文章编号：1000-5773(2003)03-0220-06

描述混合物固液相变的两个近似模型*

冉宪文，汤文辉

（国防科技大学理学院应用物理系，湖南长沙 410073）

摘要：提出了描述混合物固液相变的两个近似模型：混合相模型和等效物质模型。通过对 304 钢的计算和比较表明，由两个模型计算得到的结果与直接利用 304 钢的材料参数计算得到的结果相符合。

关键词：混合物；固液相变；近似模型

中图分类号：O521.2 **文献标识码**：A

1 引 言

由两种以上组元组成、且在压缩过程中不发生化学反应的材料称为混合物。常见的混合物有合金、岩石、各种塑料粘结固体等。随着科学技术的发展，人们对混合物的配比和功能提出了越来越高的要求，在国防和现代化建设中，它发挥的作用也越来越广泛，因此有必要对混合物的物性进行系统的研究。

在混合物中，各种组元的性质可以相差很大，它们在高温高压下的行为也大不相同，所以对混合物在高温高压下熔化现象的描述与表征非常困难。我们对这一问题进行了研究，提出了描述混合物固液相变的两个近似模型，即混合相模型和等效物质模型。为了对这两个模型进行检验，把 304 合金钢当作是由 Fe、Cr、Ni 三种金属组成的混合物，分别用两种模型计算了其压力-温度曲线，然后与直接利用 304 钢的参数计算出来的压力-温度曲线及实验数据进行了比较，结果表明，这两种模型的计算结果是合理可行的。

2 混合物的固液相变模型

2.1 混合相模型(Mixing Phase Model)

混合相模型的基本假设是，在压缩过程中，混合物各组元之间的压力迅速达到平衡。在此平衡条件下，各组元具有独立的状态。随着压力的升高，若某组元出现了熔化，则认为混合物处于固液混合相。当所有组元都完全熔化时，混合物处于液相。混合物的物性参数用等效参数进行表征，其中温度由各组元的温度利用热量平衡原理得到，其它参数利用混合法则[1]得到。

设混合物中含有 n 种组元，$\alpha_i(i=1,2,\cdots,n)$ 为 i 组元在混合物中的质量分数，c_{Vi} 为 i 组元的定容比热，γ_{0i} 为 i 组元的 Grüneisen 系数。在所要计算的压力范围内抽取 m 个压力点 $p_j(j=1,2,\cdots,m)$。利用 Hugoniot 曲线

$$p_{\mathrm{H}}=\rho_0 c_0^2\frac{1-v/v_0}{[1-s(1-v/v_0)]^2} \tag{1}$$

得到 i 组元在冲击压力 p_j 下的压缩比容为

* **收稿日期**：2002-03-18；**修回日期**：2002-08-05
基金项目：国家自然科学基金资助项目(10276039)
作者简介：冉宪文(1978—)，男，硕士研究生.

$$v_{ij}=\left[1-\frac{2s_ip_j+\rho_{0i}c_{0i}^2-\sqrt{\rho_{0i}^2c_{0i}^4+4s_ip_j\rho_{0i}c_{0i}^2}}{2s_i^2p_j}\right]v_{0i} \tag{2}$$

式中 s_i、c_{0i}为组元i 的冲击波速度线性关系式 $D_i=c_{0i}+s_iu_i$ 中的常数;$v_{0i}=1/\rho_{0i}$,为该组元的初始比容。该组元在比容 v_{ij}时的熔化温度可由 Lindemann 定律得到[2]

$$T_{mij}(v_{ij})=T_{m0i}(v_{ij}/v_{0i})^{2/3}\exp[2\gamma_{0i}(1-v_{ij}/v_{0i})] \tag{3}$$

