文章编号:1000-5773(2008)04-0419-06

利用光分析方法测量液态 CO 多次冲击 Hugoniot 状态方程*

郑雪萍[1],刘福生[1],张明建[1],陈先猛[2],孙 悦[2]

(1. 西南交通大学高压物理实验室,四川成都 610031;
2. 四川大学原子与分子物理研究所,四川成都 610065)

摘要:结合液氮低温靶技术和光分析方法同时测量液态 CO 样品的第一、第二、第三次冲击 Hugoniot 状态方程,分别在 19、60 和 71 GPa 获得 3 个数据点。样品体积的最大压缩度达到 3.5 倍,比文献发表的一次冲击最大压缩度提高 20%以上。体积测量值比分子流体微扰变分理论的计算结果偏低 20%以上,体积发生明显软化现象归因于 CO 分解反应所致。详述了多次冲击过程的光分析测量方法,该方法应用于其它分子流体可将其物态方程的实验数据点延伸到更高压力和更宽的压缩范围。

关键词:光分析技术;低温靶技术;液态 CO;多次冲击;Hugoniot 状态方程
中图分类号:O521.2 **文献标识码**:A

1 引 言

炸药爆轰产物的状态方程一直是高压凝聚态物理研究领域的重要问题之一。在爆轰产物中含有 C、H、N、O 等元素的多种化合物组分,尤其以 H_2O、N_2、CO_2、CO 以及凝聚态碳为主要成分。产物在膨胀过程中,由于各组分之间发生化学反应,以致混合物各组分之间的比例也会随热力学状态发生变化。为了建立正确的爆轰产物状态方程模型,某些研究者提出了如下研究思路:即认为混合物的状态方程与各单组分物质的状态方程之间存在简单的联系,因此,在研究各单组分物质状态方程的基础上可以找到合适的组合法则获得混合物状态方程。为此,Nellis 等人[1-5]对多种分子流体进行过实验和理论研究;在国内,刘福生等开展过水(重水)和液态 CO_2 Hugoniot 物态方程研究[6-8]。在这些组分中,液态 CO 的一次冲击压缩特性特别值得关注,因为其产物中涉及到碳-氧化学反应和碳的凝聚问题,它们与爆轰产物反应过程非常类似。施尚春[9]等人对液态 CO 进行过冲击实验研究,他们的结果与 Nellis 等人的结论基本一致,但压力范围和测量精度都不如前者。

液态 CO 样品的初始密度较低,在现有气炮加载条件下,要借助一次冲击实验技术获得 50 GPa 以上数据点难度比较大。为了研究更高压力下液态 CO 的热力学特性,采用再冲击技术是获得具有较高压缩度热力学状态的有效途径之一,但必须解决好冲击波速度测量方面存在的困难。采用电探针技术,通过同时测量流体中第一次冲击波速度和反射底板中第一次冲击波速度,人们曾获得液氮的二次冲击压缩状态的状态方程数据点[3]。显然,这种方法不可能得到二次以上冲击状态的信息。本研究试图采用光分析方法同时确定液态 CO 样品中第一、第二以及第三次冲击压缩状态参量。如果取得成功,这种方法应用于其它初始透明分子流体可以进一步扩展它们的实验状态方程数据点的压力范围。

* **收稿日期**:2007-12-13;**修回日期**:2008-03-31
作者简介:郑雪萍(1980—),女,硕士研究生,主要从事高压物性与状态方程研究. E-mail:xueping-80@163.com
通讯作者:刘福生(1966—),男,研究员,博士生导师,主要从事高压凝聚态物理、原子分子物理以及冲击波技术研究. E-mail:fusheng_l@sohu.com

2 实验方法

通过观测初始透明的液态 CO 介质在反复多次冲击压缩过程中辐射发光强度随时间变化特征，获得冲击波在样品中多次反射加载过程的持续时间，再借助基板和光学窗口材料的状态方程和冲击阻抗匹配技术，确定各次冲击状态的状态方程。

