文章编号：1000-5773(2013)02-0162-06

高压相变与时间的关系*

洪时明

（西南交通大学高温高压物理研究所，四川成都 610031）

摘要：为了研究压致相变的动力学行为，最期待的途径是将高时间分辨率的检测手段与精确的压缩技术相结合。实际上，在大压机上可采用间接的方法，即将回收样品的表征结果与样品所经历的压力、温度和时间进行对比。作为典型例子，根据过去的实验数据，讨论了 C-H-O 体系中金刚石的成核条件与时间的关系，证明延长保温保压时间有利于高压稳定相的形成。与此相反，一些亚稳相，如大块非晶硫、金属玻璃和非晶高分子材料等，则可通过快速压缩过程获得。实验结果表明：许多物质的相变动力学特征可以在 $1\sim10^3$ GPa/s 量级的压缩速率中表现出来。在两类实验中，都可以建立包括压力、温度和时间 3 个维度的动力学相图。

关键词：高压相变；时间相关性；相变动力学

中图分类号：O521.2 **文献标识码**：A

1 引 言

自从 Bridgman 开创性的工作以来[1-3]，人们逐步认识到物质普遍存在由压力引起的相变。各种物质体系的 p-T 相图被实验或理论计算调查到数百吉帕甚至更高的压力范围[4-6]，发现了许多奇异的新相[7-9]，充分揭示出压力是除了温度和组分以外，决定物质体系的结构、状态和性质的第 3 个重要的维度[10]。

但在高压相变的实验中不一定总得到与平衡态相图符合的结果，这是因为高压下热力学稳定相的形成需要经历成核和生长这些与时间密切相关的过程。如果在体系还没达到稳定相成核的临界尺寸之前就被固定下来，其结果只能得到某种亚稳相，且不同的亚稳相也有各自形成的时间，因此不同时间得到的结果可能完全不同。也就是说：实际上还存在第 4 个维度——时间。

对成核过程和生长过程的研究被归结为相变动力学，只是在许多物质体系的高压相变中，这些过程被认为进行得相当快，特别是微小样品的静高压实验常常忽略相变的时间。虽然动高压实验需要考虑这些过程的影响，但由于在极短时间内定量观察的困难，以及在加压的同时伴随温度急剧变化等原因，这类工作并未得到充分开展。过去关于相变动力学的研究大多集中在温度与相变时间的关系上，常压下这方面研究已有悠久的历史，例如金属学和食品科学中常采用 TTT(Temperature-Time-Transition)图来描述相变动力学行为。相比之下，对压力与相变时间关系的研究却显得很少[11]。这类工作被期待于建立精确控制加压速率的实验装置和具有高时间分辨率的在线诊断技术两方面的结合，这无疑是最直接、最理想的途径。

尽管如此，笔者在大压机的实验中体会到：高温高压下有大量物质体系的相变时间比想象的更长，且有相当多的高压稳定相或亚稳相可以通过适当的条件路径回收，并在常压下保存。完全可以利用现有的实验技术开展与高压相变动力学相关的研究。一种简易可行的途径就是：将不同高温高压条件下经过不同时间处理的回收样品进行分析表征对比，这是目前几乎所有的高压实验室都有条件做的工作。

* **收稿日期**：2013-03-18

基金项目：国家自然科学基金(59972022,10774123,11004163,10299040)

作者简介：洪时明(1947—)，男，教授，博士生导师，主要从事高压合成材料、高压实验技术研究.
E-mail:smhong2@163.com

本文将这样的工作分为两类问题进行表述:(1) 高压稳定相形成的条件与时间的关系,以石墨转变为金刚石为例;(2) 高压下亚稳相的形成与时间的关系,以快速加压凝固非晶等亚稳相材料为例。