式中 $T_{m0i}\approx 1.3T_{mni}$[3],$T_{mni}$ 为 i 组元的正常熔点温度。

组元 i 在冲击压力 p_j 下的冲击温度 T_{Hij}可利用三项式物态方程求得[4]

$$T_{Hij}=\frac{[c_{Vi}^2-2\beta_{0ki}\delta_{ij}^{-1/2}(E_{cij}-E_{0i}-E_{Hij})]^{1/2}-c_{Vi}}{\beta_{0ki}\delta_{ij}^{-1/2}} \tag{4}$$

式中 β_{0ki} 为 i 组元物质的电子比热系数

$$E_{cij}=\frac{3Q_i}{\rho_{0ki}}\left\{\frac{1}{q_i}\exp[q_i(1-\delta_{ij}^{-1/3})]-\delta_{ij}^{1/3}-\frac{1}{q_i}+1\right\} \tag{5}$$

$$E_{0i}=c_{Vi}T_0+\frac{1}{2}\beta_{0ki}\left(\frac{\rho_{0ki}}{\rho_{ij}}\right)^{1/2}T_0^2 \tag{6}$$

$$E_{Hij}=\frac{1}{2}p_j(v_{0i}-v_{ij}) \tag{7}$$

$$\delta_{ij}=v_{0ki}/v_{ij} \tag{8}$$

$$q_i=3\gamma_{0i}+\sqrt{9\gamma_{0i}^2-12\gamma_{0i}+6} \tag{9}$$

$$Q_i=3\rho_{0ki}c_{0i}^2/(q_i-2) \tag{10}$$

在组元发生高压熔化后,考虑相变潜能以及组元定容比热在液相区随温度的变化,其冲击温度可表示为

$$T_{Hij}=\frac{[c_{Vi}^2-2(\beta_{0k}\delta_i^{-1/2}-0.15R/(M_iT_{mij})E'_{ij}]^{1/2}-c_{Vi}}{\beta_{0k}\delta^{-1/2}-0.15R/(M_iT_{mij})} \tag{11}$$

其中

$$E'_{ij}=E_{cij}+T_{mij}\Delta S/M_i+(1/2)0.15T_mR/M_i-E_{Hij}-E_{0i} \tag{12}$$

式中:ΔS 为物质发生固液转变时的熔化熵 (对于金属元素为 9.637 J/(mol·K)),R 为普适气体常数 (R=8.31441 J/(mol·K)),M_i 为 i 组元的摩尔质量。

在固液混合相区,冲击温度与熔化温度相等,即

$$T_{Hij}=T_{mij} \tag{13}$$

在该模型下,混合物的冲击温度和熔化温度是通过热量平衡得到的,设混合物在冲击压力 p_j 下的冲击温度为 T_{Hj},则由热量平衡有下式存在

$$\sum_{i=1}^{n}\alpha_ic_{Vi}(T_{Hj}-T_{Hij})=0 \tag{14}$$

同理,若设混合物的熔化温度为 T_{mj} ,有

$$\sum_{i=1}^{n}\alpha_ic_{Vi}(T_{mj}-T_{mij})=0 \tag{15}$$

这样就得到了混合物在冲击压力 p_j 下的冲击温度和熔化温度。

2.2　等效物质模型(Equivalent Material Model)

等效物质模型的基本假设是把各组元等效为某种物质,在压缩过程中不考虑各组元的行为。等效物质的初始参数取决于各组元的相应参数,其中温度利用热量平衡原理获得,其它参数利用混合法则获得。一旦确定出了混合物的初始参数,对混合物在高温高压下行为的描述方法与单质物质的描述完全一致。

设混合物含有 n 种组元,第 i 种组元的质量分数、初始比容、Grüneisen 系数、定容比热、电子比热系数、摩尔质量分别为 α_i、v_{0i}、γ_{0i}、c_{Vi}、β_{0ki}、M_i。利用混合法则,可以得到混合物的初始比容、Grüneisen 系