所采用的低温靶结构示意图见图 1。实验制样所用的低温靶由液氮冷却腔与样品室组合而成，其中圆柱形空腔是样品室。它的两个底面分别由基板和光学窗口围成，它的侧面金属壁充当低温冷却器。液氮制冷系统与文献[9]基本相同。本实验中，分别以铝(Al)和蓝宝石(Al_2O_3)为基板和光学窗口。液氮低温系统使 CO 气体液化，CO 液体充满基板和窗口之间的圆柱形空腔。实验中，高速弹丸由二级轻气炮发射，弹丸前端的飞片材料与基板相同。利用飞片撞击基板，在飞片和基板中产生冲击波，该冲击波透过基板再进入液态 CO 样品。由于基板和窗口的冲击阻抗比分子流体高很多，在样品中会出现冲击波多次反射过程，同时，样品在经受第一、第二、第三、第四等多次冲击压缩过程后压力和内能都逐次提高。随着样品内能和温度依次上升，从窗口观察到的样品的热辐射亮度会呈现随时间增强的特征。通过光纤将来自样品和窗口的热辐射信号引出气炮靶室，经光电倍增管转换为电讯号并采用 TDS684C 型数字示波器记录下来。

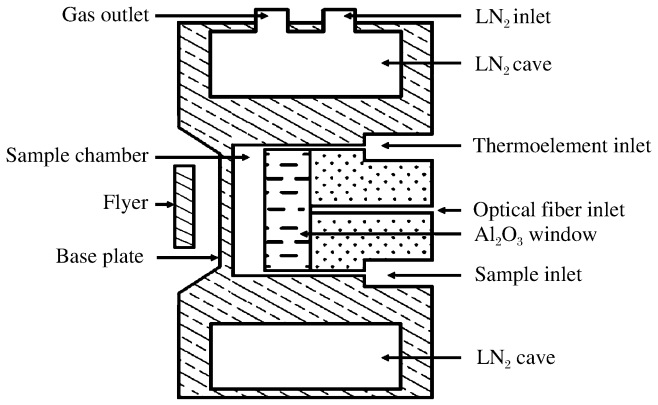


图 1 低温靶结构示意图

Fig. 1 Scheme of cryogenic target for liquid CO

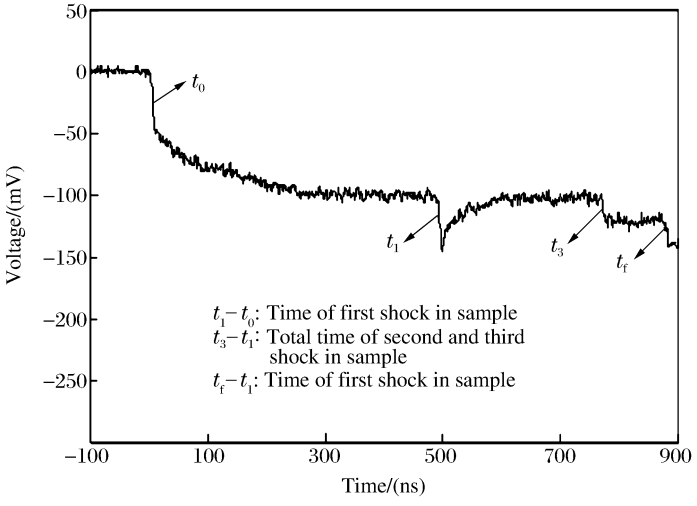


图 2 液态 CO 实验信号

Fig. 2 The experiment signal of liquid CO

图 2 是实验获得的光电信号幅度随时间变化记录曲线。在曲线上，能够比较准确地辨认出冲击波进入样品时刻(t_0)，它对应光电信号的起跳点。在此之前，冲击波在金属基板中传播，来自波阵面的热辐射不能穿透前方未被压缩的金属层，因此光纤接收不到任何光讯号。为了使信号具有比较陡的前沿并提高该时间点的判读精度，在实验中将光纤的接收角限制在 5°以内，可以避免杂散光对实验信号的影响。随后，来自分子流体中冲击波的光辐射会透过波阵面前方透明的液态样品层和透明的窗口进入光纤，并被测量系统连续记录下来。当冲击波到达样品与窗口界面发生反射时，界面处分子流体被反射波第二次加载到更高温度和压力状态，其热辐射信号强度发生突变式增强。在光电信号记录上会出现第二次幅度跃变，该跃变点对应冲击波到达窗口的时刻(t_1)。由 Δt_1($\Delta t_1 = t_1 - t_0$)和样品初始厚度可确定第一次冲击波速度。样品中反射波的强度只能由窗口中冲击波速度确定，为此，在已知窗口厚度前提下，需要测量冲击波到达窗口后界面与光纤端面接触处所对应的时刻(t_f)。当冲击波在窗口表面反射并引起光电信号发生第二次幅度跃变后，由于分子流体不再具有光学

