

# 一种高密度玻璃的多形性高压相变 和物态方程研究\*

刘 勳<sup>1)</sup> 周显明<sup>1)2)†</sup> 李 俊<sup>2)</sup> 李加波<sup>2)</sup> 操秀霞<sup>1)</sup>

1) (四川大学物理科学与技术学院, 成都 610065)

2) (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重点实验室, 绵阳 621900)

(2009 年 11 月 23 日收到; 2009 年 12 月 30 日收到修改稿)

在二级轻气炮上用无氧铜飞片直接撞击重玻璃平板样品(密度为  $4.817 \text{ g/cm}^3$ , 材料牌号: ZF6)开展了冲击压缩实验研究, 压力范围为  $52.1\text{--}167.8 \text{ GPa}$ , 并采用多通道瞬态辐射高温计和光分析技术测量了其雨贡纽线、高压声速和冲击波温度等动态特性. 实验结果显示, 上述性质在三个不同压力区间出现不连续性变化, 表明冲击压缩下该样品材料存在多形性高压相变, 相变起始压力分别为  $23, 78$  和  $120 \text{ GPa}$ . 实测声速先是随冲击压力的增高而增加, 并在  $78 \text{ GPa}$  附近出现急剧下降, 之后又随压力增长, 并在  $120 \text{ GPa}$  之后下降到体波声速, 表明材料进入高压熔化相. 温度数据同样在  $78$  和  $120 \text{ GPa}$  处出现明显的不连续变化, 并在  $120 \text{ GPa}$  之后变化趋于平缓与计算的 Lindeman 熔化线相符, 进一步印证了上述相变行为. 实测雨贡纽数据与 LASL 数据库中的重玻璃数据相符, 结果显示除  $23 \text{ GPa}$  附近有一明显的突变外, 高压区数据几近线性变化, 表明重玻璃的两个高压相变均为二级相变. 本文报道的重玻璃材料高压物性数据和序列相变认识对于发展反向加载技术、提高材料声速测量精度和适用压力范围具有实用价值.

**关键词:** 重玻璃, 冲击温度, 卸载声速, 冲击相变

**PACC:** 6140D, 6250, 6430

## 1. 引 言

沿着冲击绝热线的声速测量在冲击动力学研究中有重要的意义. 一方面通过高压声速的测量, 能够得到各种弹性模量随加载应力和温度的变化<sup>[1-5]</sup>; 另一方面, 通过高压声速测量也可以限定状态方程理论模型中的一些关键参数如格临爱森系数等, 因而也是状态方程研究的重要内容之一. 同时, 测量沿着冲击绝热线的声速变化也是确定冲击压缩引发的固-固相变或固-液相变的重要手段<sup>[6,7]</sup>. 这其中, 高压声速测量的精度对于判定材料是否发生结构相变和冲击熔化以及相边界的确定十分关键. 近年来发展起来的反向加载技术, 由于其波系相对简化以及测量时间长, 因而有利于减小测量不确定度, 受到人们的广泛关注<sup>[8,9]</sup>. 在反向加载实验中使用激光干涉测速仪(VISAR)记录自由面

的速度变化历史, 能比较准确地测定纵波和体波声速<sup>[9]</sup>. VISAR 测试实验需要窗口材料在冲击压缩状态下能保持良好的透明性, 人们发现只有 LiF 晶体具有这样的特性. 但是 LiF 晶体的常态密度( $\sim 2.64 \text{ g/cm}^3$ )和冲击阻抗都相对较低, 在反向加载实验中能够达到的压力范围有限( $< 100 \text{ GPa}$ ). 对 Mo, Ta, W 这类高熔点金属材料, 其冲击熔化压力都远大于  $100 \text{ GPa}$ <sup>[10-12]</sup>, 需要在更高的压力范围内进行声速的精密测量, 上述方法并不适用. 光分析技术利用窗口材料冲击压缩后的自发光现象进行高压声速测量, 因而没有冲击透明性的要求, 原则上能够适用于更高的压力范围, 同样也可采用反向加载技术来提高声速测量的精度. 重玻璃(high density glass, HDG)是一种常见的分析窗口材料<sup>[13]</sup>, 具有较大的密度(常见的有三种, 密度分别为  $4.817, 5.082, 5.46 \text{ g/cm}^3$ ), 可减小阻抗失配并提高冲击压力, 适合于兆巴压力以上的高压声速精确测量. 如果能对

