化结合能具有普遍形式的出发点导出的。一些文献证明,它对离子晶体、金属、共价晶体和稀有气体固体都具有较好的适用性,因此被称为普适状态方程。

5 Debye 温度与 Grüneisen 系数

5.1 Debye 温度

根据 Debye 理论计算 Debye 温度的方法是求最大的 Debye 振动频率 ω,即[5]

$$\Theta_{\mathrm{D}}=\omega\eta/k \tag{10}$$

对于各向同性和等轴晶系[5]

$$\omega=\left[\frac{9}{4\pi}\frac{N}{V}\left(\frac{1}{1/v_1^3+1/v_2^3+1/v_3^3}\right)\right]^{1/3} \tag{11}$$

式中:N 为单位体积的原子数,k 为玻尔兹曼常数,v_1、v_2 和 v_3 分别是物体的纵波声速和两个横波声速,在各向同性体中:$v_1=v_{\mathrm{l}}$,$v_2=v_3=v_{\mathrm{t}}$。

由声速的实验值得到 LY12 铝在 300 K 的 Debye 温度 $\Theta_{\mathrm{D}}=430.97$ K。

5.2 Grüneisen 系数

(1) 热力学 γ_{th}

γ_{th}可以直接从热力学数据中测定出来,表示为[6]

$$\gamma_{\mathrm{th}}=\alpha K_S v/c_p \tag{12}$$

式中:α 为体热膨胀系数,v 为比容,K_S 为等熵体弹模量,c_p 为定压比热容量。本次实验中:$\alpha=69.0\times10^{-6}$ K^{-1},$K_{S0}=77.39$ GPa,$c_p=0.947$ J/(g·K),$\gamma_{\mathrm{th}}=\alpha K_{S0}v/c_p=2.025$。

(2) 声模 Grüneisen 系数 γ_{ac}的计算

利用超声测得的弹性数据可计算各向同性对称下的声模 γ_{ac},其主要的方法是在长波近似下,略去光学模的贡献,只考虑 3 支声模(一个纵波方向,两个横波方向)的贡献[6]

$$\gamma_{\mathrm{t}}=-\frac{1}{6}+\frac{1}{2}\left(\frac{K_T}{G}\right)\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \tag{13}$$

$$\gamma_{\mathrm{l}}=-\frac{1}{6}+\frac{1}{2}\left(\frac{K_T}{\rho v_{\mathrm{l}}^2}\right)\left(\frac{\partial \rho v_{\mathrm{l}}^2}{\partial p}\right)_T \tag{14}$$

声模 Grüneisen 系数的平均值 $\gamma_{\mathrm{ac}}=\frac{1}{3}(\gamma_{\mathrm{l}}+2\gamma_{\mathrm{t}})=2.379$。

6 结　论

用"脉冲回波重合法"测量了多晶 LY12 铝在流体静压加载下的纵波与横波声速随压力的变化。并据较低压力(<0.5 GPa)下的超声测量数据所确定的零压弹性模量及其对压力的偏导数,导出了 LY12 铝的 Murnaghan、Birch-Murnaghan、Vinet 三种不同形式的等温状态方程,并对它们适用的压力范围作了讨论。结合对纯铝的原位 p-v 测量数据的类比分析,得到如下几点认识:

(1) 从较低压力(<0.5 GPa)下得到的超声测量数据出发,选取合适的等温状态方程模型,可以对相当高压力(约 200 GPa)下铝材料的压缩性进行很好地描述。由超声测量数据导出的三种形式的解析状态方程,在低压下与实验数据都符合得很好,而随着压力的增高,它们之间出现了较明显的差异。

(2) Murnaghan 状态方程(M-EOS)适用的压力范围为 30 GPa 以下。

(3) 在压力超过 100 GPa 后,基于有限应变理论的三阶 Birch-Murnaghan (BM-EOS)状态方程与原位的 p-v 测量数据相比也明显偏高。

(4) 由超声测量数据导出的 Vinet 状态方程与纯铝的原位 p-v 测量数据在压力高达 200 GPa 时仍然符合得很好。说明考虑固体结合能与原子间距离的某些经验规律,并从约化结合能具有普遍形式出发导出的 Vinet 状态方程(V-EOS)能很好地描述 fcc 结构的铝与铝合金在较高压力(约 200 GPa)下的压缩特性。

此外,由超声数据计算了 LY12 铝在室温常压条件下的 Debye 温度为 430.97 K、热力学 Grüneisen 系数为 2.025、平均声模 Grüneisen 系数为 2.379。

References:

[1] Murnagahan F D. Finite Deformations of an Elastic Solid [J]. Am J Math,1937,49:235－260.

