第21卷 第2期
2007年6月

高 压 物 理 学 报
CHINESE JOURNAL OF HIGH PRESSURE PHYSICS

Vol. 21, No. 2
June, 2007

文章编号:1000-5773(2007)02-0205-05

在200 GPa冲击压强下铁是否会发生固—固相变?*

黄海军[1,2],蔡灵仓[2],田 旭[1]

(1. 武汉理工大学理学院,湖北武汉 430070;
2. 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)

摘要:根据Grüneisen物态方程、Hugoniot内能守恒方程和最新发表的铁的热物理参数,计算了ε-(hcp)铁和液态铁的理论Hugoniot曲线。计算的Hugoniot曲线与最新修正的铁的实验数据[J Appl Phys,2000,88:5496]在总体上符合很好,并且可以细分为两个部分:在约低于200 GPa的压强区,用ε-铁模型的计算结果与实验结果符合很好;在约高于260 GPa的压强区,用液态铁模型的计算结果与实验数据也符合得比较好;对介于200~260 GPa之间的压强区,则归属于由ε-铁向液态铁转变的混合相区。这意味着铁的Hugoniot曲线在约200 GPa处出现的微小偏折是由固—液相变引起的,从而否定了Brown[Geophy Res Lett,2001,28:4339]提出的它是一次由ε-铁向另一个未知结构的某个固相铁的相转变的见解。

关键词:铁;高压相变;状态方程
中图分类号:O521.2 **文献标识码**:A

1 引 言

铁是一种重要金属,其相图广受物理学家、冶金学家和矿物学家的关注。特别是在20世纪50年代,Birch[1]根据地震波速测量数据和高压物理实验数据的比较,发现液态外地核和固态内地核的主要成分都是铁,因而使高温高压下铁的相图的研究成为高压科学和地球科学研究领域中的一个热点,这是因为发生在地球表面和地球内部的许多复杂问题,都直接或间接地与地核温度和压强条件下铁的晶格结构相关。例如,地震波在通过固态内地核时,其传播速度的各向异性[2]就可能与铁的晶格结构及其优势取向有关;此外,外地核中的液态铁在内外核边界处冷凝成固态铁时所释放的相变潜热[3]也是维持地磁场存在和造成板块运动的主要原因之一,而这些相变潜热的多少又与内地核条件下铁的晶格结构密切相关。为了研究铁在高温高压下的相图,Brown和McQueen[4]于1986年首次发表了用动高压实验测量的冲击状态下铁的声速c随压强p的变化曲线,并发现铁的声速值在约200 GPa与243 GPa处分别出现了一次突变。他们进一步提出:第一个声速突变点是铁由ε相转变为γ(fcc)相造成的;第二个突变点是γ-铁开始发生熔化造成的。为了验证上述见解中Hugoniot冲击状态200 GPa附近固—固相变的性质,人们测量了激光加热金刚石压砧(DAC)中高温高压下铁的晶格结构,但是不同的科研小组得到的结论并不相同。例如,Williams等人[5]认为是ε→γ相变,Andrault等人[6]则认为是ε→β相变,而Shen[7]和Ma[8]等人则认为ε-铁在熔化前一直是稳定的。静高压测量结果中为什么出现如此大的分歧?其中的原因现在依然是不清楚的。为此,Nguyen和Holmes[9-10]重新精确测量了铁的动高压声速,其测量结果与Brown和NcQueen[4]的不同,在重新测量的声速数据中只出现了一个间断点,它起始于

* **收稿日期**:2007-02-15;**修回日期**:2007-03-30
基金项目:国家自然科学基金重大项目(10299040)及面上项目(40604007)
作者简介:黄海军(1976—),男,博士,主要从事高压状态方程研究. E-mail:hhjgyp_cn@163.com

225 GPa，终止于 260 GPa。此后，Huang 等人[11]根据这个新的声速测量数据，用热力学方法计算了ε-铁的熔化曲线，其计算结果与 Shen[7]和 Ma 等人[8]的静高压测量数据相一致，也得到 Sun 等人[12]的动高压测量结果所支持。计算的ε-铁的熔化曲线与其冲击温度曲线的交点表明，在冲击状态下ε-铁的平衡熔化过程起始于(209 GPa，4 800 K)，终止于(260 GPa，5 300 K)。这就说明了 Brown 和 McQueen[4]在约 200 GPa 所观测到的第一个声速突变不是由 $\varepsilon\rightarrow\gamma$ 相变引起的，而是ε-铁发生了熔化引起的，以上讨论结果可以参见图 1。看来，有关ε-铁在约 200 GPa 处是否发生过固－固相变的问题，现在似乎得到了完全否定的结论。