\* 中国工程物理研究院科学技术发展基金(批准号: 2008B0101001)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: xianming\_zhou@caep.ac.cn

HDG 在不同加载压力下的声速进行精确测量,则可以使用 HDG 作为标准窗口材料,采取反碰光分析技术,对其他材料的声速进行精确测定.同时,各种玻璃材料都具有类似的结构,可以用无序网络模型来描述<sup>[14]</sup>,研究 HDG 的冲击相变,也有助于对此类材料冲击相变规律的了解.

McQueen 等人<sup>[15,16]</sup>使用 HDG 作为窗口材料发展了固体窗光分析技术,并测量了 2024Al 和 Ta 等金属材料的高压声速以研究其冲击熔化特性. Rosenberg 等人近年来研究了 HDG 中的破坏波现象<sup>[17,18]</sup>. Mattsson 基于 LASL Hugoniot 数据,对 HDG (密度  $5.085 \text{ g/cm}^3$ ) 的格临爱森参数和状态方程进行了理论计算,但他在计算中并没有考虑相变的影响<sup>[19]</sup>. 而

有关 HDG 高压声速或相变的文献报道不多.

## 2. 实验方法

HDG 样品由重庆光明玻璃厂提供,其密度用阿基米德法测定为  $4.817 \text{ g/cm}^3$ ,表 1 和表 2 分别列出了主要组分和常态超声数据实测结果.样品经双面抛光后镀 5%—30% 减光膜,以便实验时能从光强变化信号获得样品中的冲击波走时.

表 1 重玻璃的组分 (wt%)

PbO	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
68	30.3	1.5	0.1

表 2 重玻璃常态超声数据

纵波声速 $c_l / (\text{km/s})$	横波声速 $c_s / (\text{km/s})$	体波声速 $c_b / (\text{km/s})$	剪切模量 $G/\text{GPa}$	体积模量 $K/\text{GPa}$	泊松比 $\nu$
$3.734 \pm 0.002$	$2.192 \pm 0.001$	$2.745 \pm 0.003$	$23.15 \pm 0.02$	$36.30 \pm 0.08$	$0.211 \pm 0.001$

实验装置结构如图 1 所示,采用无氧铜作为飞片 (标准样品),直接撞击 HDG 样品组合靶进行反向加载.为避免靶室残留气体发光对实验波形的干扰,击靶面贴有 16—50  $\mu\text{m}$  厚铜箔挡光层.采用了二级轻气炮和化爆装置将飞片驱动至 2—6  $\text{km/s}$  高速,飞片速度  $w$  由磁测速系统测定,测量不确定度小于 0.5%.

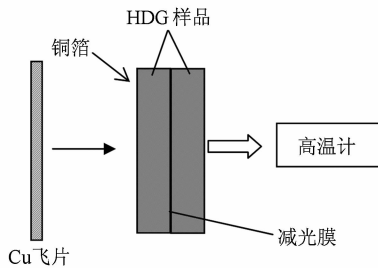


图 1 实验装置结构示意图

辐射法通过测量受冲击压缩材料在高温高压下发射的热辐射能量,依据经典热辐射理论获得受冲击压缩材料的温度.为了确定样品的光谱辐亮度值,需在每次实验前用溴钨标准灯对高温计各通道进行标定<sup>[20]</sup>.若在标定和动态实验时示波器记录波形的幅度分别为  $h_c$  和  $h$ ,则根据光纤的空间张角 ( $\theta$ ) 按照被测源满足余弦辐射定律,可导出中心波长  $\lambda_i$  的光谱辐亮度  $I_{pl}(\lambda_i)$  的计算公式

$$I_{pl}(\lambda_i) = \frac{hR_c}{(\pi \sin^2 \theta) h_c R_L} I_c(\lambda_i), i = 1, 2, \dots, n, (1)$$

