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)02-0178-05

在固液混合相区物质剪切模量的讨论*

冉宪文[1,2]，汤文辉[2]，谭 华[1]，戴诚达[1]

(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. 国防科技大学理学院技术物理研究所，湖南长沙 410073)

摘要：从实验和理论两个方面对处于固液相变平衡条件下物质在固液混合相区的剪切模量进行了讨论，认为物质的剪切模量在开始熔化时并不等于零。采用逾渗理论对物质在固液混合相区的固相连通性进行了计算，得到物质整体剪切模量消失的临界熔化质量分数为0.687左右。所给出的物质的熔化失稳因子 $F(p)$ 能够定性的描述处于固液相变平衡条件下物质固液混合相区内相关物理参量的变化。

关键词：固液混合相区；剪切模量；逾渗理论；纵波声速；体波声速；熔化失稳因子

中图分类号：O521.2 **文献标识码**：A

1 引 言

固体内部原子或分子间具有很强的相互作用，该相互作用将原子(分子)束缚在其平衡位置上做本征振动，这使得固体具有能够保持其原有结构的能力，可以承受剪切力；而液体内部原子或分子间的相互作用相对较弱，内部原子(分子)除本征振动外，还具有一定的运动速度，时刻作着布朗运动，也就是说液体内部的原子位置时刻发生改变，如果不考虑液体内部的黏性因素的影响，则液体不具有承受剪切作用的能力。而在物质的固液混合相区，剪切模量是否存在则是一个有很大争议的问题。通常假定它的剪切模量是不存在的[1-2]；而 Chhabildas 等[3]通过对铝的冲击实验数据分析，得出了铝的剪切强度在161 GPa左右等于零，而这一压力正是铝在冲击压缩下完全熔化的压力点，也就是说铝的剪切强度在完全熔化后才等于零。

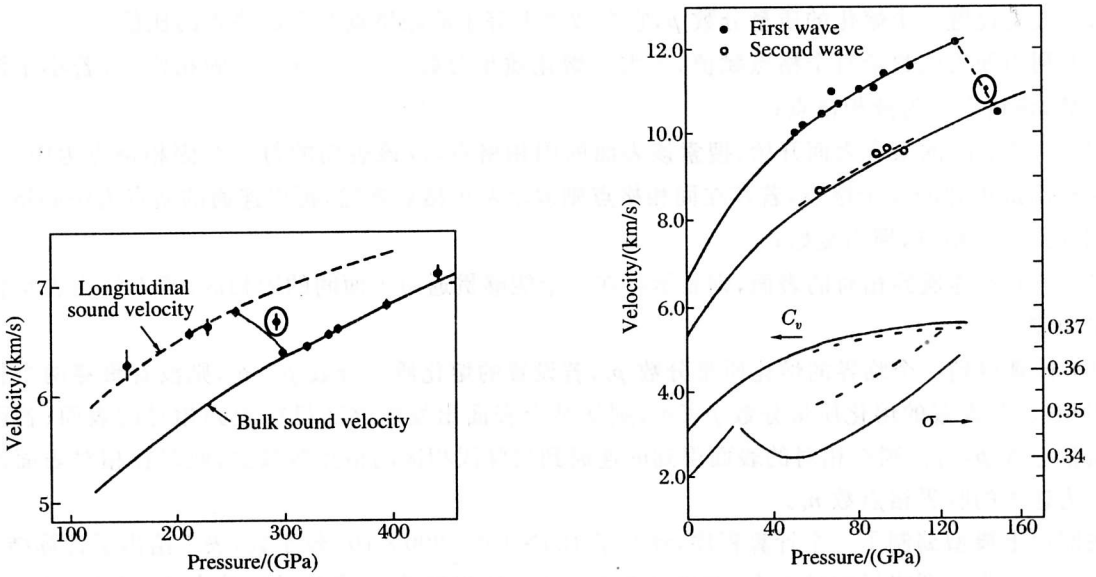
剪切模量是表征材料力学行为的一个物理参量，在通常条件下认为其是一个与压力、温度无关的常数，实质上，该假定并不成立，在较宽广压力和温度的范围内，剪切模量的变化十分明显。在高温高压条件下材料剪切模量随压力和温度的变化行为已经成为目前材料力学和高压物理领域研究的热点问题之一，迄今为止，已经发表了多晶钨[4]、钨合金[5-6]、铝[7]及铝合金[8]等材料的剪切模量实验测量结果，同时也建立了一些有关剪切模量随压力和温度变化的理论模型[2,9-13]。然而，有关材料剪切模量在固液混合相区的变化行为尚没有实验和理论方面研究结果的报道，本研究通过分析材料 Hugoniot 声速实验的测量结果认为剪切模量在固液混合相区内并不等于零，并根据逾渗模拟结果对固液混合相区内的剪切模量进行了讨论。