2　高压稳定相形成的条件与时间的关系

石墨与金刚石是碳的两种固体相,前者在常压下是稳定相,而后者则在高压下是稳定相。1955 年,Berman通过计算给出了石墨和金刚石的相平衡线[12];同年,人类高压合成金刚石实验获得成功[13]。虽然这条在 p-T 平面中的相边界被后来的实验证明非常准确可靠,但这并不意味着只要把石墨置于金刚石热力学稳定区条件下就一定会形成金刚石。这是因为石墨与金刚石结构之间存在很高的势垒,石墨完全可以作为亚稳相在金刚石的热力学稳定区存在。人们通过加入溶媒物质来降低势垒,使相转变的温度压力条件降低[14]。大量实验证明:根据出发原料碳的状态不同以及添加物质的组分不同,其形成金刚石的条件有很大差异[15]。科学家还总结出:对于同样的出发体系,在金刚石热力学稳定区内,压力和温度条件越低,形成金刚石所需要的时间越长[5]。

工业上普遍采用过渡金属合金作溶媒,可将合成金刚石的条件降低到接近相平衡线的程度,且仅在几分钟时间内即可实现很高的转变率。尽管如此,天然金刚石矿床中并不存在任何金属,为此,人们曾因无法通过实验来验证天然金刚石成因而感到困惑。1990 年,Akaishi 等连续发现,许多种碳酸盐、硫酸盐和氢氧化物都可以作为石墨转变为金刚石的溶媒[16-17];进而在实验室中证实,金伯利岩对石墨转变为金刚石具有明显的溶媒作用,其中金刚石的生成条件为 7.0～7.7 GPa 和 1 800～2 200 ℃[18]。尽管这样的条件仍远高于天然金刚石的地层条件,但实验的最长时间仅 900 min,且实验结果显示出时间越长金刚石形成的压力、温度条件越低的趋势;而地球中的金刚石则经历了上亿年的时间,其形成条件的明显差异应是完全合理的。

同时,天然金刚石中存在的以水为主的 C-H-O 物质的包裹体也引起人们很大兴趣。1992 年,Yamaoka 等初步探索了水对金刚石生长的作用[19];1999 年,笔者等证实石墨加水的体系可以在高温高压下形成金刚石,并调查了时间与形核条件的关系[20]。实验结果可以表示为图 1 的形式,其中包含了压力温度和时间 3 个维度,虽然数据不多且相边界有待下文讨论,但本质上这就是 PTTT 相图。此后几年的一系列实验证明,C-H-O 体系可以生成金刚石[21-22],并且进一步显明:随着时间的延长,金刚石生成的条件明显降低。图 2 归纳了相近组分的 C-H-O体系在 7.7 GPa 下生成金刚石的温度与时间的关系,相当于固定压力下的 TTT 图。同样,也可以固定温度,将不同压力和时间与结果的关系表示出来,如根据图 1 中 1 800 ℃下的 5 个实验数据可以很容易地绘制出 PTT 图,从这些图中可以粗略地看出金刚石作为高压稳定相形成的动力学行为。不难想象,在压力、温度和时间三维空间中存在一个界面,将石墨与金刚石两相分开,两相的平衡线则是在时间趋于无穷大时的极限情况。

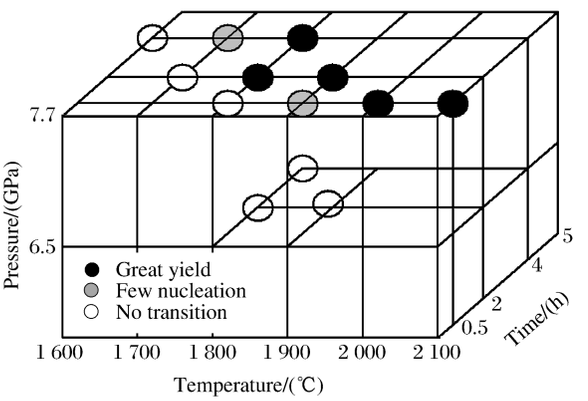


图 1　石墨加水体系中金刚石形成的条件[20]

Fig. 1　Experimental diagram of diamond formation from system of graphite and water[20]

