固体物质波后状态方程*

高　占　鹏

一般讨论固体状态方程时，通常应用德拜理论处理原子热压部分．但对于结构较复杂的矿物质来说，尽管我们忽略了光学型的爱因斯坦项，在一定范围内有较好的近似，但它的物理图象不是那么清楚的．而且在计算中用到了 Grüneisen 关系在概念上也很含糊．本文试图避开 Debye 理论，根据实际物理过程，采用近似方法求出统观的状态方程，即 $P(V, E)$ 关系和实用的卸载方程，进一步导出 γ 近似表达式，此表达式的导出不像 Richter 那样做任何假设．

一、$P(V,E)$ 的表达式

由热力学恒等式

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \tag{1}$$

定义

$$\left(\frac{\partial P}{\partial E}\right)_V = \rho\gamma, \quad \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = C_V;$$

而

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial P}{\partial E}\right)_V \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V,$$

(1) 式变为

$$P = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + \rho\gamma C_V T. \tag{2}$$

假如不考虑热电子的作用，把能量写成两部分，仅与体积有关的弹性能和物质的热能，即

$$E = E(V) + E(T),$$

而且把 $E(T)$ 写成

$$E(T) = \int_0^V C_V dT \approx E_0 + C_V T,$$

同时，

$$P_X(V) = -\left(\frac{\partial E(V)}{\partial V}\right)_T = -\frac{dE(V)}{dV},$$

这时 (2) 式变成

$$P = P_X(V) + \rho\gamma E(T). \tag{3}$$

这就是 MI-Grüneisen 状态方程，对于金属物质 γ 仅与体积有关．如果考虑到热电子的贡献时，ω 值并非常数，此时定义

$$\rho\lambda = \left(\frac{\partial P}{\partial E}\right)_V,$$

仿 (3) 式得

$$P = P_X(V) + \rho\lambda E_T(V, T). \tag{4}$$

把物质的总量表示成

$$E = E_X(V) + E_T(V, T),$$

(4) 式成为

$$\begin{aligned} P &= P_X(V) - \rho\lambda E_X(V) + \rho\lambda E \\ &= P' + \rho\lambda E. \end{aligned} \tag{5}$$

我们称 P' 为固体的应力项，如果 λ 仅与体积有关，则 P' 就是由于体积的改变形成之应力．λ 称之为等效 Grüneisen 系数．如果压力不高时，电子的热贡献不计，则 (5) 式变成了 (3) 式．如果物质汽化时，或为流体时，则 $P' = 0$．中间压力时为两者之间的插值．

二、等 熵 近 似

当物体受到击波作用时，其加卸载过程时间比较短，物质与周围环境来不及热交换，因此过程看成是绝热过程．波后的物理过程认为是等熵过程．由热力学第二定律，

$$dE + PdV = TdS, \tag{6}$$

* 1978 年 6 月 14 日收到．

其中

$$dE=\left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_V dP+\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_P dV,\quad dS=0,$$

代入到 (6) 式中，则

$$\left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_V dP+\left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_P+P\right]dV=0.\quad (7)$$

将 (5) 式代入 (7) 式，就得到

$$\frac{V}{\lambda}\frac{dP}{dV}+\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{V}{\lambda}\right)(P-P')-\frac{V}{\lambda}\cdot\frac{dP'}{dV}+P=0.\quad (8)$$

此外，击波加载以后物体将发生一部分永久形变（包括物体的孔隙被压实），故当卸载 P_{20} 时，物体不能恢复到原来 V_0 值．实验证明

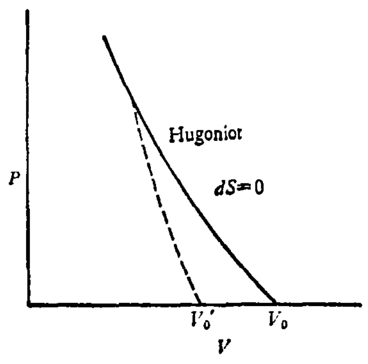

图1　石灰岩 P-V 关系

卸载以后的比容 $V_0'<V_0$，而且与加载的峰压有关．如图 1 所示，假定某一卸载线由 P_H 到 V_0' 点 $(P=0)$，可见

$$\int_0^{P_H}\frac{dV}{dP}dP=V_H-V_0'.\quad (9)$$

对于一定的 P_H 值，上式之积分值为常数．这说明我们所求的 $V(P)$ 关系为 (9) 式的泛函，而 (8) 式为此泛函的一个约束条件，而且为非完整约束．

把 (8) 式除以 $\frac{dP}{dV}$，并把它写成为两个变量函数：

$$G\left[V,\frac{V}{\lambda},\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{V}{\lambda}\right),\frac{dV}{dP},P\right]=\frac{V}{\lambda}+\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{V}{\lambda}\right)\cdot(P-P')-\frac{V}{\lambda}\frac{dP'}{dV}\frac{dV}{dP}+P\frac{dV}{dP}.\quad (10)$$

