高压物理学报

自动校准的多相状态方程建模方法及其在锡中的应用

孙毅 向士凯 耿华运 甘元超 吴凤超 王玉锋 陈涵 李俊 高俊杰 杨靖 戴诚达

Automated Calibrated Modeling Method of Multiphase Equations of States: Applied to Tin

SUN Yi, XIANG Shikai, GENG Huayun, GAN Yuanchao, WU Fengchao, WANG Yufeng, CHEN Han, LI Jun, GAO Junjie, YANG Jing, DAI Chengda

引用本文:
孙毅, 向士凯, 耿华运, 等. 自动校准的多相状态方程建模方法及其在锡中的应用[J]. 高压物理学报, 2023, 37(2):021301. DOI: 10.11858/gywlxb.20220709
SUN Yi, XIANG Shikai, GENG Huayun, et al. Automated Calibrated Modeling Method of Multiphase Equations of States: Applied to Tin[J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2023, 37(2):021301. DOI: 10.11858/gywlxb.20220709

在线阅读 View online: https://doi.org/10.11858/gywlxb.20220709

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

斜波压缩下锡的相变动力学特性
Dynamic Characteristics of Phase Transition of Tin under Ramp Wave Loading
高压物理学报. 2020, 34(1): 011101 https://doi.org/10.11858/gywlxb.20190828

纯铁相变和层裂损伤的数值模拟
Numerical Simulation of Phase Transition and Spall of Iron
高压物理学报. 2018, 32(1): 014102 https://doi.org/10.11858/gywlxb.20170528

偏Hugoniot状态下93钨状态方程
Equation of State for Tungstun Alloy off-Hugoniot
高压物理学报. 2017, 31(5): 541 https://doi.org/10.11858/gywlxb.2017.05.006

多孔材料温压状态方程计算简要评述
Review on Evaluation of Temperature-Pressure Equation of State of Porous Materials
高压物理学报. 2019, 33(3): 030111 https://doi.org/10.11858/gywlxb.20190767

石榴子石族矿物状态方程研究进展
Research Progress of the Equation of State for Garnet Minerals
高压物理学报. 2018, 32(1): 010101 https://doi.org/10.11858/gywlxb.20170597

爆轰加载下锡金属连续层裂损伤机理的数值分析
Numerical Analysis of High Explosive-Induced Multiple Layers in Sn Metal
高压物理学报. 2017, 31(3): 280 https://doi.org/10.11858/gywlxb.2017.03.009

DOI: 10.11858/gywlxb.20220709

自动校准的多相状态方程建模方法及其在锡中的应用

孙 毅,向士凯,耿华运,甘元超,吴凤超,王玉锋,陈 涵,李 俊,高俊杰,杨 靖,戴诚达

(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 621999)

摘要: 状态方程与描述能量、动量、质量守恒的偏微分方程一起,构成了可求解材料动态压缩行为的完备流体力学方程组。动态压缩下,相变会导致材料内能、密度、强度等物理性质的不连续变化,需要构建多相状态方程模型才能精确描述这些变化。通过多相状态方程模型的自动组装,采用计算机智能优化算法自动校准状态方程模型参数,发展了自动化的多相状态方程建模程序 AEOS(automated equation of state)。利用 AEOS,构建了锡的 3 套状态方程模型,3 套模型的计算结果与相关实验结果基本一致,验证了 AEOS 程序的适用性。将构建的状态方程模型应用于一维流体力学模拟,发现锡冲击到 17 GPa 再等熵卸载到常压的压力-温度路径会经过 β 相-体心四方相-液相三相点,并且可以很好地解释在 15.4 GPa 的冲击压力下锡的微喷颗粒呈现固-液混合态的实验现象。AEOS 的良好表现证明其在大型数字化科研平台以及高通量材料物性计算中将具有广泛的应用前景。

关键词: 多相状态方程; 自动校准; 高压; 锡

中图分类号: O521.2 **文献标识码:** A

状态方程是描述材料压力、体积、温度之间相互关系的函数,在流体力学中,与描述能量、动量、质量守恒的偏微分方程一起,构成了预测材料动态压缩行为的完备流体力学方程组。精密的状态方程模型在材料科学、高压物理、天体物理、地球物理等基础学科领域[1–2],以及聚变点火、冲击防护等涉及材料动态冲击响应的各个应用领域都具有不可或缺的重要作用[3–5]。

材料在高温和高压下普遍会发生相变现象[6],例如:随着温度升高,大部分材料会发生固-液熔化相变;锡、铁等金属在高压加载下会发生固-固相变等。相变不仅导致材料本身的物理性质,如内能、熵、密度、电导率、体模量、剪切强度等,发生不连续变化,在冲击加载下还会导致冲击波分裂等现象。对这些突变行为的精确物理描述需要多相状态方程模型[7–8]。多相状态方程模型全面描述了在相应的压力-温度空间中材料所有可能经历的相结构,以及各相的内能、熵、体模量等宏观物性随压力、体积、温度等状态参量演化的基本物理规律,因此,它不仅是研究材料动态压缩特性的重要理论工具,也是构建材料多相强度模型、相变动力学模型等其他精密理论模型的前提。

构建多相状态方程模型时,需要校准的模型参数高达十几乃至数十个,而且各单相状态方程应满足在各自相图区域内吉布斯自由能最低等严苛的约束条件。这导致任何一个单相状态方程模型参数的校准,不仅需要考虑其在自身相图区域的压缩特性,还需要确保其与其他相的相边界和相稳定性不被改变。传统上一般采用手动方式逐步迭代校准状态方程模型参数,不但建模效率低,而且需要较高

* **收稿日期:** 2022-12-20; **修回日期:** 2023-02-25

基金项目: 国家重点研发计划(2021YFB3802300); 国家自然科学基金(11902308); 中国工程物理研究院创新发展基金(CX2019002)

作者简介: 孙 毅(1982–),男,助理研究员,主要从事材料物性理论建模与计算模拟研究.
E-mail: ssunyyi00@163.com

的调参经验, 难以满足当前实验与理论协同研究对理论建模的快节奏和低门槛的要求。

现代化的数字化科研平台将实验仿真设计—数据分析解读—结果反馈应用等过程用数字化的模型与数据连通, 形成了高效、快捷、低成本的新研究范式, 涌现出了“化学机器人”等智能化数字实验室[9]。状态方程建模程序在应用于数字化科研平台时, 所面对的材料类型丰富, 需要对不同类型的材料构建与其本身特性相符的状态方程模型, 例如: 对于含铁磁相的材料, 需要构建含磁贡献的状态方程模型[10]。此外, 数字化科研平台还需要程序自动完成状态方程模型参数校准, 构建的状态方程模型能够被其他计算程序直接调用, 以便贯通模型评估和其他计算应用。