数、定容比热和电子比热系数分别为

$$v_0 = \sum_{i=1}^{n} \alpha_i v_{0i} \tag{16}$$

$$\frac{v_0}{\gamma_0} = \sum_{i=1}^{n} \alpha_i \frac{v_{0i}}{\gamma_0} \tag{17}$$

$$c_V = \sum_{i=1}^{n} \alpha_i c_{Vi} \tag{18}$$

$$\beta_{0k} = \sum_{i=1}^{n} \alpha_i \beta_{0ki} \tag{19}$$

$$M = \sum_{i=1}^{n} \alpha_i M_i \tag{20}$$

混合物冲击波速度线性关系式中的两个常数 c_0、s 可以通过最小二乘法拟合得到，这样就得到了混合物等效物质的全部基本参数。

等效物质的固液混合相区采用 Gover 模型[3]形式，即固液混合相区的温度范围为 $T_m(v) - 0.5\delta T \leqslant T \leqslant T_m(v) + 0.5\delta T$，其中

$$\delta T = \frac{(2\gamma_0 v/v_0 - 2/3)^2 T_m^2(v)\Delta S/M}{1.2c_0^2 f(v/v_0)(v/v_0)} \tag{21}$$

ΔS 为等效物质的熔化熵。在比容 v 时的熔化温度仍然采用(3)式计算，但是它的正常熔点温度 T_{mn} 需通过热量平衡得到

$$\sum_{i=1}^{n} \alpha_i c_{Vi}(T_{mn} - T_{mni}) = 0 \tag{22}$$

而冲击温度仍然采用相同的过程计算。

3 计算结果与分析

304 合金钢可看成是由三种金属元素组成的混合物，其成分见表 1。304 钢及其各组元的材料参数见表 2，其中 304 合金钢的参数由文献[3]给出。图 1 给出了利用混合相模型以及直接利用 304 钢的参数计算得到的压力-温度 Hugonoit 线和熔化曲线的比较。其中曲线 1 是利用混合相模型得到的 Hugoniot 线；曲线 4 和曲线 5 分别是利用混合相模型得到的 304 钢的液化温度和固化温度，这两条曲线之间为固液混合相区；曲线 2 和曲线 3 分别是直接利用 304 钢的参数计算出的 Hugoniot 线和熔化曲线。

表 1 304 钢的成分

Table 1 Composition of 304 steel

Composition	Mass percentage (%)
Fe	72
Cr	19
Ni	9

表 2 304 合金钢及其组分的材料参数

Table 2 Parameters of 304 steel and its constituents

Material	c_0[5] /(km/s)	S[5]	ρ_0[5] /(g/cm^3)	c_V[6] /[kJ/(g·10^4 K)]	$T_{mn}^{[6]}$ /(10^4 K)	γ_0[6]	$\beta_{0K}^{[6]}$ /[kJ/g·(10^4 K)^2]	M /(g/mol)
304 steel	4.569	1.49	7.896	4.41	0.1831	1.90	1.7335	55.380
Fe	3.955	1.58	7.871	4.14	0.1808	1.90	8.9172	55.847
Cr	5.20	1.43	7.191	4.34	0.2148	1.53	2.8079	51.996
Ni	4.59	1.44	8.903	3.98	0.1726	2.00	12.4361	58.700

图 2 给出了利用等效物质模型以及直接利用 304 钢的参数计算得到的压力-温度 Hugonoit 线和熔化曲线,其中,曲线 1 是利用等效物质模型得到的 Hugoniot 线,曲线 4 和曲线 5 之间的区域是利用等效物质模型得到的 304 钢的固液混合相区;曲线 2 和曲线 3 分别是直接利用 304 钢的参数计算得到的 Hugoniot 线和熔化曲线。