透明性,因此光纤接收到的光信号只能反映出界面处样品薄层以及被冲击窗口的热辐射、界面热弛豫和它们的光学透明特性。这些因素的相对贡献大小会影响曲线的走势,但它们都不会引起光信号强度出现跳跃式突变,而呈现连续变化特征。从窗口表面反射回来的第二次冲击波遇到金属基板又一次发生反射时(t_2),样品被第三次冲击压缩到更高温度和压力状态,并引起样品的热辐射强度发生第三次跃变,但这次反射事件将不会引起光纤接收信号的突变,原因是经两次冲击压缩的分子流体已经完全不透明。然而,在进行多次冲击阻抗匹配计算过程中,t_2 既是第二次冲击过程结束时刻,又是第三次冲击过程的起点时刻,它对计算第二、第三次冲击波速度是不可缺少的。当第三次冲击波从金属基板经过样品再次遇到窗口时将又一次发生反射,样品将被第四次冲击加载。由于窗口仍处于透明或部分透明状态,第四次冲击压缩引起的样品辐射强度跃变特征将在光信号上反映出来,它对应第三次冲击过程结束的时刻,记作 t_3。如果 t_2 已知,通过 Δt_3($\Delta t_3=t_3-t_2$)可以确定第三次冲击波速度。直到窗口中冲击波到达窗口与光纤接触面时,光纤自身受到冲击,在光电信号记录上再次出现幅度跃变点,它对应的时刻正是 t_f。通过 Δt_w($\Delta t_w=t_f-t_1$)和蓝宝石窗口的初始厚度确定窗口材料中冲击波速度,再借助蓝宝石 Hugoniot物态方程参数计算窗口中压力和粒子速度。根据压力和速度连续条件,本研究先利用蓝宝石中冲击压力和粒子速度反推样品中第二次冲击波速度,然后确定第二次冲击波从窗口反射界面到达金属基板的时间间隔 Δt_2,由此确定 t_2($t_2=t_1+\Delta t_2$)时刻。由上述光分析技术测量获得特征时间参数,再借助多次冲击阻抗匹配技术能够确定第一、第二、第三次冲击压缩状态的状态方程。

3　利用冲击阻抗匹配方法确定多次冲击压缩状态

利用轻气炮对充满液态 CO 的低温靶进行冲击加载。夹在铝基板和蓝宝石窗口之间的液态 CO 样品将经历多次冲击压缩过程。液态 CO 样品的初始密度从它的汽液平衡方程数据查得[10],样品初始温度为 77 K。飞片速度采用电磁感应技术测量[11],测量精度约 0.2%。样品中第一次冲击过程持续时间通过光分析方法直接测量,第二、第三次冲击过程持续的时间则是以光分析测量结果以及蓝宝石冲击参量确定。由于飞片、基板、以及窗口材料的冲击 Hugoniot 参数和状态方程都已知(见表 1,因所做实验的初始条件与 Nellis 等人所发表实验的初始条件基本一致,因此所选取的参数均来源于文献[1-2])。

表 1　飞片、基板以及窗口材料的冲击 Hugoniot 参数

Table 1　Hugoniot parameters of Al and Al_2O_3

Material	T_0/(K)	ρ_0/(g/cm^3)	C_0/(km/s)	λ	γ
Al[(a)] (Impactor)	300	2.710	5.38	1.339	2.18
Al[(b)] (Baseplate)	80	2.724	5.42	1.334	2.18
Al_2O_3 (Window)	80	3.977	8.76	0.957	1.32

Note:(a) Ref.[1],(b) Ref.[2].