鉴于此, 本课题组发展了 AEOS(automated equation of state)多相状态方程建模方法及计算程序[11]。通过模块化设计, AEOS 建模程序可以对不同类型的材料完成多相状态方程模型的自由组装; 通过调用平衡相图、自由能、声速、比热等热力学计算模块以及 ICON 算法[12] 等参数优化模块, AEOS 可完成多相状态方程模型参数的自动化校准; 最后, 调用自带的冲击测温模拟等状态方程实验仿真模块, 或者将 AEOS 嵌入流体力学计算程序中, AEOS 程序可对自动校准的状态方程模型进行检验。本研究以锡的 AEOS 多相状态方程理论建模和计算应用为例, 简要介绍 AEOS 建模程序的功能构成和建模流程、AEOS 的数字化相图计算方法、基于 ICON 优化算法的状态方程模型参数自动校准方法、冲击测温实验模拟方法等理论方法, 介绍 AEOS 构建的金属锡的固-液两相和多相状态方程模型以及这些模型的简单应用, 最后进行简要的总结和展望。

1　AEOS 建模方法流程

AEOS 多相状态方程建模程序是基于 Fortran 90 程序语言编写的, 既可以作为主程序独立完成材料的多相状态方程建模与计算应用, 也可以作为程序模块嵌入其他流体力学计算软件提供多相状态方程计算功能。下面将简要介绍 AEOS 的主要工作流程和相关计算方法。

如图 1 所示, AEOS 的主体功能由状态方程模型库和模型构造模块、状态方程校准模块、用于模型校验和计算应用的状态方程实验仿真模块、输入模块、输出模块 5 部分组成。

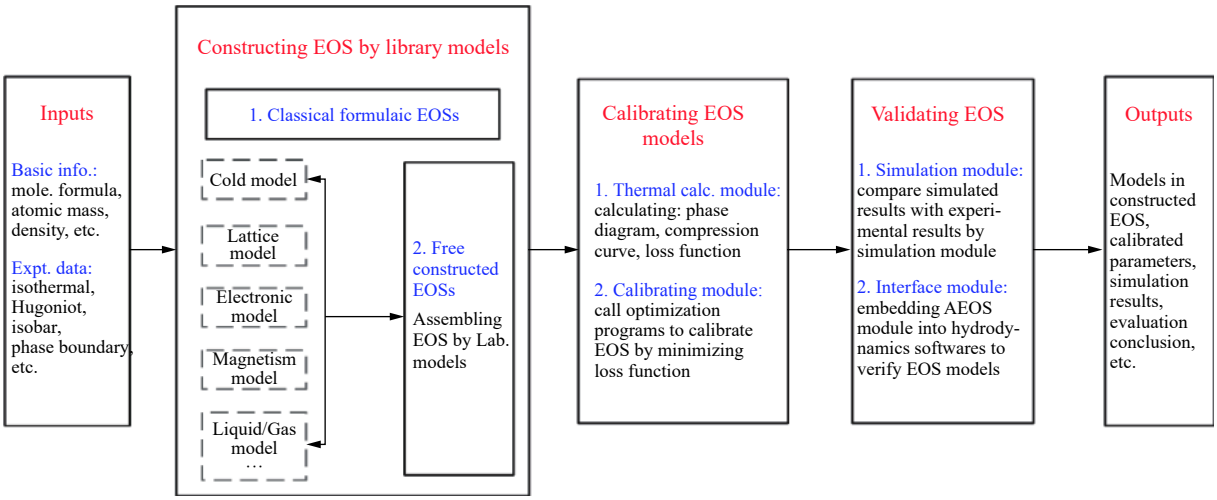

图 1　AEOS 建模程序的基本功能组成和建模流程示意图

Fig. 1　Basic functional components of the AEOS program and a schematic diagram of the modeling process

AEOS 以材料的状态方程实验数据和基础物性参数为输入信息, 通过从物理模型库中选取合适的子系统模型构造材料的多相状态方程模型, 再调用热力学计算模块和计算机优化算法, 自动校准状态方程模型参数, 实现材料状态方程的快速理论建模。对于完成校准的状态方程模型, 可以通过调用自带的状态方程实验仿真模块开展模型评估和实验数据分析解读; 也可以将 AEOS 模块内嵌在流体力学计算软件中, 使构建完成的状态方程模型可以用于更多情形的实验结果仿真与分析解读, 再通过理论

与实验结果的交叉比对，评估状态方程模型。通过输出模块，AEOS 输出构建的多相状态方程模型形式、校准参数、相关实验的理论计算仿真结果、建模精度的评估等结果，用于模型校验与计算应用。

AEOS 建模方法具有模型自由组装、平衡相态感知计算等功能。AEOS 的状态方程构造模块可以根据用户输入信息从冷能、晶格热、电子热、液体模型等模型库中抽取相应的子系统模型，组合出材料各单相的状态方程模型，再将各单相状态方程按一定的方式组合构成多相状态方程模型；也可以指定程序，依据一定规则自动组合或穷举产生多相状态方程模型。AEOS 的热力学计算模块对于热力学平衡过程具有相态自动感知的计算功能，计算时无需额外提供材料的相态信息。相态感知计算功能在第一次调用时会首先基于吉布斯自由能相等原则计算多相状态方程模型的平衡相边界、相图等信息（或直接从“Pb.info”文件中读取），并将其存入计算机内存；之后，所有的计算均先根据平衡相图确定应该调用哪些单相状态方程模型，再根据材料所处的相态计算其相应的热力学性质。

构建完成的状态方程模型的模型组装方式和校准参数等信息保存在材料数据库中，命名为“MEOS.para”。AEOS 通过读写数据库中的 MEOS.para 文件，实现状态方程模型与参数在不同应用程序和平台中的数据交换和存储。

2　AEOS 建模方法

2.1　相图的数字化表示与计算

为了便于在建模程序中计算与多相状态方程模型对应的热力学平衡相图，并依据相图开展单相或多相共存状态的热力学性质计算，发展了相图的数字化表示与计算功能。如图 2 所示，发展了相图的单相区、相边界、三相点的指标化方法，并将感兴趣的压力-温度（p-T）空间按一定的压力间隔划分为网格，在网格点上计算所有可能稳定存在的相边界以及位于网格点之间的三相点。在此基础上实现相图及相边界拓扑关系在计算程序中的数字化表示、计算、存储，以及平衡相态识别等功能。

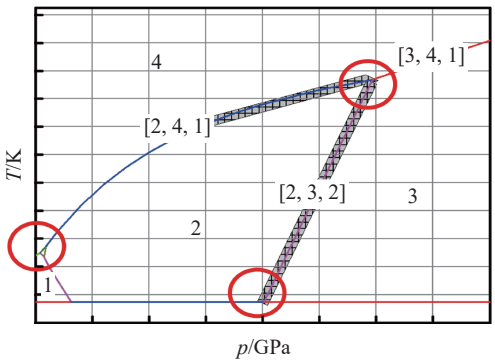

图 2　压力-温度相图中的压力-温度网格以及纯相区、相边界、三相点的指标化方法示意图

Fig. 2　Pressure-temperature meshes in the p-T phase diagram and the schematic diagram of the digital representation method of the pure phase regions, the phase boundaries and the three-phase points