如上提示,实验给出的相边界需要讨论。因为实验中判断金刚石形成的依据是对回收样品进行 X 射线衍射(XRD)、Raman 光谱、扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)等分析表征结果,这样的结果受到回收方法和仪器分辨率等因素的限制,不可能准确。这种途径是否还有科学意义呢? 根据“相”的定义[23],在实验中应是有确定界面的均匀系,新相形成的最初阶段是成核,只有当核的界面超过临界尺寸,新相才能稳定存在[24]。相变应该从新相能稳定存在时开始算起,即是说新相的界面达到临界尺寸以上时相变发生。而临界尺寸是与压力和温度等条件密切相关的,它并不等于可回收到的最小尺寸或可表征的最小尺寸。在许多条件下临界尺寸小于可回收表征的尺寸,而某些条件下也可能大

于可回收表征的尺寸(比如在无限接近相平衡线的条件下,均匀成核的临界尺寸趋于无穷大),因此由回收样品的表征结果给出的相变边界条件肯定是不严格的。尽管如此,表征方法至少可以给出相变发生的证据,并且表征结果与理论上存在的由临界尺寸所确定的相变条件之间应该有密切的对应关系,因此,完全有理由相信:根据回收样品的表征结果而确定的相平衡面(PTTT 图)是有科学意义的,其显示出的趋势、规律以及条件范围,无论对于理论研究还是实际应用,都有重要的参考价值。

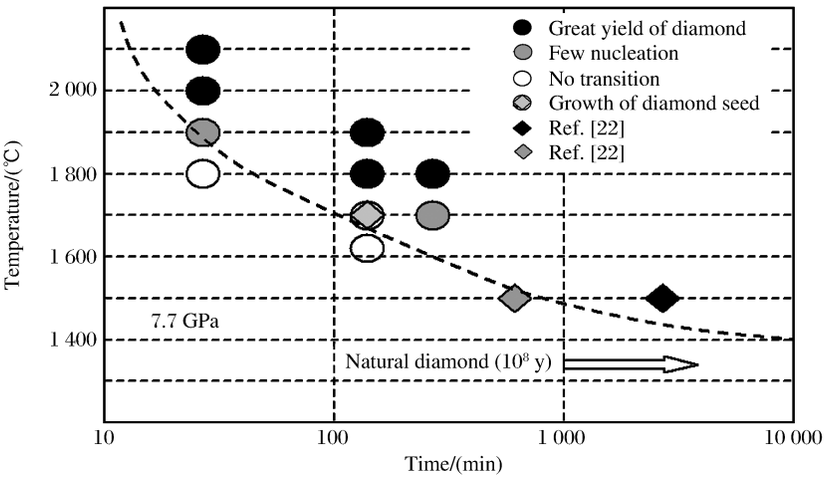


图 2 7.7 GPa 压力下 C-H-O 体系中石墨向金刚石转变的 TTT 相图[20,22]

Fig. 2 Experimental TTT diagram of transition from graphite to diamond in C-H-O system[20,22]

3 高压下亚稳相的形成与时间的关系

非晶相是典型的亚稳相,过去许多制备非晶材料的方法都可归结为液相急速冷却凝固过程。TTT 相图被广泛用于描述非晶相形成的动力学行为和热稳定性[25]。考虑到大多数物质的熔点随压力增加而升高,对熔体加压也能导致其凝固,因此只要加压速率足够快,在高压下获得的过冷度足够深,原理上也应能使液体凝固成非晶相(见图 3)。近年来笔者所在小组探索了采用快速增压导致熔体凝固的方法来制备非晶等亚稳材料,自行设计研制出一种大型快速增压装置,可以在 20 ms 时间内将压力从较低的预置值跃升到 10 GPa 并保持不变[26]。这样的增压速率处于传统的静高压与动高压之间,远低于声速而远高于热传导速率,因此既可以避免冲击波影响,又可以保留压缩过程中热效应的信息。我们采用这种装置已成功制备出单质硫的大块非晶材料[27]、单质硒的块体纳米材料[28]、两种镧系基合金玻璃的块材[29-30]、高分子 PET[31]、PEEK 大块非晶[32]以及 iPP 近晶相[33]等多种块体亚稳材料。