但是，Brown[13]于 2001 年根据他本人与其他合作者在 2000 年发表的铁的最新修正的 Hugoniot 数据[14]，分析了 Hugoniot 密度 ρ 测量值残差随压强的变化和冲击波速度 D 残差随粒子速度 u 的变化，发现这两个残差值都在约 200 GPa 处出现了一次间断，于是他把这种现象再一次地归结为ε-铁发生了向另一个未知其晶格结构的固相转变。面对这一新的问题，本研究试图对 Brown[13]基于对铁的最新修正的 Hugoniot 数据[14]的 ρ 和 D 测量值的残差分析结果作重新分析，以探讨 Brown 关于残差分析的结果[13]与文献[11]的结果不一致的原因。在 Brown[13]的分析中，对 D 的残差分析中依据了 D-u 线性关系，对 ρ 的残差分析中把经验公式 $\gamma=\gamma_0(\rho_0/\rho)^q$ 用于 Grüneisen 物态方程的计算中。然而 D-u 线性关系式和 Grüneisen 参数 $\gamma=\gamma_0(\rho_0/\rho)^q$，严格地讲，都只适用于单相系，而且这个经验关系式与其它文献中列出的相差也很大(例如可参见文献[4])，因而都有比较大的随意性。鉴于 Brown[13]分析中存在的上述问题，我们试图用最新推荐的热物理参数，包括 Grüneisen 参数 γ、定容比热 c_V、室温常压下 $\varepsilon\rightarrow\alpha$ 的相变能 E_{tr}，以及常压下ε-铁从零到300 K时的内能增量 E_0(因为铁的实验 Hugoniot 线的初态为α-铁，它在约 50 GPa 才完全转变为ε-铁)，对修正后铁的 Hugoniot 数据[14]进行重新分析，以检验 Brown[13]通过 D、ρ 残差分析提出铁在约 200 GPa 冲击加载下发生过一次固－固相变的结论的合理性。

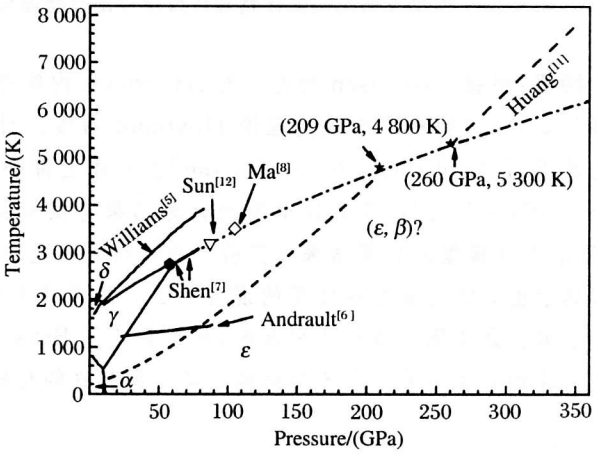


图 1 铁的相图与冲击温度和高压熔化曲线

(点划线和短划线分别是高压熔化线和冲击温度线，均取自文献[11])

Fig. 1 The phase diagram, shock temperature and melting curves for iron

(The dash-dotted and dashed lines are calculated high-pressure melting and shock temperature curves, respectively, from Ref. [11])