式中  $R_L$  为动态实验负载电阻,  $R_C$  为标定负载电阻,  $I_c(\lambda_i)$  为标准灯在相应波长处的光谱辐照度,  $n$  为实测高温计通道数 (通常为 5—8).

实验测得  $I_{pl}(\lambda_i)$  后,按照普朗克辐射公式 (灰体模型) 进行拟合

$$I_{pl}(\lambda, T) = \varepsilon \cdot c_1 \lambda^{-5} \left[ \exp\left(\frac{c_2}{\lambda T}\right) - 1 \right]^{-1}. (2)$$

得到冲击温度  $T$  和平均发射率  $\varepsilon$ . 上式中  $c_1$  和  $c_2$  为第一辐射常数和第二辐射常数,分别为  $c_1 = 3.74177 \times 10^{-16} \text{ W} \cdot \text{m}^2$ ,  $c_2 = 1.43878 \times 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{K}$ .

冲击温度  $T$  和发射率  $\varepsilon$  的不确定度可按照下式进行计算:

$$u(T) = \frac{\sum_{i=1}^n \left[ \left( \frac{\partial T}{\partial I} \right)_{\lambda_i} \cdot dI(\lambda_i) \right]^2}{n(n-2)}, (3)$$

$$u(\varepsilon) = \frac{\sum_{i=1}^n \left[ \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial I} \right)_{\lambda_i} \cdot dI(\lambda_i) \right]^2}{n(n-2)}, (4)$$

由 (2) 式可得

$$\begin{aligned} & \left( \frac{\partial T}{\partial I} \right)_{\lambda_i} \\ &= \frac{\varepsilon C_1 C_2}{I(\lambda_i) \lambda_i \left[ \ln \left( 1 + \frac{\varepsilon C_1}{I(\lambda_i) \lambda_i^5} \right) \right]^2} \cdot [I(\lambda_i) \lambda_i^5 + \varepsilon C_1] \end{aligned} (5)$$

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial I}\right)_{\lambda_i} = \frac{\lambda^5 \left[ \exp\left(\frac{C_2}{\lambda T}\right) - 1 \right]}{C_1}. \quad (6)$$

上式中  $n$  为通道数,  $dI = I_m - I$ ,  $I_m$  和  $I$  分别为实测和由(2)式计算的光谱辐亮度.

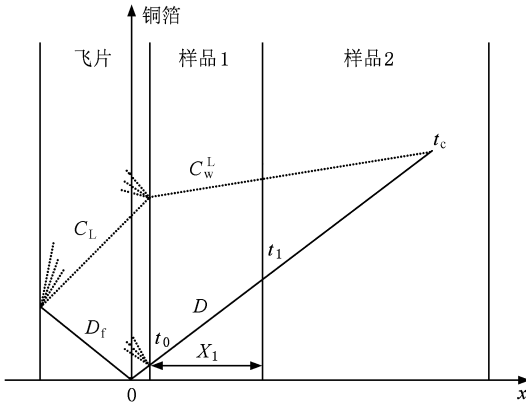


图2 波系作用图 黑实线为冲击波,虚线为稀疏波. 为了表示清楚,图中铜箔的厚度被夸大了

图2为实验波系示意图,冲击波于  $t_0$  时刻进入样品1,在  $t_1$  时刻到达样品1和样品2的界面,稀疏波于  $t_c$  时刻追赶上冲击波. 样品中的冲击波速度由样品1的厚度  $X_1$  和其中的冲击波走时来确定:

$$D = X_1 / (t_1 - t_0). \quad (7)$$

对于小于  $50 \mu\text{m}$  的铜箔厚度,其中的冲击波和稀疏波走时差异可忽略<sup>[9]</sup>. 因此,从图2中的几何关系不难推导出样品中的拉格朗日声速为

$$C_w^L = (t_c - t_0)D / \left[ (t_c - t_0) - \frac{d}{D_f} - \frac{d}{C^L} \right], \quad (8)$$