函数 $F=\frac{dV}{dP}+\alpha(P)G$，满足两个 Euler 方程

$$\begin{cases}\frac{d}{dP}\left(F\frac{dV}{dP}\right)-F_V=0, & (11)\\ \frac{d}{dP}\left(F\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{V}{\lambda}\right)\right)-F\frac{V}{\lambda}=0. & (12)\end{cases}$$

将 F 值代到第一个 Euler 方程中，由于 $F_V=0$（不显含 V），则有

$$F\frac{dV}{dP}=1+\alpha(P)\left[-\frac{V}{\lambda}\frac{dP'}{dV}+P\right]=C\,(\text{常数}).\quad (13)$$

关于 $\frac{V}{\lambda}$ 的第二个 Euler 方程为

$$\frac{d\alpha}{dP}(P-P')+\alpha(P)-\alpha(P)+\frac{\partial}{\partial V}P'\frac{\partial V}{dP}\alpha(P)=0.\quad (14)$$

两边除以 $(P-P')\alpha$，乘以 dP 则得到

$$\frac{d\alpha}{\alpha}+\frac{dP'}{P-P'}=0.$$

积分后得到

$$P=P'+\alpha(P)/C.\quad (15)$$

$\alpha(P)$ 与体积无关，对 (15) 求 V 导数得到

$$\frac{dP}{dV}=\frac{dP'}{dV},\quad (16)$$

这就是 Rice 的结果[1]，Rice 用了特殊的 $\Gamma=V/(C_0-V)$ 的表达式及 Grüneisen 方程得到了 (16) 关系．这里并没有对 λ 及状态方程做任何假定．(15) 或 (16) 式就是我们所求的卸载方程．

把 (15) 式代到约束条件 (8) 式中得到

$$\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{V}{\lambda}\right)(P-P')+P=0.\quad (17)$$

应用 (12) 式与 (17) 式联立消去 P 以后，得到一阶线性微分方程

$$\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{V}{\lambda}\right)+\frac{V}{\lambda}\frac{dP'}{dV}\Big/(P-P')=-\frac{C-1}{\alpha(P-P')}.\quad (18)$$

解此方程便得到

$$\frac{V}{\lambda} = \frac{C_2}{C_1}\alpha - \frac{(C-1)}{\alpha^2}C_1 V, \qquad (19)$$

即

$$\lambda = \frac{V}{A - BV} = \frac{CV}{C_0 - V}. \qquad (20)$$

此结果与 Richter 根据击波关系定义

$$\left(\frac{\partial P}{\partial E}\right) = \frac{\Gamma}{V}$$

所得到的 $\Gamma = V/(C_0 - V)$ 相似.

三、等熵卸载关系

如果冲击加载的压力很大，使物质产生汽化，此时的波后的物理过程可认为是气体等熵卸载，可取绝热指数为某一定值，或变化值进行卸载($\lambda \approx 0.2$—0.6). 如果压力小于汽化压力时，由(15)和(16)式知其卸载关系由 $P(V)$ 表示. 如图2所示，当 $P_s = 0$ 时，$V = V_f$，而且

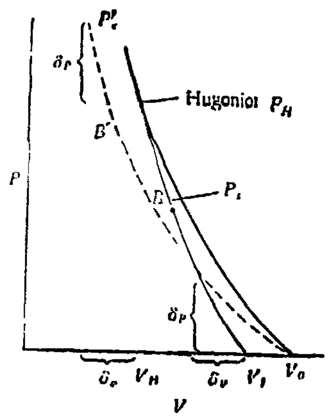

图2 花岗岩 P-V 关系

V_f 与加载 P_H 有关. 如果从 (P_H, V) 点开始卸载，其路径为 $P_H V_f$，相当于把 $P_v(V)$ 曲线移值到 $P_s(V)$ 线上，那么两者之间压力相差一个 δP 值，比容相差 δV 值. 对 $P_s(V)$ 线上任何一点 B，其比容为 V，实际上 $P'V_f$ 线上的 B' 点与之对应比容为 $V-\delta V$. 由(15)式知 $P=P'+C$，即

$$P_s(V) = P'(V - \delta V) + \delta P. \qquad (21)$$

但当 $V = V_H$ 时，$P_s(V_H) = P_H$，则 $\delta P = P_H + P'(V_H - \delta V)$，故得:

$$P_s(V) = P_H + P'(V-\delta V) - P'(V_H-\delta V). \qquad (22)$$

实际上，从(16)式即

$$\frac{dP_s}{dV} = \frac{dP'}{dV}$$

两边进行积分，左边为 $\int_{V_H}^{V}$，而右边积分限为 $\int_{V_H-\delta V}^{V-\delta V}$，即

$$P_s(V) - P_H(V_H) = P'(V_H - \delta V) + P'(V - \delta V).$$

(22)式就是实际所需要的卸载方程.