假设某种材料具有 bcc（body-centered cubic）、fcc（face-centered cubic）、hcp（hexagonal close-packed）、液相共 4 个相结构。不妨用数字 1 代表 bcc 结构，数字 2 代表 fcc 结构，数字 3 代表 hcp 结构，数字 4 代表液相。在图 2 的示例中，数字 1、2、3、4 分别标记了 bcc、fcc、hcp、液相这 4 个相的纯相区。对其中每两个相 $[i, j]$ 的相边界，用一个三元数 $[i, j, N_{ij}]$ 表示，其中：i、j 分别表示该相边界两侧的纯相区，且 $i<j$；$N_{ij}=1, 2$，表示等压升温时相变的方向，若 $N_{ij}=1$，则表示在 p-T 相图上相 i 处于相边界 $[i, j, N_{ij}]$ 的下方，若 $N_{ij}=2$，则表示在 p-T 相图上相 i 处于相边界 $[i, j, N_{ij}]$ 的上方。三相点是 3 条相边界 $[i, j, N_{ij}]$、$[i, k, N_{ik}]$、$[j, k, N_{jk}]$ 的交点，用六元数 $[i, j, k, N_{ij}, N_{ik}, N_{jk}]$ 表示，其中 $i<j<k$。于是，p-T 相图中每一个纯相区 i 由所有含相 i 指标的相边界包围而成；i、j 的两相共存区域由相边界 $[i, j, N_{ij}]$ 以及两端的三相点包围而成。

借助上述指标化方法，AEOS 将平衡相图分解为纯相区、两相共存区和三相共存区，用于相图的计算机识别和存储；通过将相边界信息在网格点之间插值，再根据热力学平衡状态的 (p, T)、(V, E)（其中 V 为比容，E 为能量）等输入信息，可以计算得到相应的相结构和相组分。

AEOS 采用自由能形式的多相状态方程模型，各单相 i 的状态方程的自由能函数 F_i 可由冷能 F_i^{c}、热电子项 F_i^{e} 和离子振动项 F_i^{ion} 等相关子系统构成，其表达为

$$F_i = F_i^{\mathrm{c}} + F_i^{\mathrm{e}} + F_i^{\mathrm{ion}} + F_i^{\mathrm{else}} \tag{1}$$

式中: F_i^{else}为其他修正项。

AEOS 利用热力学平衡时各相的压力、温度以及吉布斯自由能相等的特性, 计算获得多相状态方程的相边界和平衡相图, 表达式为

$$p_i = p_j \tag{2}$$

$$T_i = T_j \tag{3}$$

$$F_i + p_i V_i = F_j + p_j V_j \tag{4}$$

为了增强计算方法的鲁棒性, 计算相边界时, 在每个压力网格点上, 先搜索得到相变温度的大致范围, 再根据式 (4) 采用牛顿法或折半查找法获得精确的相变压力和温度, 以及相边界两侧两个相的密度、内能、熵等热力学量。将相边界指标相同的相变压力-温度离散点连接起来, 即可得到一条 p-T 相边界。依次完成所有相边界离散点的连接, 绘出与多相状态方程模型对应的 p-T 相图。类似地, 将相边界指标相同的密度-能量离散点连接起来, 可以得到密度-能量(ρ-U)相图。

计算平衡两相或三相共存的相比例时, 一般需要在 ρ-U 相图上进行。在 ρ-U 相图上, 两相的相边界扩展为具有上、下两个边界的"二维带", 当输入的密度-能量坐标 (ρ_x, U_x) 处于"二维带"内部时, 体系处于两相共存状态; 对于三相点, 3 条相边界的"二维带"相交, 重叠部分构成的"三角形区域"为 ρ-U 相图上的三相点, 当输入的 (ρ_x, U_x) 处于"三角形"内部时, 体系处于三相共存状态。关于两相或三相共存时相比例计算的详细方法可以参考文献 [13]。

2.2　状态方程模型参数的自动较准

多相状态方程需要校准的参数数量较多, 对其中任何一个单相状态方程模型参数进行校准时, 不仅要保证该单相模型在自身相区的精确性, 还要确保在整个相区中其他相的相边界和相稳定性不被改变。采用手动方式很难兼顾这两点。为此, 将具有全局优化能力的计算机智能优化算法用于校准模型参数, 相比手动方式, 在建模效率和精度上均具有明显的优势。Cox 等[14–15] 利用粒子群优化算法构建了 Al、Ti、Sn 等材料含十多个校准参数的多相状态方程模型, 均取得了很好的应用效果。Velizhanin 等[16] 采用粒子群算法结合拟牛顿算法, 构建了碳含 20 余个校准参数的多相状态方程模型, 通过理论模型计算的碳的三相点、固-固/固-液相边界、比热容等与实验结果一致。

AEOS 采用自编的高维参数智能全局优化程序(ICON)实现了对多相状态方程模型参数的自动校准[12]。ICON 是基于遗传算法和插值下降方法编写的用于高维参数方程全局参数优化的计算程序, 既有很好的全局极小搜索能力, 又有高精度的局部极小求解能力。

状态方程模型参数校准: 通过使状态方程模型的理论值与相对参考值(一般是实验值)的均方根偏差(δ)达到全局最小的方法来确定最优化的模型参数。其中, δ 在参数校准计算中起到目标函数的作用, 其表达式为

$$\delta = \left[\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left(\frac{\psi_i^{\mathrm{EOS}} - \psi_i^{\mathrm{EXP}}}{\psi_i^{\mathrm{EXP}}}\right)^2\right]^{1/2} \tag{5}$$

式中: ψ_i^{EOS}、ψ_i^{EXP}分别为第 i 组数据的理论计算值和实验值, N 为参与评估的实验数据的个数。

AEOS 在校准模型参数时使用的每一组实验数据都与材料的一个真实相态 k 对应。对处于非冲击雨贡纽状态的每一组实验数据, 用其处在相态 k 的热力学状态量 (p_{ik}, T_{ik}) 为自变量, 通过调用单相 k 的状态方程模型, 求出该组实验数据其他热力学量的理论估计值。所有 k 相的实验数据对总目标函数的贡献为

$$\delta_{k,1} = \left\{\frac{1}{N_k}\sum_{i=1}^{N_k}\left[\frac{\psi_i^{\mathrm{EOS}}(p_{ik}, T_{ik}) - \psi_i^{\mathrm{EXP}}(p_{ik}, T_{ik})}{\psi_i^{\mathrm{EXP}}(p_{ik}, T_{ik})}\right]^2\right\}^{1/2} \tag{6}$$

式中: N_k 为相 k 中用于评估的实验值的个数。

对于处于冲击雨贡纽状态的每一组实验数据, 只采用其处在相态 k 的热力学状态 p_{ik} 为自变量, 通过调用单相 k 的状态方程模型求解 p_{ik} 状态的雨贡纽方程, 可求得该组实验数据所对应冲击雨贡纽状态的其他热力学量的理论估计值。此时, 所有 k 相的实验数据对总目标函数的贡献为

$$\delta_{k,1}=\left\{\frac{1}{N_k}\sum_{i=1}^{N_k}\left[\frac{\psi_i^{\mathrm{EOS}}(p_{ik})-\psi_i^{\mathrm{EXP}}(p_{ik})}{\psi_i^{\mathrm{EXP}}(p_{ik})}\right]^2\right\}^{1/2} \tag{7}$$