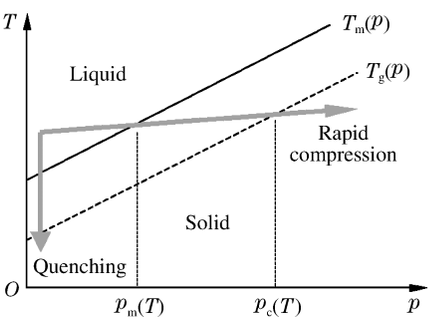


图 3 快速增压制备非晶材料的原理图

Fig. 3 Schematic diagram for preparing amorphous materials by rapid compression

通过快速和慢速加压实验结果的对比可以看出:在同样的温度和压力条件下,仅仅由于压缩速率不同,即可以得到完全不同的结果。比如:采用单质硫作为出发原料,先预压到 0.17 GPa,再加热到150 ℃使其充分熔化,然后在保持加热功率不变的情况下加压到 2 GPa,再自然降温,缓慢卸压,回收样品。通过 XRD 等检测发现:加压时间为 20 min 所得的结果是以 α 相晶体硫为主的固体相,而加压时间为 20 ms所得结果则是完全的非晶相[28]。前者符合平衡态高压相图的结果,而后者却完全不符合。类似的结果在上述多种物质中都同样清楚地表现出来,说明这种现象具有相当的普遍性。这些结果启示我们:有大量物质的高压平衡态相变需要比毫秒甚至秒量级更长的时间,特别对于具有环链团簇结构的单质体系、合金体系、大分子体系和其它多组分复杂体系,在这样的时间尺度以内,存在丰富的亚稳相和有趣的变化行为。

因加压速率不同而引起的差异被认为与“路径”有关。热力学中“不同的路径”可以理解为在 p-T 平面上具有相同起点和终点的两条不同曲线,如“先增压后升温”与“先升温后增压”的差别,那样的不同路径的确能导致不同的结果。但上述实验中慢增压与快增压的差别却无法在 p-T 平面中表示出来,只有再加上时间轴才能表达。图 4 是在压力、温度和时间三维空间中不同路径的示意图。路径之间的差别可表达为不同参量与时间的函数关系,如 $p(t)$和 $T(t)$,用这样的关系也可以表达不同参量变化的先后次序。由于包含了时间因素,因此可将其理解为“动力学路径”。

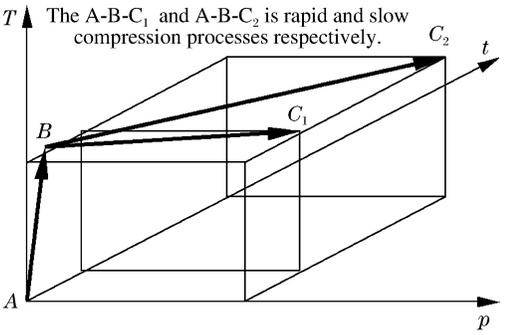


图 4　动力学路径示意图

Fig. 4　Schematic diagram of kinetic route

在传统急冷法制备非晶的过程中存在两个临界值:临界冷却速率和玻璃化转变温度。只要液相的冷却速率比临界速率更快,冷却温度比玻璃化温度更低,就能形成相对稳定的非晶相[34]。与此相比,快速增压凝固非晶相的过程也应该存在一个临界增压速率和一个玻璃化转变压力(见图 3)。我们曾在 Nd 基合金玻璃的快速增压制备实验中,初步得到存在玻璃化转变压力的证据[32]。最近,在加压凝固 iPP 的实验中,通过对不同增压速率获得的样品的表征进行比较,证明也存在临界增压速率;同时发现这种临界增压速率具有随温度的升高而增加的趋势[33]。只是由于体系不可能完全纯净均匀,且温度压力条件不可能完全稳定,这些临界值在实验中常表现为很窄的区域。类比急冷法制备亚稳相的 TTT 相图中存在一个表示稳定相边界的 C 型区[25],可以假设在 PTT 相图中也存在类似的 C 型区,于是临界增压速率与稳定相之间的关系可以表示为增压速率直线与 C 型曲线相切的关系[33]。图 5 表示熔点压力、高温下亚稳相形成的临界压力、以及临界增压速率与 C 型曲线之间的关系。原理上这样的 C 型曲线可以通过在线测量相变潜热等方法来确定,进而还可以通过不同温度下的 C 型曲线在 PTTT 相图中给出亚稳相与稳定相之间的动力学界面。图 6 给出三维空间中相界面的示意图,如果将上述“动力学路径”同时表示在这种相图中,就可以更清楚地了解亚稳相形成的过程、条件与时间范围,以至于可设计样品安全回收的路径。