借助冲击阻抗匹配方法可以根据第($i-1$)次冲击状态参量(包括样品密度 ρ_{i-1}、厚度 d_{i-1}、粒子速度 u_{i-1}、压力 p_{i-1}、内能 E_{i-1})的值,并结合第 i 次冲击过程的持续时间间隔(Δt_i)的测量值确定第 i 次冲击状态参量(包括样品密度 ρ_i、厚度 d_i、粒子速度 u_i、压力 p_i、内能 E_i),而第 0 次"冲击"状态即实验的初始状态,它的状态参量已知。冲击阻抗匹配计算过程见图 3。图中,Ⅰ代表 Al 基板的卸载后等熵膨胀和再冲击 Hugoniot p-u 曲线;Ⅱ代表 Al_2O_3 冲击再冲击 Hugoniot p-u 曲线;Ⅲ代表样品中第一次冲击波波直线 $p=\rho_0 D_1 u$;Ⅳ代表样品中第二次冲击波波直线 $p-p_1=\rho_1(D_2-u_1)(u-u_1)$;Ⅴ 代表样品中第三次冲击波波直线 $p-p_2=\rho_2(D_3-u_2)(u-u_2)$。样品中第 i 次($i=1,2,3$)冲击波波直线方程可写为:$p-p_{i-1}=\rho_{i-1}(D_i-u_{i-1})(u-u_{i-1})$,该直线的斜率 $z_i=\rho_{i-1}(D_i-u_{i-1})$ 由该次冲击波速度 D_i 和第($i-1$)次冲击状态的密度 ρ_{i-1} 及粒子速度 u_{i-1} 决定。同时,第 i 次冲击波速度由第($i-1$)次冲击状态样品厚度和粒子速度以及第 i 次冲击过程持续时间 Δt_i($\Delta t_i=t_i-t_{i-1}$)确定,即 $D_i=\pm u_{i-1}+d_{i-1}/\Delta t_i$,当 i 为奇数时取正号,i 为偶数时取负号,则再根据以下关系式即可得到各次冲击状态方程

$$p_i-p_{i-1}=\rho_{i-1}(D_i-u_{i-1})(u_i-u_{i-1}) \tag{1}$$

$$v_i = v_{i-1}[1-(u_i-u_{i-1})/(D_i-u_{i-1})] \tag{2}$$

$$E_i - E_{i-1} = \frac{1}{2}(p_i+p_{i-1})(v_{i-1}-v_i) \tag{3}$$

因此，只要测量出各次冲击过程持续时间 Δt_i，则多次冲击状态可以从实验的初始状态逐级递推确定。在进行递推计算过程中，所需要基板和窗口材料的多次冲击 Hugoniot 曲线由它们的一次冲击 Hugoniot 曲线和 Grüneisen 状态方程计算获得，采用了 $\rho\gamma = \rho_0\gamma_0$ 近似。比较发现，在 100 GPa 以下分别采用多次冲击 Hugoniot 曲线和直接采用它们的一次冲击 Hugoniot 线进行阻抗匹配计算，两者结果差别不超过 2%，因此没有在图 3 中加以区别。在实验中已经测得了冲击波到达窗口后界面与光纤端面接触处所对应的时刻 t_f，则利用 $D_w = d_w/(t_f - t_1)$、$u_w = (D_w - c_w)/\lambda_w$、$p_w = \rho_w D_w u_w$ 可以计算得到蓝宝石窗口一次冲击的冲击波速度、粒子速度和压强。这里，D_w、u_w、ρ_w 为窗口的冲击波速度、粒子速度和初始密度，d_w 为其初始厚度，c_w、λ_w 为窗口材料的 Hugoniot 参数。根据界面两边压力和粒子速度相等，那么窗口中的第一次冲击压力和粒子速度即为液体样品中的第二次冲击压力 p_2 和粒子速度 u_2，再依据 Rankine-Hugoniot 关系 $p_2 - p_1 = \rho_1(D_2-u_1)(u_2-u_1)$ 即可求得冲击波速度 D_2，其中 p_1、u_1、ρ_1 为第一次冲击样品中的压力、粒子速度、冲击后的样品密度和比体积，其值可由实验中测得的第一次冲击时间、样品的初始厚度和 Rankine-Hugoniot 关系求得。求得样品中第二次冲击波速度后，由 $\Delta t_2 = d_1/(u_1+D_2)$ 得到第二次冲击过程的持续时间 Δt_2，式中 d_1 为第一次冲击后的样品厚度。相应地，由实验测得的第二、第三次冲击过程总的持续时间 $(t_3 - t_1)$，再计算得到第三次冲击过程持续时间 Δt_3 和第三次冲击的冲击波速度 $(D_3 = u_2 + d_2/\Delta t_3)$。