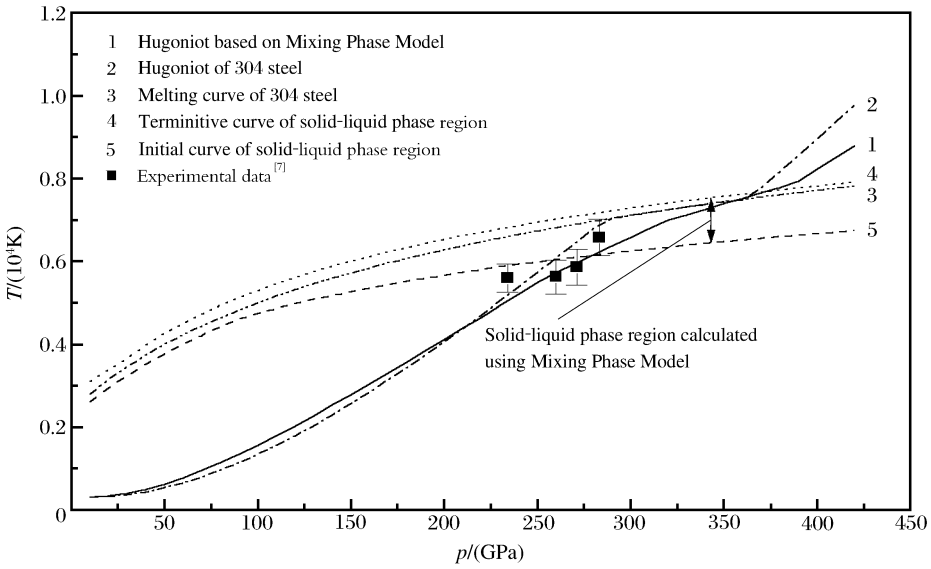


图 1　混合相模型给出的 304 钢的温度-压力曲线

Fig. 1　The temperature-pressure curve of 304 steel calculated from Mixing phase model

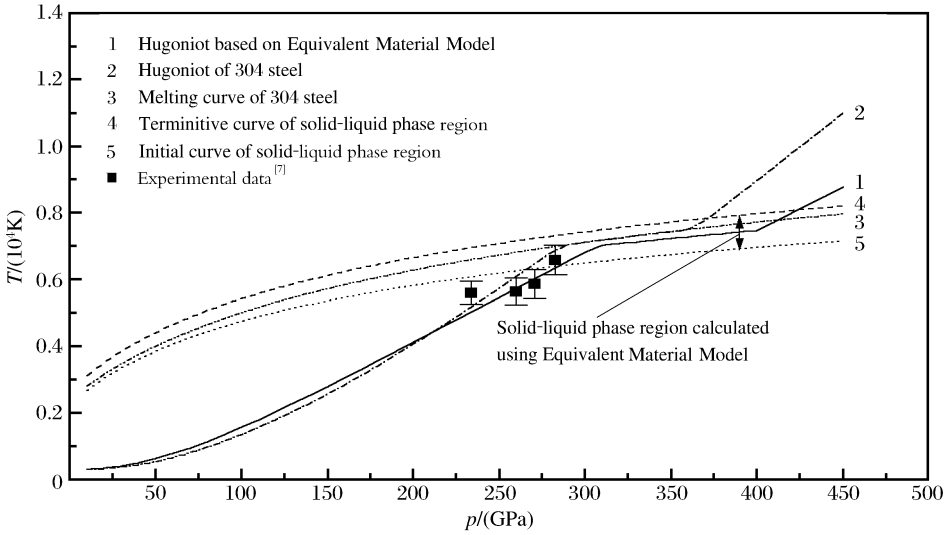


图 2　等效物质模型给出的 304 钢的温度-压力曲线

Fig. 2　The temperature-pressure curve of 304 teel calculated from Equivalent material model

从图 1 和图 2 的比较可以看出,两种模型给出的结果与直接利用 304 钢的参数计算得到的结果以及实验结果基本相符合,但直接利用 304 钢的材料参数计算得到的 Hugoniot 温度-冲击压力曲线要比利用两个模型计算得到的相应曲线平缓。初步分析认为,这是由于按混合物法则计算出来的 304 钢的