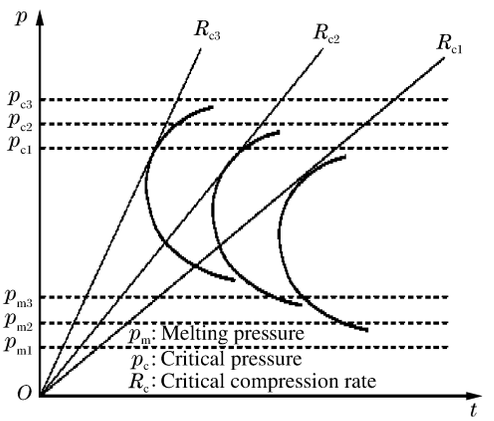


图 5　不同温度下的 PTT 图

(角标 1、2、3 分别对应于温度 $T_1<T_2<T_3$)

Fig. 5　Schematic PTT diagram under different temperatures (The subscripts 1,2 and 3 correspond to different temperatures $T_1<T_2<T_3$)

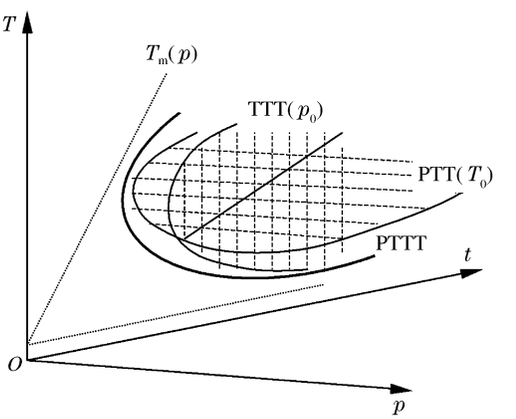


图 6　PTTT 相图的示意图

Fig. 6　Schematic pressure-temperature-time-transition diagram

到目前为止,对快速增压过程中亚稳相的形成条件与时间之间关系的研究基本上是通过回收样品再表征对比的方式来进行的。但还有许多物质的高压相难以选择回收路径,或被认为是可逆的,因此期待于在加压过程中原位测量技术的发展。我们通过电阻和温度的原位测量,研究了金属玻璃在快压过程中的相变行为[35];最近,还通过静高压下改变升温速率并结合温度的原位测量,对硫的相变动力学行

为进行了研究，这种途径也可以给出 PTTT 相图[36]。今后拟将快速加压装置与更多的在线检测手段(特别是同步辐射光源)结合起来，期待在相变动力学方面开展更多的工作。

4 结 语

笔者在研究工作中得到了经福谦院士长期的支持、鼓励和帮助。在四川大学工作期间使用的大压机，是在经福谦院士领导的联合共建项目中，由中国工程物理研究院出资建置的；到西南交通大学后研制的快速增压装置等设备，也是以同样形式在经福谦院士的理解和支持下才得以实现。经福谦院士离开我们已经一年了，但他热爱科学、悉心奉献、扶助后辈的精神一直激励着我在探索之路上前进。

谨以此文纪念敬爱的经福谦院士。

本文研究工作得到了 M. Akaishi、S. Yamaoka、刘秀茹、贾 茹、袁朝圣、汪卫华、余 鹏、胡 云、王明友和张豆豆等研究者和研究生们的合作与帮助，在此深表感谢；特别感谢毛河光院士在百忙中为本文提供宝贵的文献。

References:

[1] Bridgeman P W. The Physics of High Pressure [M]. New York: MacMillan, 1931.

[2] Bridgeman P W. The Nature of Thermodynamics [M]. Cambridge, MA: Harvard University Press, 1941.

[3] Bridgeman P W. Collected Experimental Papers(Seven volumes) [M]. Cambridge, MA: Harvard University Press, 1964.