对于实验测量的相边界数据, 若相 k 与 L 个相组成的每一组相边界的实验数据为 (p_{ikL}, T_{ikL}), 则所有 k 相的相边界实验数据的理论估计值对总目标函数的贡献表示为

$$\delta_{k,2}=\left\{\frac{1}{N_k}\sum_{i=1}^{N_k}\sum_{L=1,2}\frac{1}{L+1}\left[\frac{G_k(p_{ikL},T_{ikL})-G_{kL}(p_{ikL},T_{ikL})}{G_k(p_{ikL},T_{ikL})}\right]^2\right\}^{1/2} \tag{8}$$

式中: L=1 对应两相的相边界情形, L=2 对应三相点情形; $G_k(p_{ikL}, T_{ikL})$ 为调用的单相 k 的状态方程模型在热力学状态点 (p_{ikL}, T_{ikL}) 处求得的吉布斯自由能; $G_{kL}(p_{ikL}, T_{ikL})$ 为调用的相界处与单相 k 相邻的第 L 相的状态方程模型在热力学状态点 (p_{ikL}, T_{ikL}) 处求得的吉布斯自由能。

在校准单相状态方程模型参数时, 要确保每个单相的状态方程的相稳定性与真实材料的相稳定性一致。对材料真实相态 k 的每一组实验数据所对应的热力学状态 (p_{ik}, T_{ik}), 调用单相 k 的状态方程模型, 可以求出其吉布斯自由能 $G_k(p_{ik}, T_{ik})$; 同时, 通过 AEOS 的相态感知计算, 可以求得当前多相状态方程模型在热力学状态 (p_{ik}, T_{ik}) 下自由能最低的那个相态 k_0 及其吉布斯自由能 $G_{k0}(p_{ik}, T_{ik})$。由此, 定义惩罚函数 P_{f}, 其表达式为

$$P_{\mathrm{f}}=\sum_{k=1}^{M}\sum_{i=1}^{N_k}\max\{0,[G_k(p_{ik},T_{ik})-G_{k0}(p_{ik},T_{ik})]/G_k(p_{ik},T_{ik})\} \tag{9}$$

式中: M 为多相状态方程模型中总的相态数。当相 k_0 与真实相态 k 为同一个相时, 惩罚函数对总目标函数的贡献等于零; 当 k_0 与 k 不是同一个相时, 惩罚函数对总目标函数的贡献大于零。

利用式 (6)～式 (9), 总目标函数可表示为

$$\delta=\sum_{k=1}^{M}(\delta_{k,1}+\delta_{k,2})+P_{\mathrm{f}} \tag{10}$$

AEOS 在校准模型参数时, 先调用热力学计算模块计算得到所有实验值的理论估计值, 再由式 (10) 计算得到模型的总目标函数值。随后, 调用 ICON 程序优化模型参数, 使总目标函数值达到全局最小。式 (10) 定义的目标函数 δ 具有均方根偏差的意义, 可以用 δ 的大小评估校准后状态方程模型的优劣。最终, 对于校准完成的状态方程模型, 要求其惩罚函数对总目标函数的贡献为零。此外, AEOS 也提供了冲击测温实验模拟等状态方程实验仿真模块, 用于评估校准后的状态方程模型性能。

2.3　冲击测温实验模拟

AEOS 提供了声速实验、多次冲击加载过程、等熵加/卸载过程、冲击测温实验等状态方程实验的仿真模块, 用于评估校准后的状态方程模型性能, 或用于相关实验的数据分析解读。其中, 对于声速、等熵加/卸等过程的计算方法, 很多教材和文献中都有介绍, 这里不再累述, 只简要介绍 AEOS 基于文献 [17] 中的多层介质模型发展的冲击测温实验模拟方法。

在金属材料状态方程的实验研究中, 常用辐射法测量冲击波温度, 特别是冲击卸载线上的固-液熔化温度。谭华等[17] 改进了冲击测温实验的多层介质模型, 通过实验测量金属样品经过冲击加载、样品-窗口界面卸载以及样品-窗口界面传热之后的界面温度 T_{I}, 再利用多层介质模型由界面温度 T_{I} 反演计算冲击温度 T_{H}。在谭华等[17] 的多层介质模型基础上, 开发了可以处理固-液相变的冲击测温实验模拟方法, 计算过程如下。

对于金属样品的冲击加载过程, 冲击压力为 p_{H} 的末态温度 T_{H} 可由状态方程模型结合冲击雨贡纽方程直接计算得到。

对于金属样品的等熵加/卸载过程, 若中间未发生相变, 由等熵关系, 利用状态方程模型逐步积分式 (11) 和式 (12), 得到以冲击末态为起始点的等熵加/卸载状态[18]

$$\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}V}\right)_S = -\frac{T}{c_V}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{11}$$

$$T_{\mathrm{R}} = T_{\mathrm{H}} + \int_{V_{\mathrm{H}}}^{V_{\mathrm{R}}} \frac{T}{c_V}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}V \tag{12}$$

式中: T_{R}、V_{R} 分别为等熵加/卸载末态的温度和体积, T_{H}、V_{H} 分别为冲击末态的温度和体积, c_V 为比定容热容。

若等熵过程中发生了固-液相变, 则固-液熔化线处的熵发生突变。AEOS 采用过热熔化模型计算相变时熵的变化。先假设金属保持原本的相态等熵加/卸载到虚拟的过热状态 T'_{R}, 再利用状态方程计算从过热状态 T'_{R} 回到平衡态 T_{R} 需要释放或吸收热量 ΔE。若 ΔE 小于此时的熔化潜热 ΔQ, 则样品处于固-液混合态, 末态温度 T_{R} 等于该压力下的熔化温度 T_{m}; 若 ΔE 大于 ΔQ, 则样品释放/吸收热量 ΔQ 后在某熔化温度 T_x 处转变为纯的固态或液态, 再以此 T_x 状态为新的等熵加/卸载起始点, 继续加/卸载到与窗口匹配的压力 p_{R}; 对此过程应用式 (11) 和式 (12), 可以得到样品最终的等熵加/卸载温度 T_{R}。

计算界面温度 T_{I}: 根据多层介质模型, 若样品的最终状态为固-液混合态, 则样品-窗口界面温度 T_{I} 近似等于当前压力下样品的熔化温度, 即 $T_{\mathrm{I}} = T_{\mathrm{m}}$; 若样品末态为纯固态或液态, 则样品-窗口界面温度 T_{I} 可由 T_{R} 和窗口的末态温度 T_{w} 表示为[17]

$$T_{\mathrm{I}} = T_{\mathrm{R}} - \frac{T_{\mathrm{R}} - T_{\mathrm{W}}}{1+\alpha_{14}}, \qquad \alpha_{14} = \sqrt{\frac{(\rho c_V K)_{\mathrm{sample}}}{(\rho c_V K)_{\mathrm{window}}}} \tag{13}$$