2 对固液混合相区物质剪切模量的讨论

事实上，物质在高温高压下的剪切模量在实验中是不能够直接测量的，通常是利用测量得到的纵波声速和体波声速，利用公式 $G=(3/4)\rho(c_l^2-c_b^2)$ 间接计算得到的[14]，其中 ρ 为密度，c_l 为纵波声速，c_b 为体波声速。通过测量物质的纵波声速和体波声速，也可以判断物质的熔化，因为在熔化发生时，物质的

* 收稿日期：2006-02-09；修回日期：2006-05-18
基金项目：国家自然科学基金项目(10276039)
作者简介：冉宪文(1978—)，男，博士研究生，主要研究方向为高温高压物态方程和相变机制. E-mail：ranxianwen@163.com

纵波声速减小,在熔化完成时,纵波声速完全退化为体波声速。McQueen 等[15]就是根据该原理提出了测量物质冲击熔化的光分析法,图 1 给出了利用光分析法测量得到的 2024 铝[15]和钽[16]的压力声速数据,其中图 1(a)在圆圈内部点是钽在压力 293 GPa 下的声速,显然该点处于冲击熔化区间内,但是声速并不等于体波声速;同样,图 1(b)在圆圈内的点是 2024 铝在压力 145 GPa 下的声速数据,在该冲击压力下 2024 铝部分熔化,但是它所对应的声速数据也不等于体波声速。如果物质的剪切模量在冲击熔化的初始点就等于零的话,那么图 1 中圆圈内部的声速数据应该是等于体波声速的。也就是说,剪切模量在冲击熔化的初始点等于零的处理方法与实验结果相矛盾。



(a) Ta　　(b) 2024Al

图 1　利用光分析法测得的声速判断物质的冲击熔化区间图

Fig. 1　The figure for judging shock-induced melting of material by using sound velocity experimental data given by optical analyzer technique

从物质熔化的机制来看,当外部条件的变化(压力、温度等)使材料的固相处于亚稳态时,使液相的胚芽不断出现消失,当某一液相的胚芽半径超过临界核心半径时使得材料开始熔化,液核的尺寸不断变大,并导致固液相变驱动力下降和液相成核势垒的增高,最终使液相成核过程趋于停顿,所形成的液相和剩余的固相达到固液相变平衡状态。本研究中,我们感兴趣的正是这个平衡以后的固液共存状态。显然,所形成的液相部分与初始的相变驱动力密切相关(这里将液相部分的质量与全部质量的比值定义为熔化质量分数),当驱动力较小,所形成的液核孤立并且随机地出现于物质之中,此时的物质内部固相区仍然是连通的,若处于熔点温度下达到固液相变平衡的固体剪切模量不等于零,那么此时的物质仍然可以承受剪切作用;随着初始相变驱动力的增加,平衡后的物质中熔化质量分数不断增加,当增加到某一程度,物质中将会出现一个较大的液相区,将物质分为一个或几个部分,此时的物质则失去了承受剪切作用的能力。

若处于熔点温度下达到固液相变平衡的固体剪切模量等于零,那么此时固体中的纵波声速应退化为体波声速,这与冲击熔化区内观测到的纵波声速不等于体波声速的实验结果相矛盾。另外此时固体在剪应力的作用下应该发生流动,具备液体的特征,也就是说一旦达到熔点温度固液转变即已完成,即在固相液相转变之间不再有固液共存状态,处于固液相变平衡条件下的固相物质与液相物质之间能量差别消失,液相成核的势垒不复存在。这样,即使没有初始的相变驱动力,物质固液相变依然能够完成,显然这与相变的物理定义相矛盾。

综合以上几个部分,可以得出如下结论:无论从实验还是从理论上来说,物质的剪切模量在熔化的

开始位置是不可能为零的。

3 逾渗理论模型及计算结果

为了进一步说明物质在达到相变平衡后剪切模量在固液混合相区的存在情况，在熔化到什么情况下剪切模量变为零，我们利用逾渗理论，采用随机行走的办法，计算了物质熔化时固相区的连通性。具体模型如下：

(1) 建立了一个 $m\times m\times m$ 个格点的简立方结构的点阵；

(2) 人为设置一个熔化的质量分数 p，它在数值上等于液相格点与全部格点的比值；

(3) 利用随机函数给每个格点赋值，若大于熔化质量分数 p，该格点则为固相格点；若小于该熔化质量分数，该格点则为液相格点；

(4) 从该点阵的某个表面开始，搜索该表面的固相格点，以该表面的每一个固相格点为中心格点，搜索它周围最近邻的 6 个格点，若存在固相格点则表示两个格点连通，再以连通的格点为中心格点搜索它周围的最近邻格点，周而复始；