[4] Cannon J F. Behavior of the elements at high pressure [J]. J Phys Chem Ref Data, 1974, 3(3): 781-824; Merrill L. Behavior of the AB-type compounds at high pressure and high temperatures [J]. J Phys Chem Ref Data, 1977, 6(4): 1205-1252; Merrill L. Behavior of the AB_2 type compounds at high pressure and high temperatures [J]. J Phys Chem Ref Data, 1982, 11(4): 1005-1064.

[5] Bundy F P. Bassett W A, Weathers M S, et al. The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon; updated through 1994 [J]. Carbon, 1996, 34(2): 141-153.

[6] Mujica A, Rubio A, Munoz A, et al. High-pressure phases of group-Ⅳ, Ⅲ-Ⅴ, and Ⅱ-Ⅵ compounds [J]. Rev Mod Phys, 2003, 75: 864-912.

[7] Degtyareva O, Gregoryanz E, Somayazulu M, et al. Novel chain structures in group Ⅵ elements [J]. Nature Mat, 2005, 4(2): 152-155.

[8] Mao W L, Mao H K, et al. Bonding changes in compressed superhard graphite [J]. Science, 2003, 302(5644): 425-427.

[9] Ma Y M, Eremets M, Oganov A R, et al. Transparent dense sodium [J]. Nature, 2009, 458: 182-185.

[10] Mao H K, Hemley R J. The high-pressure dimension in earth and planetary science [J]. PNAS, 2007, 104(22): 9114-9115.

[11] Wang W H, Utsumi W, Wang X L. Pressure-temperature-time-transition diagram in a strong metallic supercooled liquid [J]. Europhys Lett, 2005, 71(4): 611-617.

[12] Berman R, Simon F. On the graphite-diamond equilibrium [J]. Z Elektrochem, 1955, 59: 333-338; Berman R. Physical Properties of Diamond [M]. Oxford University Press, 1965: 371; The Properties of Diamond [M]. London: Academic Press, 1979: 4.

[13] Bundy F P, Hall H T, Strong H M, et al. Man made diamond [J]. Nature, 1955, 176: 51-55.

[14] Bovenkerk H P, Bundy H P, Hall H T, et al. The preparation of diamond [J]. Nature, 1959, 184: 1094-1098.

[15] Bundy F P. Direct conversion of graphite to diamond in static pressure apparatus [J]. J Chem Phys, 1963, 38(3): 631-635.

[16] Akaishi M, Kanda H, Yamaoka S. Synthesis of diamond from graphite-carbonate system under very high temperature and pressure [J]. J Cryst Growth, 1990, 104(2): 578-581.

[17] Akaishi M, Kanda H, Yamaoka S. High pressure synthesis of diamond in the system of graphite-sulfate and graphite-hydroxide [J]. Jpn J Appl Phys, 1990, 29(7): L1172-L1174.

[18] Arima M, Nakayama K, Akaishi M, et al. Crystallization of diamond from a silicate melt of kimberlite compositon in high pressure and high temperature experiments [J]. Geology, 1993, 21(11): 968-970.

[19] Yamaoka S, Akaishi M, Kanda H, et al. Crystal growth of diamond in the system of carbon and water under very high pressure and temperature [J]. J Crystal Growth, 1992, 125(12): 375-377.

[20] Hong S M, Akaishi M, Yamaoka S. Nucleation of diamond in the system of carbon and water under very high pressure and temperature [J]. J Crystal Growth, 1999, 200(12): 326-328.

[21] Yamaoka S, Shaji Kumar M D, Akaishi M, et al. Reaction between carbon and water under diamond-stable high pressure and high temperature conditions [J]. Diamond & Related Materials, 2000, 9(8): 1480-1486.