四、等效 Grüneisen 系数及 $P'(V)$ 的计算

Richter 应用击波关系及条件 $\frac{\partial E_0}{\partial P_0} = 1$，导出了关系 $\Gamma = V/(C_0 - V)$，它与(20)式很相似. (20)式可重写为

$$\lambda = C\frac{V}{C_0 - V}, \qquad (23)$$

其中 C 和 C_0 两常数是由正常状态下的 Grüneisen 系数 γ_0 及冲击波使物体汽化时(压力为 P_H，比容为 V_H)的 λ' 值决定. 即

$$\lambda = \gamma_0 \frac{C_0\rho_0 - 1}{\rho_0 C'_0 \eta - 1}, \qquad (24)$$

$$C_0 = \frac{1}{\rho_0}\,\frac{\gamma_0/\lambda' - 1}{\gamma_0/\lambda' - \eta_{汽}}, \qquad (25)$$

式中 $\eta = \rho/\rho_0$，ρ_0 为物质的初始密度，$\eta_{汽}$ 为物质汽化时的压缩比. 应用(24)式，取 $\lambda' = 0.6$，计算花岗岩 λ 值(见图3和表1).

由(5)式可知 $P'_v(V)$ 与纯汽压 $P_v(V)$ 有区别，为了求出 $P'_v(V)$，需求 $P_v(V)$ 值. 由(5)式得

$$P'_v(V) = P_v(V) - \frac{\lambda}{V}E_x(V). \qquad (26)$$

但(5)式于冲击波面上时应为

表1　花岗岩的 λ 计算值

ρ/ρ_0	1	1.067	1.27	1.4	1.5	1.6	1.72	1.8	2.0
λ	1.61	1.474	1.173	1.037	0.953	0.881	0.807	0.765	0.676
P_x	0	2.936	11.40	17.97	23.26	28.0	39.08	47.3	

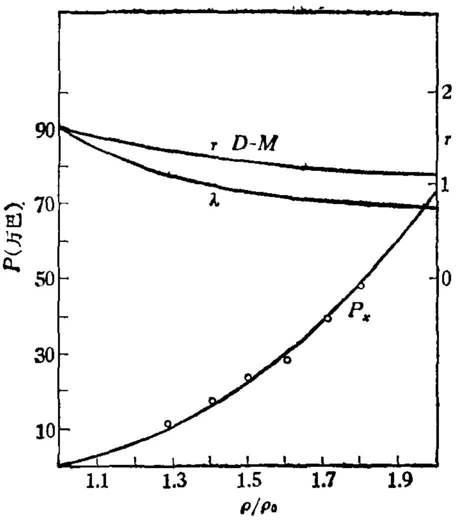

图3　花岗岩 λ, P_x-η 关系（实线 P_x 值应用文献[4]方法求得之值，○为应用 λ 关系求得之值）

$$P_H = P' + \frac{\lambda}{V} E_H. \qquad (27)$$

消去 P' 值,便得到

$$P_H - P_x(V) = \frac{\lambda}{V}[E_H - E_x(V)]. \qquad (28)$$

再应用击波关系

$$E_H = \frac{1}{2} P_H(V_0 - V)$$

及(24)式的 λ 关系,并注意到

$$P_x(V) = -\frac{dE_x}{dV},$$

便得到

$$\frac{dE_x}{dV} + C\frac{E_x}{C_0 - V} = P_H\left[1 - \frac{V_0 - V}{2(C_0 - V)}\right]. \qquad (29)$$

由条件 $E_x(V_0) = 0$，解此微分方程，得出 E_x 为

$$E_x(V) = (C_0 - V)^c \int_V P_H\left[(C_0 - V)^{-c} - \frac{C(V_0 - V)}{2(C_0 - V)^{1+c}}\right] dV. \qquad (30)$$

由(28)式得到 P_x 值为

$$P_x(V) = \frac{CE_x}{C_0 - V} - P_H\left[\frac{C(V_0 - V)}{2(C_0 - V)} - 1\right]. \qquad (31)$$

由(31)式求出的 $P_x(V)$ 值见表1及图3，其中

$$C = \gamma_0(\eta_{临} - 1)\Big/\left(\frac{\gamma_0}{\lambda'} - \eta_{临}\right). \qquad (32)$$

$P_x(V)$ 及 $E_x(V)$ 值为已知,由(26)式，就可求得 $P'_x(V)$ 值. 用此方法求到的 $P'_x(V)$ 局限于实测的 P_H 范围内. 在一般情况下，实测的 P_H 对岩石来讲在百万巴以下，实际应用 $P'_x(V)$ 做卸载时也就在百万巴以下才适用.