式中: $(\rho c_V K)_{\mathrm{sample}}$ 为等熵加/卸载末态时样品的密度、比定容热容与热导率的乘积, $(\rho c_V K)_{\mathrm{window}}$ 为等熵加/卸载末态时窗口的密度、比定容热容与热导率的乘积。

AEOS 的实验仿真模块主要用于状态方程类实验的实验设计与数据分析解读, 并具有一定的状态方程模型校验与性能评估能力。通过将 AEOS 程序模块嵌入其他流体力学计算程序, AEOS 可以为更多类型的实验提供数据分析解读服务, 也可以更加全面地评估和校验所构建的状态方程模型。

3　锡的计算结果与讨论

以金属锡的多相状态方程建模与应用为例, 介绍 AEOS 建模程序在理论建模和计算应用方面的良好表现。

采用 AEOS 构建了 3 套锡的状态方程模型, 其中: 模型 1 是参考 Gray 状态方程形式[19] 的固-液两相状态方程模型, 模型 2 和模型 3 是锡的含 β、bct(body centered tetragonal)固相和一个液相的多相状态方程模型。在优化模型参数时, 将不同种类数据的 δ 按等同权重的方式计入目标函数。参数初值取文献参考值[19–24], 然后以初始值为中值, 上下浮动约 50%, 通过控制参数取值区间的上下限, 避免无物理意义的多极值解。

模型 1 是为了测试 AEOS 对形式固定的经典状态方程模型的模型校准和计算应用功能而构建的。对于模型 1 的固相, 其能量和压力表达式为

$$E(V,T) = E_{\mathrm{c}}(V) + \frac{3RT}{A_{\mathrm{z}}} + \frac{1}{2}g(N_{\mathrm{e}},V)T^2 \tag{14}$$

$$p(V,T) = p_{\mathrm{c}}(V) + \frac{\gamma(V)}{V}\frac{3RT}{A_{\mathrm{z}}} + \frac{\gamma_{\mathrm{e}}}{2V}g(N_{\mathrm{e}},V)T^2 \tag{15}$$

$$E_c(V)=\frac{C^2x^2}{2(1-Sx)}\left(1+\frac{1}{3}Sx\right) \tag{16}$$

$$p_c(V)=\frac{C^2x}{V_0(1-x)(1-Sx)^2} \tag{17}$$

$$\gamma(V)=\gamma_0-ax \tag{18}$$

$$x=1-\frac{V}{V_0} \tag{19}$$

$$g(N_e,V)=165.72\pi^2RN_e^{\frac{1}{3}}(VA_z)^{\frac{2}{3}} \tag{20}$$

式中: E_c、p_c 分别为零温下的冷能和冷压, V_0 为零温零压下的比容, C、S 分别为冲击波速度-粒子速度关系中的常数项和一次项系数, x 为压缩度, γ_0 为零温零压下的 Grüneisen 系数, a 为 Grüneisen 系数随压缩度变化的比例系数, N_e 为锡的价电子数, A_z 为原子量(g/mol), R 为理想气体常数(8.314 J/(mol·K)), γ_e=2/3。

对于模型 1 的液相, 其能量以固相为参考, 表达式为

$$E(V,T)=E_c(V)+\frac{3RT}{A_z}+\frac{1}{2}g(N_e,V)T^2+\Delta S\,T_m(V) \tag{21}$$

式中: ΔS 为固-液熔化熵, 单位取理想气体常数 R; $T_m(V)$ 为固-液熔化温度, 由 Lindemann 定律给出

$$\frac{\mathrm{d}\ln T_m}{\mathrm{d}\ln V}=-2\left[\gamma_{0m}-a_m\left(1-\frac{V}{V_0}\right)\right]+\frac{2}{3} \tag{22}$$

式中: γ_{0m} 为零压下固液熔化态的 Grüneisen 系数, a_m 为固液熔化态的 Grüneisen 系数随压缩度变化的比例系数。

利用金属锡的冲击雨贡纽线、等温压缩线、熔化线、冲击声速等实验数据, 应用 AEOS 程序构建了锡的固-液两相状态方程模型, 校准后的模型参数如表 1 所示, 其中: T_{m0} 为常压下的熔化温度。

表 1　锡的固-液两相状态方程模型 1 的校准参数

Table 1　Calibrated parameters of the solid-liquid two-phase EOS model 1 for tin

V_0/(cm^3·g^{-1})	C/(km·s^{-1})	S	γ	a	N_e
0.1341	2.612	1.482	1.47	0	4.0
ΔS	T_{m0}/K	γ_{0m}	a_m		
1.16R	836.9	2.20	0.035		

用 AEOS 程序构建了锡的固-液两相状态方程模型 1, 并将模型 1 计算的冲击声速、冲击卸载温度与文献 [20–23] 中的结果进行比较, 如图 3 所示。对于冲击雨贡纽 p- V_0/V 关系和声速, 模型 1 计算的理论结果与实验结果的 δ 在 3 % 左右; 对于固-液熔化线和等温压缩线, 由于真实锡材料的 β-bct 相变造成熔化线和等温压缩线的拐折, 超出了模型 1 固-液两相状态方程的描述能力, 导致其 δ 在 5% 左右; 对于界面温度, 模型 1 计算的总体 δ 约为 4 %。可见, 模型 1 的计算结果与实验结果具有良好的一致性, 验证了 AEOS 程序中的经典状态方程计算模块、优化算法以及实验仿真等模块的有效性和良好性能。

为了测试 AEOS 程序的多相状态方程自由组装功能以及状态方程模型的校准和计算应用功能, 构建了两套锡的含 β、bct 两个固相以及一个液相的多相状态方程模型, 即模型 2 和模型 3。在冷能模型库中构建了一个 Birch-Murnagahan 方程形式的冷能模型[24], 在晶格自由能模型库和电子自由能模块库中各构建了一个晶格[19] 和热电子[24] 的子状态方程模型, 并利用 AEOS 的模型组装功能, 形成了如下形式的锡的多相状态方程模型。