(5) 若能够连通到相对的表面，则表示存在一个能够贯通两个面间的固相区；若不能则表示整体剪切模量为零；

(6) 计算得到一个临界的熔化质量分数 p_c，若设置的熔化质量分数 $p>p_c$，则没有贯穿两个相对表面的固相区；若设置的熔化质量分数 $p<p_c$，则从某个表面出发能够随机行走到相对的表面；若设置的熔化质量分数 $p=p_c$，则在相对的表面得到的连通到贯穿固相区的格点数最少，此时在相对表面连通的格点数为连通的临界格点数 n_c。

按照以上模型编制了一个计算程序，计算了 $125\times10^3\sim800\times10^4$ 粒子数，表 1 给出了计算结果，由结果来看在熔化达到临界的状态下，在相对表面连通的临界群数 n_c 变化是比较大的，最少的只有 1 个，最大的为 315 个，而且与计算所采用的粒子数没有线性关系。但所对应的计算得到的临界质量分数 p_c 则变化很小，基本上在一个恒定值附近跳动，且跳动幅度小于一个百分点。这说明在物质熔化过程中确实存在一个临界的熔化质量分数，它的数值大约为 0.687 左右。该临界质量分数的存在说明在物质熔化的后期，物质的整体剪切模量才等于零。需要说明的是模型中的格点应具备一定的空间尺寸，根据第二部分的讨论该尺寸应该大于等于液相的临界核心尺寸，理论估算和实验观测表明该尺寸在 1～5 nm 之间。

表 1 计算得到的临界熔化质量分数和临界固相群数

Table 1 The computational result of critical melting mass fraction and number of critical solid groups

m	p_c	n_c	m	p_c	n_c
50	0.693 37	8	130	0.686 50	66
60	0.686 25	59	140	0.688 62	15
70	0.688 50	76	150	0.687 14	315
80	0.684 11	82	160	0.691 04	114
90	0.683 83	129	170	0.689 16	18
100	0.684 15	1	180	0.687 54	257
110	0.688 36	222	190	0.687 91	254
120	0.684 78	90	200	0.688 49	34

4 物质的熔化失稳因子

为了能够定性地描述物质在熔化时的失稳过程，我们提出了如下形式的物质熔化失稳因子

$$F(p) = \exp[-(p/p_c)^n] \tag{1}$$

式中：p 为物质的熔化质量分数，p_c 为物质的临界熔化质量分数，如前所述逾渗理论给出的结果为 0.687，n 为一个远大于零的正整数。对于固定的物质，p_c 和 n 为常数，它们控制了物质熔化时的演化过程，当 $p<p_c$ 时，$F(p)$是一个接近于 1 的数，而当 $p>p_c$ 以后，$F(p)$随 p 的增大迅速下降到接近于零的数；n 实际上控制了 $F(p)$的变化速率。

如果能够知道物质在初始熔化时物理参量，如剪切模量 G_{m0}，乘以物质的熔化失稳因子，就可以得到物质熔化时的剪切模量的变化形式

$$G_m = G_{m0}F(p) \tag{2}$$

可以看出，该式所给出的物质熔化区的剪切模量的变化与逾渗理论分析所给出的物质剪切模量的变化行为是一致的。

5　结　论

综合前面几个部分，可以得出如下结论：

(1) 物质的临界熔化质量分数大约为 0.687，熔化质量分数大于该值，物质的剪切模量等于零；小于该值，物质的剪切模量大于零，具备承受剪切作用的能力；

(2) 所提出的物质的熔化失稳因子 $F(p)$，能够比较好地描述物质熔化时相关物理参数的变化。

(3) 本研究讨论的是处于固液相变相平衡状态时物质的剪切模量，因此并不适用于相变发生过程中的非平衡阶段；另外对于非平衡熔化状况，即不能采用成核机制来描述物质熔化的状况，不在我们的考虑之内，因此本研究的结果对该种情况的适应性应当重新考虑。

References:

[1] Hayes D, Hixson R S, McQueen R G. High Pressure Elastic Properties, Solid-Liquid Phase Boundary and Liquid Equation of State from Release Wave Measurements in Shock-Loaded Copper [A]//Furnish M D, Chhabildas L C, Hixson R S. Shock Compression of Condensed Matter-1999 [C]. New York: American Institute of Physics, 2000: 483-488.

[2] Li M S, Chen D Q. A Constitutive Model for Materials under High Temperature and Pressure [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2001, 15(1): 24. (in Chinese)
李茂生，陈栋泉. 高温高压下材料的本构模型 [J]. 高压物理学报，2001，15(1)：24.