2 ε-铁和液态铁的计算 Hugoniot 线

本研究将从计算的铁的 Hugoniot 线出发，分析铁在约 200 GPa 处是否会发生一次固－固相变的问题。从铁的 Hugoniot 线上，是不可能得到铁进入液相区压强位置的信息的[15-16]，但是可以从铁的 Hugoniot 声速实验测量结果中得到这个信息。由文献[4,10]的动高压实验测到的铁的声速-压强曲线可知，当冲击压强增大到 260 GPa 之后，铁的纵波声速完全消失，体波声速才开始以“先驱”的方式出现，其数值且随压强的升高而增大，由此可以确定铁的实验 Hugoniot 压缩线上 260 GPa 这一点是完全熔化点(即进入液相区的起始点)。从这个前提出发，我们就可以用热力学方法并借助下面的两套方程组分别计算出ε-铁和液态铁的理论 Hugoniot 压缩线了。根据 Grüneisen 物态方程和 Hugoniot 内能守恒关系，可以沿等容路径从已知其 0 K 压缩线压强 p_x 和内能 E_x 出发，计算出ε-铁的 Hugoniot 曲线。所用到的两个关系式是

$$p_{\mathrm{H}} = p_{\mathrm{x}} + \rho\int_0^{T_{\mathrm{H}}} \gamma_{\mathrm{eff}}^{\mathrm{s}} c_V^{\mathrm{s}} \mathrm{d}T \tag{1}$$

$$0.5p_{\mathrm{H}}(1/\rho_{0\alpha} - 1/\rho) + E_0 + E_{\mathrm{tr}} = E_{\mathrm{x}} + \int_0^{T_{\mathrm{H}}} c_V^{\mathrm{s}} \mathrm{d}T \tag{2}$$

式中：下标 H 和 x 分别表示 Hugoniot 冲击状态和零温压缩状态，上标 s 代表 ε-铁(固态)。根据有关文献的结果，E_0=76 284 J/kg[17]，E_{tr}=10 910 J/kg[18]。而 γ_{eff}是有效 Grüneisen 参数，c_V^{s} 为定容比热。对金属而言，这两个参数既包括声子的贡献(用下标 N 表示)，也包括电子的贡献(用下标 e 表示)。故有以下关系[19]

$$\gamma_{\mathrm{eff}}^{\mathrm{s}} = (\gamma_{\mathrm{N}} c_{V\mathrm{N}} + \gamma_{\mathrm{e}} c_{V\mathrm{e}})/c_V^{\mathrm{s}} \tag{3}$$

$$c_V^{\mathrm{s}} = c_{V\mathrm{N}} + c_{V\mathrm{e}} \tag{4}$$

式中：γ_{N} 是晶格的 Grüneisen 参数，根据德拜模型 $\gamma_{\mathrm{N}} = -(\partial \ln\theta/\partial \ln V)_T$，$\theta$ 为 ε-铁的德拜温度，由静高压实验测得的 θ=97.3+2 996exp(−0.33V)[17]；ε-铁的电子 Grüneisen 参数 γ_{e}=2[19]。根据德拜模型，铁的晶格比热可以写为

$$c_{V\mathrm{N}} = \frac{3R}{\mu}\frac{3}{\theta/T}\int_0^{\theta/T} \frac{\xi^4 \mathrm{e}^{\xi}}{(\mathrm{e}^{\xi}-1)^2}\mathrm{d}\xi \tag{5}$$

式中：R 为气体常数，μ 为铁的摩尔质量。ε-铁的电子比热 $c_{V\mathrm{e}}$=0.091(8.298/ρ)$^{1.34}$ T (J·kg^{-1}·K^{-1})[20]。p_{x}、E_{x} 分别为 ε-铁的冷压与冷能(即在 0 K 等温压缩下的压强与内能)。根据 300 K 室温下 ε-铁的静高压实验数据 $p_{300\,\mathrm{K}}(v)$[17]，其冷压 $p_{\mathrm{x}}(v)$为

$$p_{\mathrm{x}} = p_{300\,\mathrm{K}} - \frac{\gamma_{\mathrm{N}}}{V}E_{T\mathrm{N}} \tag{6}$$

式中：$E_{T\mathrm{N}}$是 ε-铁在室温 T_{i}=300 K 下的晶格热振动能量

$$E_{T\mathrm{N}} = \frac{3RT_{\mathrm{i}}}{\mu}\frac{3}{\theta/T_{\mathrm{i}}}\int_0^{\theta/T_{\mathrm{i}}} \frac{\xi^3}{\mathrm{e}^{\xi}-1}\mathrm{d}\xi \tag{7}$$