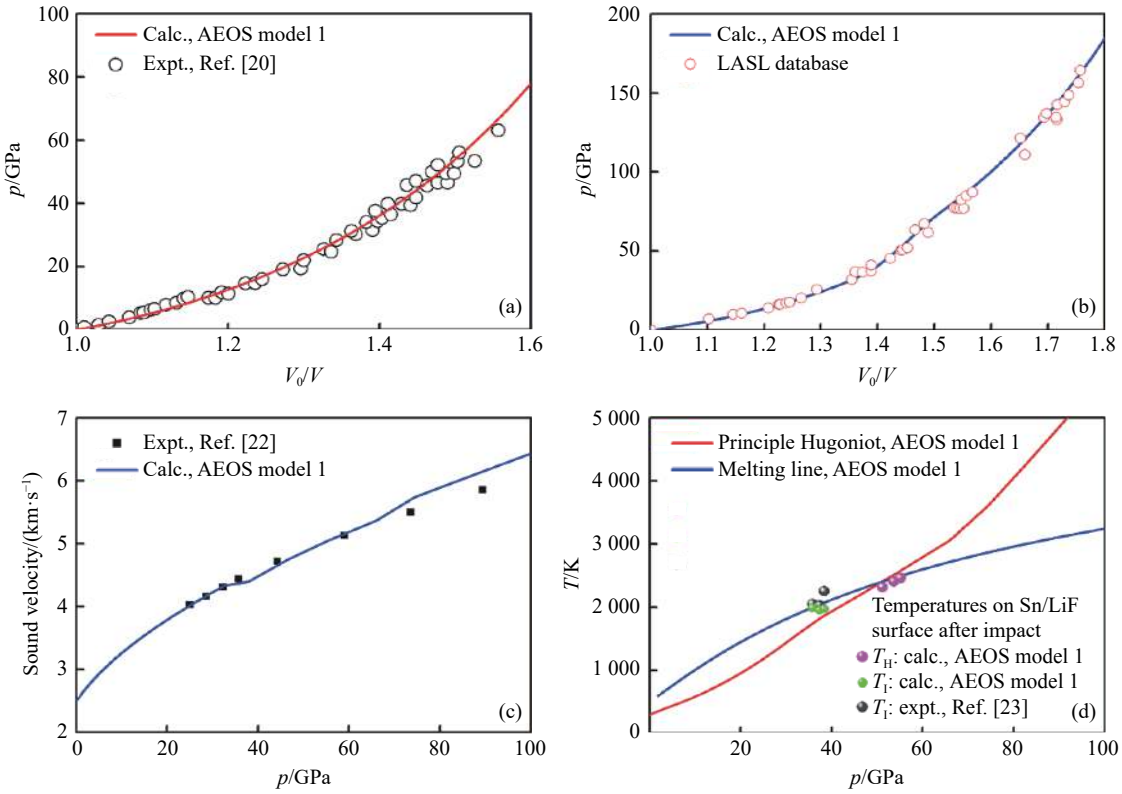

图 3　由 AEOS 模型 1 计算的锡的高压物性理论结果与实验结果对比

Fig. 3　Comparison of the high-pressure compression properties of tin between the experimental results and the theoretical results calculated by AEOS model 1

模型 2 和模型 3 的自由能为

$$F(V,T)=E_0+E_{\mathrm{c}}(V)+F_{\mathrm{I}}(V,T)+F_{\mathrm{e}}(V,T) \tag{23}$$

式中: E_0 为待定的能量常数。

$E_{\mathrm{c}}(V)$ 采用 Birch-Murnagahan 方程形式[24]

$$E_{\mathrm{c}}(V)=\int_{V_0}^{V}p_{\mathrm{c}}(V)\mathrm{d}V \tag{24}$$

$$p_{\mathrm{c}}(V)=\frac{3}{2}B_0\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{5}{3}}\left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{2}{3}}-1\right]\left\{1+\frac{a_1}{2}\left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{2}{3}}-1\right]\right\} \tag{25}$$

式中: B_0 为零温零压下的体模量, a_1 为无量纲常数。

模型 2 中晶格部分的自由能形式是在 Cox[24] 所建模型的基础上对其 $\gamma(V)$ 作了部分修改, 将晶格比定容热容固定为 $3R$ 得到的, 表达式为

$$F_{\mathrm{I}}(V,T)=\frac{3RT}{A_{\mathrm{z}}}\left\{1+\frac{V_0-V}{V}\left[\gamma_0-a\left(1-\frac{V}{V_0}\right)\right]+\ln\left(\frac{T_{\mathrm{ref}}}{T}\right)\right\}-\Delta S(T-T_{\mathrm{ref}}) \tag{26}$$

式中: T_{ref} 为参考态的温度, 固相的 T_{ref} 取室温 300 K, 液相的 T_{ref} 取锡的常压熔化温度 505 K。

为了考察晶格自由能模型变化对多相状态方程模型精度的影响, 在模型 3 中, 将模型 2 中晶格自由能方程即式 (26) 的晶格比定容热容由常数 $3R$ 修改为可调参数 c_{V0}。

模型 2 和模型 3 中电子部分的自由能表达式均采用与模型 1 相同的形式

$$F_{\mathrm{e}}(V,T)=-\frac{1}{2}g(N_{\mathrm{e}},V_0)\left(\frac{V}{V_0}\right)^{\gamma_{\mathrm{e}}}T^2 \tag{27}$$

式中: N_{e} 为锡的价电子数, 本研究中取为 4.0; γ_{e}=2/3。

采用模型 2 和模型 3, 用 AEOS 分别较准了锡的两套多相状态方程模型参数。在模型 2 和模型 3 的参数校准过程中, 除了各相态的等温压缩数据、冲击雨贡纽数据、声速等实验或理论参考数据之外, 其余所有相的固-固、固-液相边界数据以及三相点数据等都参与了参数校准过程。通过调用 ICON 优化程序, 使状态方程模型的理论值与实验值的相对偏差达到全局最小, 得到了模型 2 和模型 3 的校准参数, 如表 2 和表 3 所示。其中, β 相作为参考相, 校准参数时其能量 E_0 和熵 ΔS 保持为常数零。

表 2　锡的多相状态方程模型 2 的校准参数

Table 2　Calibrated parameters of the multiphase EOS model 2 for tin

Phase	E_0/(J·g^{-1})	V_0/(cm^3·g^{-1})	B_0/GPa	a_1	γ	a	ΔS
β	0	0.1369	56.75	1.39	1.85	0.78	0
bct	36.3	0.1329	59.78	0.70	2.66	3.57	1.23R
Liquid	−16.6	0.1425	45.06	1.89	1.56	1.75	3.22R

表 3　锡的多相状态方程模型 3 的校准参数

Table 3　Calibrated parameters of the multiphase EOS model 3 for tin

Phase	E_0/(J·g^{-1})	V_0/(cm^3·g^{-1})	B_0/GPa	a_1	γ	a	c_{V0}/(J·g^{-1}·K^{-1})	ΔS
β	0	0.1369	56.7	0.75	1.54	1.64	0.233	0
bct	32.5	0.1338	54.8	1.14	2.42	3.48	0.254	1.18R
Liquid	−14.7	0.1413	48.0	1.75	1.53	1.74	0.302	3.43R

模型 2 和模型 3 计算的锡的室温等温 p-V_0/V 线、冲击雨贡纽 p-V_0/V 线以及冲击声速与实验结果均高度一致。如图 4 所示, 模型 2 和模型 3 计算的冲击雨贡纽 p-V_0/V 线在 β-bct 固-固相变处与实验结果完全一致。在 β-液相相变处, 模型 2 计算的冲击熔化开始压力为 40 GPa, 导致计算的 p-V 线在 40 GPa 发生偏转, 与实验结果[21] 存在较大偏差; 而模型 3 计算的冲击熔化开始压力为 50 GPa, 与实验结果的偏差很小。图 4 的计算结果表明, 锡的冲击熔化开始压力略高于 50 GPa。