声速要比实验测定的 304 钢的声速小，从而导致利用(2)式计算出的比容也较小，所以在相同的冲击压力下，压缩较大，温度较高。

本文算例中的 Fe、Cr、Ni 的电子比热系数采用的是低温实验测量值，并没有采用常用的 T-F 统计理论值，这是因为 Thomas-Fermi 原子模型对于一般的金属，压缩比要在 $\sigma=3$（$\sigma=v_0/v$）以上才适用，且相应温度都在几万度以上，已经远远超出了本研究的计算范围。表 3 给出了利用电子比热的低温实验值和理论值计算得到的 304 钢的冲击温度，其中 $\beta_{0K}^{T\text{-}F}$ 表示电子比热系数采用 T-F 理论值，β_{0K}^{Exp} 表示电子比热系数采用低温测量值。与实验测量得到的 304 钢的冲击温度(文献[7])相比，显然，采用电子比热的低温测量值计算得到的冲击温度与实验值符合得更好。

表 3 304 钢冲击温度计算值与实验值的比较

Table 3 Comparison of calculated shock temperature with experimental data for 304 steel

p/(GPa)	T_H/(K)				
	Exp.	Mixing phase model		Equivalent material model	
		$\beta_{0K}^{T\text{-}F}$	β_{0K}^{Exp}	$\beta_{0K}^{T\text{-}F}$	β_{0K}^{Exp}
230	5600	6078	4942	6115	4929
260	5630	6662	5730	6704	5737
270	5860	6750	5945	6771	6006
280	6580	6836	6159	6836	6273

本研究主要关心的是混合物高压物性的表征。从模型计算过程看，这两个模型都需要利用组元的高压物性参数进行计算，所以只适用于所有组元均为固态、且组元物性参数齐全的混合物。如果组元的初始状态不同，但若所有组元的高压物性具有相似性(例如冲击波速度与粒子速度的关系都可用直线描述，熔化温度与体积或压力的关系都可用 Lindemann 定律描述等)，本文模型也是可用的。

4 结 束 语

为了对混合物的固液相变等高压物性进行表征，提出了混合相模型和等效物质模型。计算结果与比较表明，本文模型是基本可行的，但由于混合物的高压行为比较复杂，且可比的例子有限，本文模型仍需接受进一步检验。

References:

[1] Jing F Q. Introduction to Experimental Equations of State [M]. Beijing: Science Press, 1999. 197－199.
经福谦. 实验物态方程导引 [M]. 北京：科学出版社，1999. 197－199.

[2] Tang W H. Theortical and Experimental Studies on the Measurements of Shock Temperature for Metals [D]. Changsha: National University of Defense Technology, 1995. 79－81.
汤文辉. 金属冲击温度测量的理论和实验研究 [D]. 长沙：国防科技大学，1995. 79－81.

[3] Royce E B. GRAY, A Three-Phase Equation of State for Metals [R]. UCRL-51121, 1971.

[4] Tang W H, Zhang R Q. Introduction to Theoretical Equations of State and Its Calculation [M]. Changsha: National University of Defense Technology Press, 1999. 273.
汤文辉，张若棋. 物态方程理论及计算概论 [M]. 长沙：国防科技大学出版社，1999. 273.

[5] Marsh S P. LASL Shock Hugoniot Data [M]. Los Angles, Berkely: University of California Press, 1980.

[6] Gschneidner K A Jr. Physical Properties and Interrelationships of Metallic and Semi Metallic Elements [A]. Seitz F, Tumbull D. Solid State Physics [C]. New York & London: Academic Press, 1965. 275－426.

[7] Bass J D, Ahrens T J, Abelson J R, et al. Shock Temperature Measurements in Metals: New Results for an Fe Alloy [J]. J Geophys Res, 1990, 95(B13): 21767－21776.

Two Approximate Models for Describing Solid-Liquid Phase Transition of Mixtures

RAN Xian-Wen, TANG Wen-Hui

(*Department of Applied Physics, College of Science, National University of Defense Technology, Changsha* 410073, *China*)

Abstract: Two models, Mixing phase model and Equivalent material model, were developed based on a mixing principle. By applying them to 304 steel, the pressure-temperature curve was calculated. It was shown that the calculated curve was in agreement with that calculated directly using material parameters of 304 steel.