把 γ_{N} 和 θ 代入公式(6)和公式(7)，就可求出 p_{x}，然后再将 p_{x} 对体积 V 进行积分，就可得到不同体积(或密度)下 ε-铁的冷能 E_{x}。联立方程(1)～方程(7)，并代入上面提到的有关物性参数，就可以计算出 ε-铁的 p_{H} 和 T_{H}，即得到 ε-铁的理论 Hugoniot 线 $p_{\mathrm{H}}(\rho)$和冲击温度 $T_{\mathrm{H}}(\rho)$。

用与上面相同的思路，也可以计算出 p_{H}>260 GPa 区域的液相铁的 Hugoniot 线 $p_{\mathrm{H}}(\rho)$和冲击温度 $T_{\mathrm{H}}(\rho)$。其 Grüneisen 物态方程和 Hugoniot 内能守恒关系式分别为

$$p_{\mathrm{H}} = p_{\mathrm{x}} + \rho\left(\int_0^{T_{\mathrm{m}}} \gamma_{\mathrm{eff}}^{\mathrm{s}} c_V^{\mathrm{s}} \mathrm{d}T + \int_{T_{\mathrm{m}}}^{T_{\mathrm{H}}} \gamma_{\mathrm{eff}}^{\mathrm{l}} c_V^{\mathrm{l}} \mathrm{d}T\right) \tag{8}$$

$$0.5p_{\mathrm{H}}(1/\rho_{0\alpha} - 1/\rho) + E_0 + E_{\mathrm{tr}} = E_{\mathrm{x}} + \int_0^{T_{\mathrm{m}}} c_V^{\mathrm{s}} \mathrm{d}T + T_{\mathrm{m}}\Delta S + \int_{T_{\mathrm{m}}}^{T_{\mathrm{H}}} c_V^{\mathrm{l}} \mathrm{d}T \tag{9}$$

式中：

$$\gamma_{\mathrm{eff}}^{\mathrm{l}} = (\gamma_{\mathrm{N}} c_{V\mathrm{N}}^{\mathrm{l}} + \gamma_{\mathrm{e}} c_{V\mathrm{e}})/(c_{V\mathrm{N}}^{\mathrm{l}} + c_{V\mathrm{e}}) \tag{10}$$

$$c_{V\mathrm{N}}^{\mathrm{l}} = c_{V\mathrm{N}}^{\mathrm{s}} - 0.15R(T_{\mathrm{H}}/T_{\mathrm{m}})\text{[21]} \tag{11}$$

式中：上标 l 代表液态。熔化熵 ΔS=0.79R[22](这里是指无序熵，因为在 Hugoniot 状态下一个压强仅对应一个密度值)。在计算中，$T_{\mathrm{m}}(\rho)$由 ε-铁的平衡熔化温度线给出，具体算法及数据可参见文献[11]。ε-铁和液态铁的 Hugoniot 线的计算结果及他们与实验数据的比较见图 2。

3　计算结果与讨论

从图 2 的整体上看，本研究计算曲线与 Brown 等人[14]修正后的铁的实验 Hugoniot 数据符合得很好。其中值得注意的有以下 3 点：(1) 在约 200 GPa 以下区域，本研究计算的 ε-铁的 Hugoniot 曲线(点划线)与实验数据(空心方块)[14]完全一致；但在约 200 GPa 以上，计算的 ε-铁的 Hugoniot 曲线与实验测到的铁的 Hugoniot 实验数据[14]开始出现偏离，这就意味着在冲击压强约 200 GPa 时，ε-铁开始转变为另一个未知的相结构。(2) 在 260 GPa 以上区域，本研究计算的液态铁的 Hugoniot 曲线(短划