再根据实验压缩比即可得到样品中欧拉声速<sup>[6]</sup>

$$C = \frac{\rho_{00}}{\rho} C_w^L. \quad (9)$$

其中  $d$  为飞片厚度,  $D_f$ ,  $D$  分别为飞片和样品中的冲击波速度,  $\rho_{00}$  为样品的初始密度,  $\rho$  为雨贡纽态的密度.  $C^L$  为飞片中的拉氏声速, Hayes 等对无氧铜的高压声速随冲击压力的变化进行过精密测量<sup>[21]</sup>, 其实验数据按照二次方程拟合得到以下关系:

$$C^E = 4.7578 + 2.03906u_p - 0.21199u_p^2, \quad (10)$$

上式中  $C^E$  为无氧铜的高压欧拉声速,  $u_p$  为波后粒子速度. 无氧铜飞片初始密度为  $8.935 \text{ g/cm}^3$ , 雨贡纽参数分别为  $C_0 = 3.933 \text{ km/s}$  和  $\lambda = 1.500$ <sup>[6]</sup>. 飞片和样品中的雨贡纽状态(波后粒子速度  $u_p$ 、冲击

压力  $P_H$  和密度  $\rho$  等)可由 Rankine-Hugoniot 方程<sup>[22]</sup>和阻抗匹配法<sup>[23]</sup>解出.

### 3. 实验结果

图3为编号 HDG8 的一发实验高温计各波长实测波形图,该实验中共使用4块样品形成组合靶. 图3表明,HDG 样品中的冲击波到达时刻和稀疏波追赶时刻定义清楚,平台幅度有明显的台阶变化,由此不难读出样品中的冲击波走时、高温计信号幅度和稀疏波追赶时间,代入(1),(7)和(8)式即得到实测光谱辐亮度、冲击波速度和拉氏声速值. 图4为一发实验的冲击温度拟合情况,图中括号内的数字为按照(3)式和(4)式计算的冲击温度  $T$  和发射率  $\varepsilon$  的不确定度. 可见在95%置信度下,本次实验冲击温度和发射率的相对测量不确定度均小于1%.

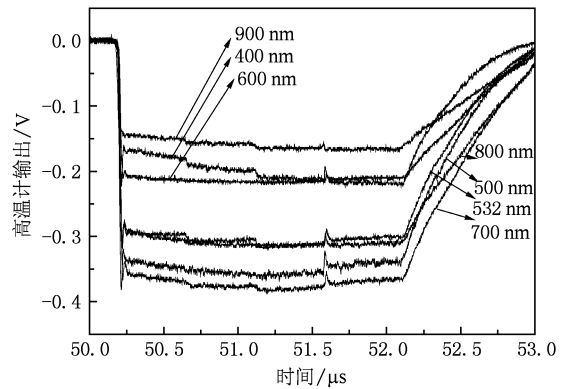


图3 典型高温计实测波形图

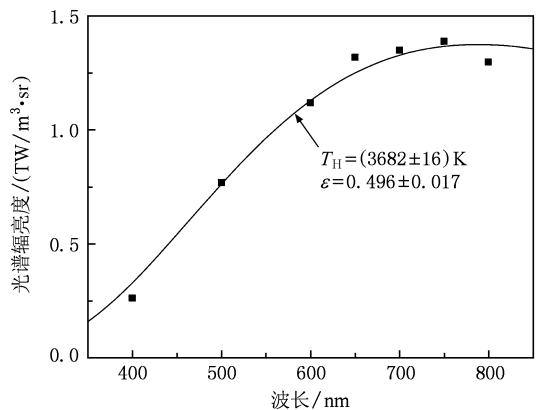


图4 冲击温度测量拟合结果

共取得16发有效实验数据,结果汇总列于表3和表4中.