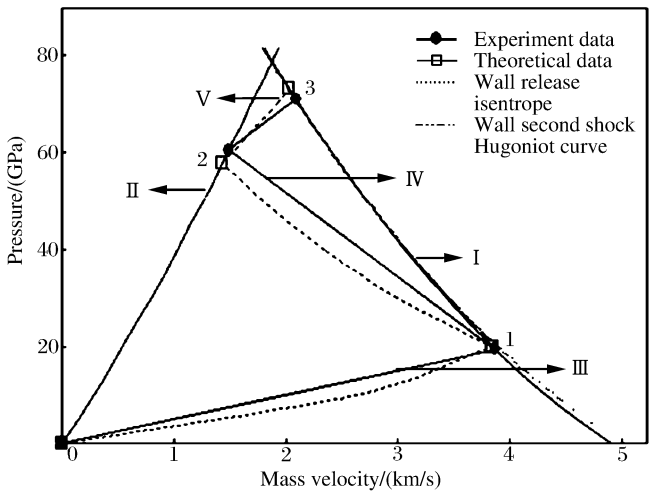


图 3 液态 CO 多次冲击压缩 Hugoniot(p-u)曲线

Fig. 3 The multi-shock compressed Hugoniot(p-u) curve for liquid CO

以上计算过程表明，借助本研究设计的光分析实验方法测量多次冲击过程的光电信号，并比较准确地分辨出特征时刻 t_0、t_1、t_3、t_f，就可以确定出第一、第二、第三次冲击压缩状态的状态方程。

4 实验结果与分析讨论

本实验所用的飞片、基板、样品和窗口厚度分别为 4、1.5、3.03 和 4 mm。样品初始温度 77 K，压力 0.7 MPa。飞片直径 24 mm，其碰靶速度 4.91 km/s。测量信号如图 2，时间判读结果和第一、第二、第三次冲击状态参量结果列于表 2。表中各量的精度误差由时间点判读的不确定度决定，不包括基板和窗口材料状态方程引起的系统偏差。飞片速度的测量精度约 0.2%，它也比冲击波速度测量精度高很多。本实验达到的最高压力为 71 GPa，最小摩尔体积达到 8.21 cm^3/mol，对应密度是初始密度的 3.5 倍，能量密度高达 0.44 MJ/mol。无论压缩度还是能量密度都超过了过去文献中报道的范围。在图 4 中，将本研究测量数据与分子流体的理论计算结果进行了比较，计算时未考虑化学反应问题，并且所采用的基板和窗口材料的多次冲击 Hugoniot 曲线与实验数据处理中所使用的相同。流体计算基于分子流体微扰变分理论[12]、Hugoniot 关系、以及流体连续性要求，同时确定出多次冲击过程中样品的体积、压强、内能、以及粒子速度 u。理论计算给出的第一、第二、第三次冲击 p-u 曲线已表示在图 3 中。

表 2　液态 CO 实验数据

Table 2　The test data for liquid carbon monoxide($\rho_0=0.807\mathrm{g/cm^3}$)

Parameter	First shock	Second shock	Third shock
t/(ns)	489.0±4.0	142.11±3.0	136.88±3.0
p/(GPa)	19.36±0.13	60.36±0.66	71.02±0.93
V/($\mathrm{cm^3/mol}$)	13.02±0.21	9.15±0.32	8.21±0.35
E/(kJ/mol)	219.1±0.63	373.4±4.98	435.2±11.1