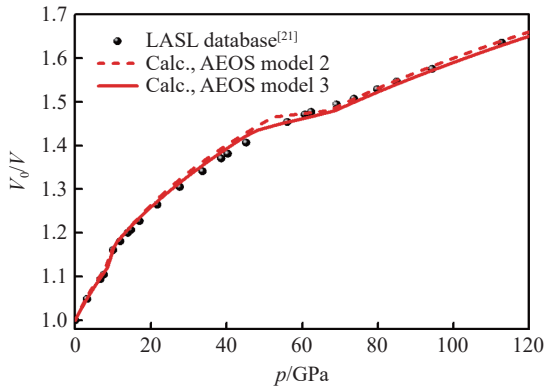

图 4　AEOS 模型 2 和模型 3 计算的锡的冲击雨贡纽 p-V_0/V 关系及其与实验结果[21] 的比较

Fig. 4　p-V_0/V Hugoniot relationship of tin calculated by AEOS models 2 and 3 compared with the experimental results[21]

相比 p-V_0/V 线, p-T 线对状态方程模型参数变化更敏感。如图 5 所示, 将 AEOS 构建的锡的 3 个模型的冲击雨贡纽 p-T 线理论计算结果作对比, 可以看出: 模型 1 在固相区计算的冲击温度均高于其他文献结果[25−27], 但在液相区计算的冲击温度与其他文献结果[25−27] 吻合良好。这解释了图 3(d) 中模型 1 模拟的冲击测温实验的界面温度理论结果与实验结果基本一致的原因。模型 2 中所有相的比定容热容均取为 3R, 导致从 20 GPa 冲击压力开始, 所计算的冲击温度逐渐偏离其他文献结果[25−27]。模型 3 对所有相的比定容热容进行了参数校准, 其计算的冲击温度在固相区得到了很好的改善, 在液相区则与模型 1 以及 Rehn 等[27] 的结果基本一致。对比模型 2 和模型 3 的计算结果表明, 对固相区晶格比热容随压力和温度变化关系的准确建模是下一步改进锡多相状态方程模型精度的方向。

图 5 给出了模型 3 计算的所有相的固-固和固-液相边界。模型 3 计算的锡在常温常压下的熔化温度为 501 K, 与实验结果 505 K[28] 非常接近。计算的 β-bct-液相三相点为 (3.2 GPa, 571 K), 与 Xu 等[29] 测

量的 (3.02 GPa, 562 K) 以及 Kingon 等[28] 测量的 (2.9 GPa, 582 K) 都符合得很好。此外, 模型 3 计算的 β-bct 固体相界以及 40 GPa 以下的固-液熔化相界与实验结果[26, 29] 吻合良好, 40 GPa 压力以上的固-液熔化相界与 Rehn 等[27] 的结果基本一致。

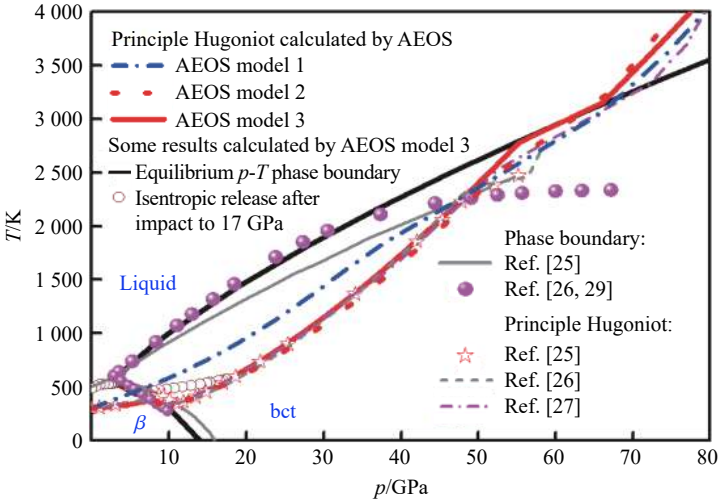

图 5　AEOS 构建的锡的 3 个状态方程模型的计算结果及其与其他文献结果[25-29] 的比较

Fig. 5　The theoretical results of the three AEOS models for tin and their comparisons with the results of other literatures[25-29]

为了测试 AEOS 用于流体力学计算模拟的性能, 将 AEOS 嵌入开源一维流体力学模拟程序, 用 AEOS 模型 3 计算了锡冲击到 17 GPa 再等熵卸载到常压的 p-T 路径, 其中一维流体力学模拟计入了塑性功引起的温升, 给出的冲击温度略高于直接用雨贡纽方程计算的冲击温度。如图 5 所示, 计算结果表明, 沿着卸载路径, 锡先经过 β-bct 固-固相界, 然后沿着 β-bct 固-固相界到达 β-bct-液相三相点, 最后沿 β 相与液相的相边界卸载到常温的固-液熔化状态。该计算结果表明, 卸载时沿 β-bct 固-固相界, 锡的卸载温度升高可使其进入固-液混合态。这可以很好地解释了杨靖[30] 在低压 15.4 GPa 的冲击压力下发现的 Sn 的微喷颗粒呈现固-液混合态的实验现象。

4　结　论

通过多相状态方程模型的自动组装, 采用计算机智能优化算法自动校准状态方程模型参数, 发展了自动化多相状态方程建模程序方法 AEOS。利用 AEOS 自带的状态方程实验仿真模块, 或者将 AEOS 嵌入流体力学计算软件, 可以将构建好的状态方程模型快速用于状态方程模型验证评估、相关的实验设计及实验结果分析解读。

利用 AEOS 构建了锡的 3 套状态方程模型, 理论模型的计算结果与相关实验结果基本一致, 充分验证了 AEOS 的可靠性和适用性。通过 3 套状态方程模型的对比研究, 模型 3 给出了与实验结果的相对偏差最小的多相状态方程模型, 且计算结果表明, 锡的冲击熔化开始压力略高于 50 GPa。通过改进模型 3 的晶格自由能模型, 锡的多相状态方程建模精度有望得到进一步提升。

通过将状态方程模型 3 应用于开源一维流体力学模型程序, 计算发现, 锡冲击到 17 GPa 再等熵卸载至常压的 p-T 路径会经过 β-bct-液相三相点, 很好地解释了 15.4 GPa 的冲击压力下锡的微喷颗粒呈现固-液混合态的实验现象。

未来通过丰富 AEOS 的物理模型库, 并与大型数据库相结合, AEOS 可以自动高速地完成大量材料的多相状态方程建模工作, 在大型数字化科研平台和高通量材料物性计算中将具有广阔的应用前景。

参考文献:

[1] OERTEL M, HEMPEL M, KLÄHN T, et al. Equations of state for supernovae and compact stars [J]. Reviews of Modern Physics, 2017, 89(1): 015007.

[2] 龚自正, 谢鸿森, FEI Y W. 我国动高压物理应用于地球科学的研究进展 [J]. 高压物理学报, 2013, 27(2): 168–187.
GONG Z Z, XIE H S, FEI Y W. Reviews of recent advances of shock wave physics applied to earth science in China [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2013, 27(2): 168–187.