[22] Yamaoka S, Shaji Kumar M D, Kanda H, et al. Thermal decomposition of glucose and diamond formation under dia-

mond-stable high pressure high temperature conditions [J]. Diamond & Related Mater,2002,11(1):118-124.
[23] Wang Z X. Introduction of Thermodynamics [M]. Beijing:People's Education Press,1964. (in Chinese)
王竹溪. 热力学简程 [M]. 北京:人民教育出版社,1964.
[24] Feng D,Shi C X,Liu Z G. Introduction to Materials Science [M]. Beijing:Chemical Engineering Press,2002:555-562. (in Chinese)
冯　端,师昌绪,刘治国. 材料科学导论 [M]. 北京:化学工业出版社,2002:555-562.
[25] Yu P,Wang W H,Wang R J,et al. Understanding exceptional thermodynamic and kinetic stability of amorphous sulfur obtained by rapid compression [J]. Appl Phys Lett,2009,94(1):011910(1)-011910(3).
[26] Hong S M,Chen L Y,Liu X R,et al. High pressure jump apparatus for measuring Grüneisen parameter of NaCl and studying metastable amorphous phase of poly (ethylene terephthalate) [J]. Rev Sci Instrum,2005,76(5):053905(1)-053905(6).
[27] Jia R,Shao C G,Su L,et al. Rapid compression induced solidification of bulk amorphous sulfur [J]. J Phys D:Appl Phys,2007,40(12):3763-3766.
[28] Hu Y,Su L,Liu X R,et al. Preparation of high-density nanocrystalline bulk selenium by rapid compressing of melt [J]. Chin Phys Lett,2010,27(3):038101(1)-038101(4).
[29] Liu X R,Hong S M,Lü S J,et al. Preparation of $La_{68}Al_{10}Cu_{20}Co_2$ bulk metallic glass by rapid compression [J]. Appl Phys Lett,2007,91(8):081910(1)-081910(3).
[30] Yuan C S,Liu X R,Shen R,et al. Preparation of thermo-stable bulk metallic glass of $Nd_{60}Cu_{20}Ni_{10}Al_{10}$ by rapid compression [J]. Chin Phys Lett,2010,27(9):096202(1)-096202(4).
[31] Hong S M,Liu X R,Su L,et al. Rapid compression induced solidification of two amorphous phases of poly (ethylene terephthalate) [J]. J Phys D:Appl Phys,2006,39(16):3684-3688.
[32] Yuan C S,Hong S M,Li X X,et al. Rapid compression preparation and characterization of oversized bulk amorphous polyether-ether-ketone [J]. J Phys D:Appl Phys,2011,44(16):165405(1)-165405(7).
[33] Wang M Y,Liu X R,Zhang C R,et al. Compression-rate dependence of solidified structure from melt in isotactic polypropylene [J]. J Phys D:Appl Phys,2013,46(14):145307(1)-145307(5).
[34] Turnbull D. Under what conditions can a glass be formed? [J]. Contem Phys,1969,10(5):473-488.
[35] Liu X R,Hong S M. Evidence for a pressure-induced phase transition of amorphous to amorphous in two lanthanide-based bulk metallic glasses [J]. Appl Phys Lett,2007,90(25):251903(1)-251903(3).
[36] Zhang D D,Liu X R,He Z,et al. Kinetic behaviors of phase transition of amorphous sulfur [C]//Proceeding of the 16th Conference of High Pressure Science of China. Yichang,2012:152. (in Chinese)
张豆豆,刘秀茹,何　竹,等. 非晶硫的相变动力学行为 [C]//第十六届中国高压科学学术会议缩编文集. 宜昌,2012:152.

Time Dependence of High Pressure Induced Phase Transitions

HONG Shi-Ming

(*Laboratory of High Pressure Physics, Southwest Jiaotong University, Chengdu* 610031, *China*)

Abstract: For investigating kinetic behavior of pressure induced phase transitions, it is the most expected to combine high time-resolved diagnostic probes with the precise compression techniques. In fact, an indirect way in large volume press is compare characterization results of recovered samples with their experienced conditions including pressure, temperature and time. As a typical example, relationship between p-T conditions and time for diamond nucleation in C-H-O system is discussed by previous experimental data, demonstrated that extending loading time under HP/HT is propitious to form high pressure stable phase. In contrast, some meta-stable phases, such as bulk amorphous sulfur, metallic glasses and amorphous polymers etc., were obtained by rapid compression process. The results indicated that many substances can show the kinetic features of phase transition in the scale of compression rate from 1 GPa to 1 TPa/s. The kinetic phase diagrams with three dimensions (pressure, temperature and time) could be established through both of the static or rapid compression experiments.

Key words: pressure induced phase transition; time dependence; kinetics of phase transition