[2] Birch F. Finite Elastic Strain of Cubic Crystals[J]. Phys Rev,1947,71: 809－824.

[3] Vinet P,Smith J R,Ferrante J,et al. An Universal Equation of State for Solids [J]. Physics,1986,C19:L467－L473.

[4] Cook R K. Variation of Elastic Constants and Static Strains with Hydrostatic Pressure [J]. J Acoust Soc Am,1957,29:445－449.

[5] Zhang S H. Ultrasonic Equation of State for Isotropic Polycrystalline Al,Cu and Ta [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics,1991,5(1):57－60. (in Chinese)
张树华. 各向同性多晶 Al、Cu、Ta 的超声物态方程 [J]. 高压物理学报,1991,5(1):57－60.

[6] Shreiber E,Anderson O L,N Soga. Elastic Constants and Their Measurement [M]. New York:McGraw Hill Book Company Press,1973.

[7] Raymond G G. Al as a Simple Solid: High Pressure Study to 220 GPa (2.2 Mbar) [J]. Phys Rev Lett,1994,75(15):2075－2077.

[8] Vinet P,Ferrante J,Rose J H. Compressibility of Solids [J]. J Geophys Res,1987,92:9319－9325.

[9] Vinet P,Smith J R,Ferrante J,et al. Temperature Effects on the Universal Equation of State of Solids [J]. Phys Rev B,1987b,35:1945－1953.

[10] Cohen R E. Accuracy of Equation-of-State Formulations [J]. Am Mineral,2000,85:338－344.

[11] Schlosser H,Ferrante J. Universality Relationships in Condensed Matter: Bulk Modulus and Sound Velocity [J]. Phys Rev B,1987,37:4351－4357.

Ultrasonic Measurement and Isothermal Equation of State for LY12Al under Static Pressures

ZHANG Ting[1,2], BI Yan[1], ZHAO Min-Guang[2]

(1. *Laboratory for Shock Wave and Detonation Physics Research, Institute of Fluid Physics, CAEP, Mianyang* 621900, *China*;
2. *Institute of Solid State Physics, Sichuan Nomaral University, Chengdu* 610068, *China*)

Abstract: The sound velocities of longitudinal wave and transverse wave for LY12Al were measured under static pressures using "pulse echo overlap technique". According to the bulk modulus at zero pressure, K_{S0}, and its pressure derivative K'_{S0} yielded from the ultrasonic meansurements under very low pressures (<0.5 GPa), three Isothermal Equations of State—Murnaghan EOS, Birch-Murnaghan EOS and Vinet EOS for LY12Al were reduced. It was found that the Vinet EOS deduced from ultrasonic data was adequate for describing the compressibility of aluminium and its alloy with fcc structure, even up to 200 GPa. Furthermore, the zero pressure Debye temperature and thermodynamic Grüneisen parameter calculated from the ultrasonic data for LY12Al are 430.97 K and 2.025, respectively.

Key words: ultrasonic measurements; isothermal equation of state; LY12Al

《高压物理学报》再次被确定为物理类核心期刊

最近，编辑部收到北京大学图书馆通知，《高压物理学报》再次被确定为物理类核心期刊，并入编2004版《中文核心期刊要目总览》，该书将于2004年7月由北京大学出版社出版。此版《中文核心期刊要目总览》按《中国图书分类法》的学科体系，列出了75个学科的核心期刊表。

核心期刊缘起于1934年英国文献计量学家布拉德福发现的文献分布特点，其经典的表示就是，专业论文绝大多数集中在少数专业期刊之中。核心期刊的评选工作，是运用科学方法对各种刊物在一定时期内所刊登论文的学术水平和学术影响力进行综合评价的一种科研活动，北京高校图书馆期刊工作研究会成员馆、中国科学院文献中心、中国社会科学院文献中心、农业科学院文献中心、中国人民大学书报资料中心等相关单位的百余名专家和期刊工作者参加了研究，近两千名学科专家参加了2004版核心期刊评审。

2004版核心期刊研究被列为"2001年国家社会科学基金项目"，本版核心期刊评选采用了被索量、被摘量、被引量、它引量、被摘率、影响因子、获国家奖或被国内外重要检索工具收录等7个评价指标。《高压物理学报》被确定为物理类核心期刊。

由北京大学图书馆主持的核心期刊评选工作自1992年开始、每四年举行一次，《高压物理学报》已连续四次被评为物理类核心期刊。在此，编辑部谨向厚爱《高压物理学报》的作者、读者以及为本刊文章严格把关的专家学者致以诚挚的感谢！