[3] GRIGORIEV B, ALEXANDROV I, GERASIMOV A. Application of multiparameter fundamental equations of state to predict the thermodynamic properties and phase equilibria of technological oil fractions [J]. Fuel, 2018, 215: 80–89.

[4] 王利生. 状态方程及其应用于石油与天然气相平衡计算的有关进展 [J]. 石油与天然气化工, 1996, 25(3): 137–142.
WANG L S. The development concerning equations of state and their applications in phase equilibrium calculation for oil and natural gas [J]. Chemical Engineering of Oil and Gas, 1996, 25(3): 137–142.

[5] 段振豪. 地质流体状态方程 [J]. 中国科学: 地球科学, 2010, 40(4): 393–413.

[6] YOUNG D A. Phase diagrams of the elements [M]. Berkeley, USA: University of California Press, 1991.

[7] DUVALL G E, GRAHAM R A. Phase transitions under shock-wave loading [J]. Reviews of Modern Physics, 1977, 49(3): 523–579.

[8] JOHNSON J N, HAYES D B, ASAY J R. Equations of state and shock-induced transformations in solid Ⅰ–solid Ⅱ–liquid bismuth [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1974, 35(4): 501–515.

[9] ZHU Q, ZHANG F, HUANG Y, et al. An all-round AI-chemist with a scientific mind [J]. National Science Review, 2022, 9(10): nwac190.

[10] DOROGOKUPETS P I, DYMSHITS A M, LITASOV K D, et al. Thermodynamics and equations of state of iron to 350 GPa and 6000 K [J]. Scientific Reports, 2017, 7: 41863.

[11] 孙毅, 耿华运, 吴强, 等. AEOS 建模程序-V1.0: 2022SR0346940 [P]. 2022−03−15.

[12] 向士凯, 孙毅, 耿华运, 等. ICON 高维参数全局智能优化软件: 2022SR0441868 [P]. 2022−04−07.

[13] CHISOLM E D. Evaluating thermodynamic quantities in mixed-phase regions of a single-component material: LA-UR-17-30700 [R]. Los Alamos: Los Alamos National Laboratories, 2017.

[14] COX G A, CHRISTIE M A. Fitting of a multiphase equation of state with swarm intelligence [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2015, 27(40): 405201.

[15] COX G. Generating a multiphase equation of state with swarm intelligence [J]. AIP Conference Proceedings, 2018, 1979(1): 040002.

[16] VELIZHANIN K A, COE J D. Automated fitting of a semi-empirical multiphase equation of state for carbon [J]. AIP Conference Proceedings, 2020, 2272(1): 070051.

[17] 谭华. 金属的冲击波温度测量 (Ⅱ)——界面卸载近似 [J]. 高压物理学报, 1996, 10(3): 161–169.
TAN H. Shock temperature measurements for metals-release approximation at the interface [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 1996, 10(3): 161–169.

[18] 莫建军, 孙承纬. 金属铝和铜等熵压缩线计算: GF-A0114670G [R]. 绵阳: 中国工程物理研究院流体物理研究所, 2007.

[19] ROYCE E B. GRAY, a three-phase equation of state for metals: UCRL-51121 [R]. Livermore, USA: California University, 1971.

[20] SALAMAT A, BRIGGS R, BOUVIER P, et al. High-pressure structural transformations of Sn up to 138 GPa: angle-dispersive synchrotron X-ray diffraction study [J]. Physical Review B, 2013, 88(10): 104104.

[21] MARSH S P. LASL shock Hugoniot data [M]. Berkeley, USA: University of California Press, 1980.

[22] HU J B, ZHOU X M, TAN H, et al. Successive phase transitions of tin under shock compression [J]. Applied Physics Letters, 2008, 92(11): 111905.

[23] 李俊. 冲击测温研究 2018 年度总结 [R]. 绵阳: 中国工程物理研究院流体物理研究所, 2018.

[24] COX G A. A multi-phase equation of state and strength model for tin [J]. AIP Conference Proceedings, 2006, 845(1): 208–211.

[25] GREEFF C, CHISOLM E, GEORGE D, et al. SESAME 2161: an explicit multiphase equation of state for tin: LA-UR-05−9414 [R]. Los Alamos, USA: Los Alamos National Laboratories, 2005.

[26] BRIGGS R, DAISENBERGER D, LORD O T, et al. High-pressure melting behavior of tin up to 105 GPa [J]. Physical Review B, 2017, 95(5): 054102.

[27] REHN D A, GREEFF C W, BURAKOVSKY L, et al. Multiphase tin equation of state using density functional theory [J]. Physical Review B, 2021, 103(18): 184102.
[28] KINGON A I, CLARK J B. A redetermination of the melting curve of tin to 3.7 GPa [J]. High Temperatures-High Pressures, 1980, 12: 75.
[29] XU L, BI Y, LI X H, et al. Phase diagram of tin determined by sound velocity measurements on multi-anvil apparatus up to 5 GPa and 800 K [J]. Journal of Applied Physics, 2014, 115(16): 164903.
[30] 杨靖. 国家自然科学基金青年基金项目 (11902308) 结题报告 [R]. 绵阳: 中国工程物理研究院流体物理研究所, 2023.

Automated Calibrated Modeling Method of Multiphase Equations of States: Applied to Tin

SUN Yi, XIANG Shikai, GENG Huayun, GAN Yuanchao, WU Fengchao, WANG Yufeng, CHEN Han, LI Jun, GAO Junjie, YANG Jing, DAI Chengda

(*National Key Laboratory of Shock Wave and Detonation Physics*, *Institute of Fluid Physics*, *CAEP*, *Mianyang* 621999, *Sichuan*, *China*)

Abstract: Equations of state (EOS), combined with the partial differential equations of describing conservations of energy, momentum and mass, form a complete set of fluid dynamics equations on solving dynamic compression behaviors of material. Under dynamic compression, phase transition of material may lead to discontinuous changes of its internal energy, density, strength and other properties, and a multiphase EOS is needed to accurately describe these changes. An automated modeling code of multiphase equations of state (AEOS) is developed, which can construct multiphase EOS model in an automatic way and calibrate parameters of EOS models with a computer intelligent optimization algorithm. By applying AEOS to tin, we obtain three sets of multiphase EOSs. The theoretical results of all the three sets of EOSs are consistent well with the experimental results, which validates the good performance of the AEOS code. And we find that the isentropic release path of tin passes through the three-phase point of the β, the body centered tetragonal (bct), and the liquid phases, when tin is impacted to 17 GPa and then isentropically released to atmospheric pressure. In addition, this result can well explain the experimental phenomenon that tin ejection particles are in a solid-liquid mixture state under the very low impact pressure of 15.4 GPa. The good performance of AEOS insures that it can be widely applied to integrated digital scientific research platforms and scenarios of high-flux material property calculations in the near future.

Keywords: multiphase equation of state; automated calibrating; high pressure; tin