五、格吕乃森卸载方程

由德拜模型计算的岩石状态方程有一定的近似性. 其中，$P_x(V)$ 冷压应用实测的 P_H 值，及简单固体的格吕乃森即 D-M 公式求得的. 因此在击波面附近用此状态方程比较好. 对于离击波阵面较远地方效果较差，主要是温度值有偏差.

如果根据实际问题的需要，计算击波压力比较低的波后参量，应用格吕乃森方程做卸载方程也能得到满意结果. 其方程为

$$P = P_H + \frac{\Gamma}{V}(E - E_H), \qquad (33)$$

其中 P_H 及 E_H 为击波阵面上的压力和能量，Γ 值建议用(20)关系. 有的作者取 $\Gamma = \Gamma_0 =$ 常

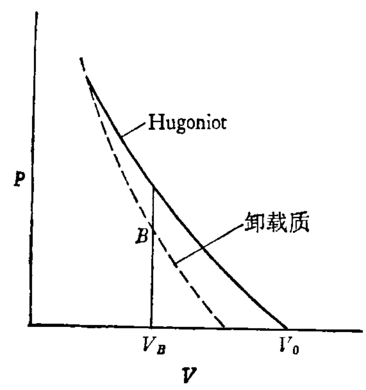

图 4 P-V 曲线

数.因为(33)式也是在击波阵面近处效果好.因此在用此方程时,注意到过程中 P_H 值取法. 如图 4 所示那样,从 A 点卸到 B 点时,对应的比容为 V_B, 以此 V_B 值对应 Hugoniot 线上的 P_H 值为此时 (32) 式的 P_H 值及 E_H 值. 因为如此取法, B 点与 Hugoniot 上最近.

应用 (22) 做卸载方程时,方程

$$PS(V) = P_H(V_H) + P'_x(V - \delta V) - P'_x(V_H - \delta V)$$

中的 δV 值需每次卸载求解一次. 如果 $P'(V)$ 用多项式表示,即

$$P'_x(V) = \sum_i A_i \left(\frac{V_0}{V}\right)^{1+\frac{i}{3}}. \qquad (34)$$

那么此方程有多个根. 但实际上 $P'_x(V)$ 在我们需要的范围内为单调的,仅与实轴有一个交点,只有一个实根. 用普通的牛顿迭代法,收敛很快.

参 考 文 献

[1] M. H. Rice, Equation of State Model Noncompacted Materials, REPT. UCRL-50627 (1969).
[2] H. P. Richter, Consistency of Grüneisen Ration With Fluid Flow Model, REPT. UCRL-70479 (1967).
[3] H. P. Richter, Numerical Problem With Grüneisen Rations, REPT UCRL-70670 (1967).

强击波作用下石墨转变金刚石的相变动力学*

邵 丙 璜　　汪 金 通

(中国科学院力学研究所)

一、前　　言

强击波作用下,相变动力学涉及到爆炸力学和相变动力学两个方面,因此问题比较复杂,国内外有过一些定性说明,但未看到有成功的定量计算[1-3].本文讨论了击波作用下金刚石成核和生长过程,定量地说明击波法形成金刚石是微晶聚晶体的热力学原因,说明在静压法中广泛使用的触媒金属,在击波法中将不起明显作用的原因,给出了选择掺加剂金属品种的依据;我们采用"谐振子"的力学模型,计算了结构直接转变条件下的活化能,给出了压力、温度、时间对金刚石形成量的表达式,与典型试验数据对比,结果相当满意,计算表明,六方石墨和菱形石墨在金刚石的转化率方面,存在极大的差距.此外,还解释了目前国内爆炸法人造金刚石转化率低的原因,指出了提高转化率的某些可能途径. 最后给出了击波等熵卸载到零压后,残余高温造成金刚石严重石墨化的定量关系式,指出了防止石墨化的一些原则.

二、吉布斯函数 G 和临界晶核半径 r_k

为了研究相变,引用了态函数——吉布斯自由能 G. 由热力学基本方程可知

$$dG = Vdp - SdT - dW, \qquad (1)$$

* 1978 年 7 月 4 日收到.