从图 4 中的理论计算结果可以看出,一次冲击 Hugoniot 曲线的压力在高压区迅速增加,不利于样品体积压缩;在相同压力条件下,第二和第三次冲击状态点位于一次冲击 Hugoniot曲线的下方,即明显提高了样品的体积压缩度,因此,多次冲击状态的测量数据对揭示流体分子间短程相互作用特性比较有利。将多次冲击的测量点与理论计算结果比较,发现实验点的压缩体积明显低于理论值。在 20～70 GPa 之间,偏幅在 20% 以上,超出体积精度误差的 3 倍。这一结果与 Nellis 等人[1] 的一次冲击 Hugoniot 测量结果类似,但本研究将体积的最高压缩度提高了近 20%。体系在高压下的体积软化行为被归因于 CO 分子在冲击波诱导下发生了化学反应。从本文的多次冲击实验结果分析,化学反应从第一次冲击状态已经开始,且在 70 GPa 附近没有观察到体系再发生"体积硬化"现象[1]。相比之下,多次冲击状态的温度值比相同压力的一次冲击 Hugoniot 状态的温度低得多,这表明文献[1]中观察到的"体积硬化"现象可能对体系温度比较敏感。由此可见,结合一次冲击和多次冲击 Hugoniot 测量结果可以获得更多的状态信息,有利于获得更深一步的认识。目前已有的三相碳及化学平衡模型对液态 CO 的上述一次冲击高压行为还未给出合理解释,我们认为一个合理的化学反应模型需要同时对一次冲击和多次冲击压缩物态方程数据给出定量描述,因此本研究给出的这组多次冲击过程的测量数据对揭示高温高压下 CO 化学反应和产物分子间短程相互作用规律具有一定参考价值。

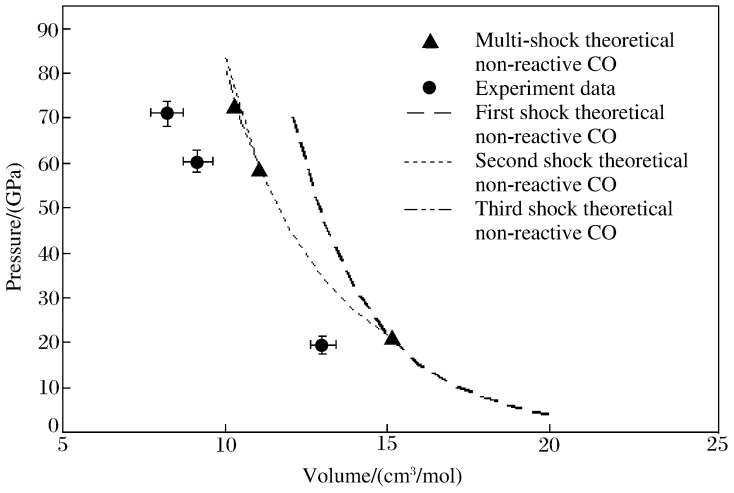


图 4　液态 CO 多次冲击压缩 Hugoniot(p-V)曲线
(飞片(Al),基板(Al),窗口(Al_2O_3))

Fig. 4　Multi-shock compressed Hugoniot(p-V) curve of liquid CO
(Flyer(Al), Base plate(Al), Window(Al_2O_3))

本研究采用的光分析实验技术同时得到了液态 CO 第一、第二、第三次冲击时间和冲击状态方程数据,在实验中仅使用一根光纤获取光信号,避免了使用多根电探针可能引起的漏热现象,并且简化了样品靶的复杂程度。采用多次冲击方法可以将实验状态点延伸到更高的压力范围,此方法还可以应用于其它的气体或分子流体液体。

感谢薛学东工程师在气炮运行方面的支持和帮助。

References:

[1] Nellis W J, Ree F H, van Thiel M, et al. Shock Compression of Liquid Carbon Monoxide and Methane to 90 GPa (900 kbar) [J]. J Chem Phys, 1981, 75(6): 3055-3063.

[2] Nellis W J, Mitchell A C. Shock Compression of Argon, Nitrogen, and Oxygen [J]. J Chem Phys, 1980, 73(12): 6137-6145.