线)与实验数据(空心方块)[14]再次趋于一致。如果比较图 1 给出的冲击温度与熔化曲线的交点,就可以看出,ε-铁在约 200 GPa 下显示出开始熔化和在 260 GPa 时显示出进入完全熔化状态的的现象(根据声速测量结果),恰好是 ε-铁在冲击压缩下的熔化过程的反映。这两状态点之间的关系是由熔化潜热 $T_m\Delta s$ 联系起来的。换句话说,在约 200 GPa 处 Brown[13]从 D、ρ 残差分析中观察到的间断,决不是由固－固相变[13]造成的,而是由于 ε-铁的熔化引起的,从而否定了 Brown[13]提出的在约 200 GPa 处 ε-铁发生过一次固－固相变的说法。(3)在冲击压强 200～260 GPa 区,本研究的计算 Hugoniot 曲线(粗黑线)和实验数据(空心方块)[14]之间的较大差别,是因为 ε-铁开始熔化后,样品中冲击波将分裂成两个波阵面,因而会使冲击波速度 D 的测量数据产生误差(或错误)造成的,这也是 Brown[13]在其 D 和 ρ 值残差分析中在约 200 GPa 处出现间断的主要原因。此外,从图 2 中还可以看出,在 Brown[13]通过 $\gamma=\gamma_0(\rho_0/\rho)^q$ 经验式计算的在高于 260 GPa 压强区的 Hugoniot 线(点虚线)的压强值都处在实验点(空心方块)的下方。这个计算曲线显然是不正确的,因为它不能凸现出 ε-铁由于熔化过程吸收了热量而导致热压降低的结果。总的看来,Brown[13]在其对 D、ρ 的残差分析中,有不少值得存疑的地方,因而他提出的在约 200 GPa 处 ε-铁发生过一次固－固相变的看法也是不对的。

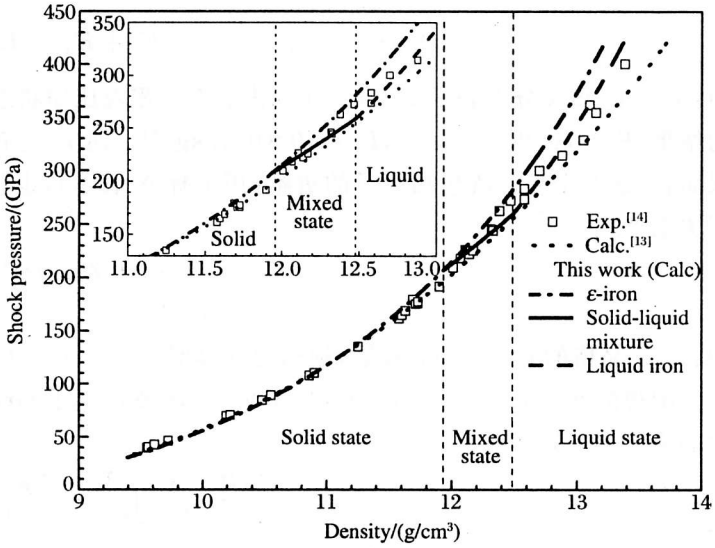


图 2 铁的计算 Hugoniot 线与实验数据的比较

Fig. 2 The comparison of Hugoniot curve for iron between experiments and calculations

4 结 论

根据热力学方法和近年推荐的热物理参数优化值,对铁的 Hugoniot 线进行了理论计算。计算结果与实验数据的对比表明:实验测量的 Hugoniot 密度在约 200 GPa 出现的微小偏折不是由固－固相变引起的,而是由于 ε-铁的熔化造成的。换句话说,在 Hugoniot 冲击状态下的约 200 GPa 区域,并没有出现 Brown[13]认为的那种 ε-铁发生了一次固－固相变。

References:

[1] Birch F. Elasticity and Constitution of the Earth's Interior [J]. J Geophys Res, 1952, 20: 227-286.

[2] Song X, Helmberger D V. Seismic Evidence for an Inner Core Transition Zone [J]. Science, 1998, 282: 924- 27.

[3] Anderson O L. The Phase Diagram of Iron and the Temperature of the Inner Core [J]. J Geomagn Geoelectr, 1993, 45: 1235-1248.

[4] Brown J M, McQueen R G. Phase Transitions, Grüneisen Parameter, and Elasticity for Shocked Iron between 77 GPa and 400 GPa [J]. J Geophys Res, 1986, 91: 7485-7494.

[5] Williams Q, Jeanloz R, Bass J, et al. The Melting Curve of Iron to 250 GPa: A Constraint on Temperature at Earth's Center [J]. Science, 1987, 236: 181-183.

[6] Andrault D, Fiquet G, Charpin T, et al. Structure Analysis and Stability Field of β-Iron at High p and T [J]. Am Mineral, 2000, 85: 364-371.

[7] Shen G, Mao H K, Hemley R J, et al. Melting and Crystal Structure of Iron at High Pressures and Temperatures [J]. Geophys Res Lett, 1998, 25(3): 373-376.