[3] Chhabildas L C, Furnish M D, Reinhart W D. Shock Induced Melting in Aluminum: Wave Profiles Measurements [A]//Furnish M D, Chhabildas L C, Hixson R S. Shock Compression of Condensed Matter-1999 [C]. New York: American Institute of Physics, 2000: 97-100.

[4] Asay J R, Chhabildas L C, Dandekar D P. Shear Modulus of Shock-Loaded Polycrystalline Tungsten [J]. J Appl Phys, 1980, 51(9): 4774-4783.

[5] Millett J C F, Bourne N K, Rosenberg Z, et al. Shear Strength Measurements in a Tungsten Alloy during Shock Loading [J]. J Appl Phys, 1999, 86(12): 6707-6709.

[6] Zhou M, Clifton R J. Dynamic Constitutive and Failure Behavior of a Two-Phase Tungsten Composite [J]. J Appl Mech, 1997, 64: 487.

[7] Huang H, Asay J R. Compressive Strength Measurements in Aluminum for Shock Compression over the Stress Range of 4～22 GPa [J]. J Appl Phys, 2005, 98: 033524.

[8] Millett J C F, Bourne N K, Jones I P. Shear Strength Measurements in the TiAl-Based Alloy Ti-48Al-2Nb-2Cr-1B during Shock Loading [J]. J Appl Phys, 2001, 90(3): 1188-1191.

[9] Steinberg D J, Cochran S G, Guinan M W. A Constitutive Model for Metals Applicable at High-Strain Rate [J]. J Appl Phys, 1980, 51(3): 1498-1504.

[10] Nadal M H, le Poac P. Continuous Model for the Shear Modulus as a Function of Pressure and Temperature up to the Melting Point: Analysis and Ultrasonic Validation [J]. J Appl Phys, 2003, 93(5): 2472-2480.

[11] Bureakovsky L, Greeff C W, Preston D L. Analytic Model of the Shear Modulus at all Temperatures and Densities [J]. Phys Rev B, 2003, 67: 094107.

[12] Bureakovsky L, Preston D L. Generalized Guinan-Steinberg Formula for the Shear Modulus at All Pressures [J]. Phys Rev B, 2005, 71: 184118.

[13] Ran X W, Tang W H, Tan H, et al. High Temperature and Pressure Constitutive Relation of Materials by Considering Fusion Enthalpy [J]. Acta Physica Sinca, 2006, 55(6): 2852-2855. (in Chinese)
冉宪文，汤文辉，谭 华，等. 考虑材料熔化潜热的高温高压本构 [J]. 物理学报，2006，55(6)：2852-2855.

[14] Hua J S, Tan H, Jing F Q. The Variation of Shear Modulus for Tungsten Alloy under Shock Loading [J]. Structure & Environment Engineering, 2000, (4): 52. (in Chinese)
华劲松，谭 华，经福谦. 高温高压下钨合金的剪切模量变化 [J]. 强度与环境，2000，(4)：52.

[15] McQueen R G, Fritz J N, Morris C E. The Velocity of Sound Behind Strong Shock Waves in 2024 Al [A]//Asay J R, Graham R A, Straub G K. Shock Waves in Condensed Matter-1983 [C]. Amsterdam: North Holland Physics Publishing, 1984: 95-98.

[16] Brown J M, Shaner J W. Rarefaction Velocities in Shocked Tantalum and the High Pressure Melting Point [A]// Asay J R, Graham R A, Straub G K. Shock Waves in Condensed Matter-1983 [C]. Amsterdam: North Holland Physics Publishing, 1984: 91-94.

Discussion on Shear Modulus of Materials at Solid-Liquid Phase Region

RAN Xian-Wen[1,2], TANG Wen-Hui[2], TAN Hua[1], DAI Cheng-Da[1]

(1. *Laboratory for Shock Wave and Detonation Physics Research, Institute of Fluid Physics, CAEP, Mianyang* 621900, *China*;
2. *Physical Institute of Technology, College of Science, National University of Defense Technology, Changsha* 410073, *China*)

Abstract: From theoretical and experimental aspects, the shear modulus of material at the solid-liquid phase region was discussed when the material has attained its phase transition equilibrium and concluded that the shear modulus did not equal to zero as soon as the material began to melt. Using percolation theory, the connectivity of solid phase in solid-liquid phase region was calculated and the critical melting mass fraction is 0.687 when the shear modulus of material equal to zero. The melting unstable factor of material, presented by us, can represent qualitatively the change of correlative physical parameters in melting process.

Key words: solid-liquid phase region; shear modulus; percolation; longitudinal sound velocity; body sound velocity; melting unstable factor