Key words: mixture; solid-liquid phase transition; approximate model

《高压物理学报》征稿简则

《高压物理学报》是我国高压物理领域唯一的专业性学术刊物,在国内外公开发行。《高压物理学报》力求及时报道高压物理学科基础理论和应用研究方面具有创新性、高水平、有重要意义的研究成果,读者对象为国内外科技工作者。《高压物理学报》征稿内容为动态及静态高压技术,人工合成新材料,高温高压下材料的力学、光、电、磁等特性以及物质微观结构的研究,动态及静态高压研究中的测试技术,高温高压下的相变,高温高压物态方程等。《高压物理学报》接受中、英文稿件。

来稿应论点明确、数据可靠、逻辑严密、文字简练、图表清晰。每篇论文的篇幅应在 6000～12000 字以内,论文格式请参考近期出版的《高压物理学报》。请使用中华人民共和国法定计量单位。第一作者应确保全体作者同意文章署名,并提供所有联系方式,简要介绍工作背景和论文意义。来稿应一式 3 份。稿件中所有图题、图注、表题、表注均为中、英文对照,图、表中的文字一律用英文。

自 1987 年创刊以来,《高压物理学报》取得了较大的成就。2001 年,《高压物理学报》被科技部和国家新闻出版总署评为“中国期刊方阵”双效期刊。国际主要检索系统“EI Compendex”和“CA”一直收录《高压物理学报》文章。由北京高校图书馆期刊工作研究会和北京大学图书馆编著的《中文核心期刊要目总览》连续三版把《高压物理学报》列为物理学类核心期刊(北京大学出版社,1992 年、1996 年、2000 年)。据中国科学引文数据库公布的“2000 年影响因子最高的中国科技期刊 300 名排行榜”显示,《高压物理学报》影响因子为 0.3627,全国排名第 94 名,列物理类期刊第 3 名。

《高压物理学报》一贯秉承服务科学、服务读者、服务作者的办刊理念,慎重对待每一篇来稿,尊重作者劳动。优秀稿件享有快速发表通道,重大创新性成果可在 3 个月甚至更短时间内刊出。为缩短邮寄时间,编辑部建议作者使用电子邮件投稿。

重点注意事项

▲ 中英文摘要　作为文章精华部分,中、英文摘要一定要仔细斟酌,特别是英文摘要,其质量直接决定文章能否被 EI Compendex 收录。《高压物理学报》要求文章的中文摘要在 200～400 个字之间,英文摘要不少于 120 个单词;摘要内容千万不要泛泛而谈,应有具体内容。为促进论文的国际交流,英文摘要必须:(1) 拥有与论文同等量的主要信息,应重点包括 4 个要素:即研究目的、方法、结果、结论等,结果、结论是最重要的;应要素齐全,繁简得当。(2) 以提供论文梗概为目的,不得评论、解释论文内容。(3) 英文摘要中尽量避免特殊字符(希腊字符、上下标)及特殊字符组成的数学表达式,且第 1 句不要与英文题名重复。

▲ 参考文献　科技论文必须引用参考文献,《高压物理学报》要求作者应充分著录参考文献,并尽量引用近期期刊文章。中文参考文献必须附英译文,著录项目齐全。

▲ 版权与稿酬　《高压物理学报》已加入《中国学术期刊(光盘版)》和万方数字化科技期刊群。凡经本刊录用的稿件,作者便自动将光盘版和网络版出版权转让给《高压物理学报》编辑部,编辑部不再另行通知。来稿一经发表,即付稿酬(包括光盘版和网络版稿酬)。

来稿请寄:四川绵阳 919 信箱 110 分箱《高压物理学报》编辑部,邮政编码:621900

电子邮件:gaoya@caep.ac.cn; gywl@chinajournal.net.cn(投稿、征订、咨询)

电　　话:(0816)2490042;传真:(0816)2282695

《高压物理学报》编辑部启