[8] Ma Y Z, Maddury S M, Shen G, et al. In Situ X-Ray Diffraction Studies of Iron to Earth-Core Conditions [J]. Phys Earth Planet Inter, 2004, 143: 455-467.

[9] Nguyen J H, Holmes N C. Iron Sound Velocities in Shock Wave Experiments up to 400 GPa [A]//Furnish M D, Chhabildas L C, Hixson R S, et al. Shock Compression of Condensed Matter-1999 [C]. New York: AIP Melville, 2000: 81-84.

[10] Nguyen J H, Holmes N C. Melting of Iron at the Physical Conditions of the Earth's Core [J]. Nature, 2004, 427: 339-342.

[11] Huang H J, Cai C L, Bi Y, et al. Grüneisen Parameter along Hugoniot and Melting Temperature of ε-Iron: A Thermodynamic Computational Method [J]. Chin Phys Lett, 2005, 22: 836-838.

[12] Sun Y H, Huang H J, Liu F S, et al. A Direct Comparison between Static and Dynamic Melting Temperature Determinations below 100 GPa [J]. Chin Phys Lett, 2005, 22: 2002-2004.

[13] Brown J M. The Equation of State of Iron to 450 GPa: Another High Pressure Solid Phase? [J]. Geophys Res Lett, 2001, 28: 4339-4342.

[14] Brown J M, Fritz J N, Hixson R S. Hugoniot Data for Iron [J]. J Appl Phys, 2000, 88: 5496-5498.

[15] McQueen R G, Fritz J N, Marsh S P. On the Equation of State of Stishovite [J]. J Geophys Res, 1963, 68: 2319-2322.

[16] McQueen R C, Marsh S P, Fritz J N. Hugoniot Equation of State of Twelve Rocks [J]. J Geophys Res, 1967, 72: 4999-5036.

[17] Anderson O L, Dubrovinsky L, Saxena S K, et al. Experimental Vibrational Grüneisen Ratio Values for ε-Iron up to 330 GPa at 300 K [J]. Geophys Res Lett, 2001, 28: 399-402.

[18] Uchida T, Wang Y B, Rivers M L, et al. Stability Field and Thermal Equation of State of ε-Iron Determined by Synchrotron X-Ray Diffraction in a Multianvil Apparatus [J]. J Geophys Res, 2001, 106: 21799-21810.

[19] Anderson O L. The Power Balance at the Core-Mantle Boundary [J]. Phys Earth Planet Inter, 2002, 131: 1-17.

[20] Boness D A, Brown J M, McMahan A K. The Electronic Thermodynamics of Iron under Earth Core Conditions [J]. Phys Earth Planet Inter, 1986, 42: 227-240.

[21] Grover R. Liquid Metal Equation of State Based on Scaling [J]. J Chem Phys, 1971, 55: 3435.

[22] Wallace D C. Melting of Elements [J]. Proc Roy Soc Lond, 1991, 433(A): 631-661.

Does There Exist a Solid—Solid Transformation in Shocked Iron at around 200 GPa ?

HUANG Hai-Jun[1,2], CAI Ling-Cang[2], TIAN Xu[1]

(1. *College of Science, Wuhan University of Technology, Wuhan* 430070, *China*;
2. *Laboratory for Shock Wave and Detonation Physics Research, Institute of Fluid Physics, CAEP, Mianyang* 621900, *China*)

Abstract: A theoretical Hugoniot curve of iron has been calculated based on Grüneisen equation of state and internal energy conservation consideration, using a set of optimized or thermophysical parameters and both ε- and liquid-iron models. This determined Hugoniot curve is well in accord with the revised Hugoniot data [J Appl Phys, 2000, 88: 5496] on the whole, and could be further divided into two parts. The first one can well describe the revised data below ~200 GPa with ε-phase model, while the second can approximately replicate the revised data above ~260 GPa with liquid-phase model. It is thus convinced that the range between ~200 GPa and ~260 GPa should be in solid/liquid mixed state, i. e, a small kink appearing on the revised Hugoniot at ~200 GPa is due to a solid-liquid transition, rather than a solid-solid transition at ~200 GPa that was inferred from Brown's analysis [Geophys Res Lett, 2001, 28: 4339].

Key words: iron; high pressure phase transition; equation of state