[3] Nellis W J, Radousky H B, Hamilton D C, et al. Equation-State, Shock-Temperature, and Electrical-Conductivity Date of Dense Fluid Nitrogen in the Region of the Dissociative Phase Transition [J]. J Chem Phys, 1991, 94(3): 2245-2257.

[4] Mitchell A C, Nellis W J. Equation of State and Electrical Conductivity of Water and Ammonia Shocked to the 100 GPa(1 Mbar) Pressure Range [J]. J Chem Phys, 1982, 76(12): 6273-6281.

[5] Nellis W J, Weir S T, Mitchell A C. Minimum Metallic Conductivity of Fluid Hydrogen at 140 GPa(1.4 Mbar) [J]. Phys Rev B, 1999, 59(5): 3434-3449.

[6] Liu F S, Gou Q Q, Jing F Q. Theoretical Study on Equation of State of Water at High Temperatures and High Densities [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 1995, 9(3): 204-207. (in Chinese)
刘福生, 苟清泉, 经福谦. 水高温高密度状态方程理论研究 [J]. 高压物理学报, 1995, 9(3): 204-207.

[7] Liu F S, Liu X J, Cheng J X, et al. Shock Compressibility of Heavy Water [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 1994, 8(4): 248-253. (in Chinese)
刘福生, 刘孝军, 程菊鑫, 等. 重水的冲击压缩性 [J]. 高压物理学报, 1994, 8(4): 248-253.

[8] Liu F S, Chen X M, Chen P S, et al. Equation of State of Liquid CO_2 at High Temperatures and High Densities [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 1998, 12(1): 28-33. (in Chinese)
刘福生, 陈先猛, 陈攀森, 等. 液态 CO_2 高温高密度状态方程研究 [J]. 高压物理学报, 1998, 12(1): 28-33.

[9] Shi S C, Dong S, Huang Y, et al. Study on Compression of Liquid Nitrogen and Carbon Monoxide [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 1999, 13(4): 295-299. (in Chinese)
施尚春, 董 石, 黄 跃, 等. 液态 N_2、CO 冲击压缩特性研究 [J]. 高压物理学报, 1999, 13(4): 295-299.

[10] Qi G R, Wang P F, Zhou S X, et al. Science Used the Latest Data Sheet [Z]. Xi'an: Shanxi People's Publishing House, 1983: 445-458. (in Chinese)
漆贯荣, 王蒲凤, 周绍祥, 等. 理科最新常用数据手册 [Z]. 西安: 陕西人民出版社, 1983: 445-458.

[11] Shi S C, Chen P S, Huang Y. Velocity Measurement of Magnet Induced System for Projectile [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 1991, 5(3): 205-214. (in Chinese)
施尚春, 陈攀森, 黄 跃. 高速弹丸的磁感应测速方法 [J]. 高压物理学报, 1991, 5(3): 205-214.

[12] Ross M. High-Density Fluid-Perturbation Theory Based on an Inverse 12th-Power Hard-Sphere Reference System [J]. J Chem Phys, 1979, 71(4): 1567-1571.

Multi-Shock Hugoniot Equation of State of Liquid Carbon Monoxide Measured by an Optical Analysis Technique

ZHENG Xue-Ping[1], LIU Fu-Sheng[1], ZHANG Ming-Jian[1],
CHEN Xian-Meng[2], SUN Yue[2]

(1. *Laboratory of High Pressure Physics, Southwest Jiaotong University, Chengdu* 610031, *China*;
2. *Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu* 610065, *China*)

Abstract: The cryogenic target technique and an optical analysis technique are combined to measure multi-shock Hugoniot equations of state of liquid carbon monoxide. The measured first, second, and third shock pressures are respectively 19 GPa, 60 GPa, and 71 GPa. The maximum compression ratio of volume reaches three point five and higher by twenty percent than that of ever reported one. The measured results for specific volume are less by nearly twenty percent than the predicted ones by molecular fluid theory, which is attributed to the molecular dissociation reactions of carbon monoxide under shock compressions. The detail of the measurement technique and calculation method are described, and such a scheme can be applied to other molecular fluids to achieve higher pressures and larger compression ratios.

Key words: optical analysis technique; cryogenic target technique; liquid CO; multi-shock compression; Hugoniot equation of state