表 3 雨贡纽参数测量结果

编号	飞片材料	$w/(km/s)$	$D/(km/s)$	$u_p/(km/s)$	$\rho(g/cm^3)$	$P_H/GPa$
HDG1	Cu	4.911	$6.811 \pm 0.028$	$3.147 \pm 0.022$	$8.954 \pm 0.034$	$103.3 \pm 1.8$
HDG2	Cu	6.377	$8.241 \pm 0.063$	$4.000 \pm 0.034$	$9.360 \pm 0.056$	$158.8 \pm 1.8$
HDG3	Cu	4.042	$6.222 \pm 0.020$	$2.604 \pm 0.043$	$8.285 \pm 0.021$	$78.1 \pm 2.8$
HDG4	Cu	5.046	$6.989 \pm 0.088$	$3.222 \pm 0.025$	$8.937 \pm 0.042$	$108.5 \pm 0.9$
HDG5	Cu	4.590	$6.641 \pm 0.026$	$2.942 \pm 0.023$	$8.648 \pm 0.055$	$94.1 \pm 0.8$
HDG6	Cu	5.628	$7.443 \pm 0.026$	$3.57 \pm 0.029$	$9.272 \pm 0.061$	$128.2 \pm 1.1$
HDG7	Cu	2.960	$5.176 \pm 0.020$	$2.089 \pm 0.015$	$8.077 \pm 0.047$	$52.1 \pm 0.4$
HDG8	Cu	4.390	$6.394 \pm 0.064$	$2.831 \pm 0.025$	$8.644 \pm 0.034$	$87.2 \pm 1.2$
HDG9	Cu	3.875	$5.883 \pm 0.053$	$2.527 \pm 0.019$	$8.444 \pm 0.052$	$71.6 \pm 0.5$
HDG10	93W	5.205	$7.897 \pm 0.025$	$3.796 \pm 0.017$	$9.702 \pm 0.033$	$144.4 \pm 0.5$
HDG11	93W	5.731	$8.390 \pm 0.024$	$4.152 \pm 0.021$	$9.536 \pm 0.041$	$167.8 \pm 1.2$
HDG12	Cu	5.134	$7.179 \pm 0.033$	$3.259 \pm 0.023$	$8.822 \pm 0.069$	$112.7 \pm 0.9$
HDG13	Cu	5.610	$7.586 \pm 0.043$	$3.544 \pm 0.023$	$9.041 \pm 0.036$	$129.5 \pm 0.9$

表 4 冲击温度及卸载声速测量结果

编号	$P_H/GPa$	$C/(km/s)$	$T/K$	$\varepsilon$
HDG1	$103.3 \pm 1.8$	—	$4492 \pm 20$	$0.79 \pm 0.02$
HDG2	$158.8 \pm 1.8$	$8.540 \pm 0.079$	$6375 \pm 100$	$0.74 \pm 0.08$
HDG3	$78.1 \pm 2.8$	$7.067 \pm 0.055$	$3665 \pm 20$	$0.41 \pm 0.01$
HDG4	$108.5 \pm 0.9$	$7.404 \pm 0.046$	$4741 \pm 35$	$0.69 \pm 0.04$
HDG5	$94.1 \pm 0.8$	$7.082 \pm 0.055$	$3786 \pm 80$	$1.17 \pm 0.07$
HDG6	$128.2 \pm 1.1$	$7.608 \pm 0.060$	$6073 \pm 60$	$0.81 \pm 0.02$
HDG7	$52.1 \pm 0.4$	$7.408 \pm 0.046$	$2158 \pm 180$	$1.04 \pm 0.08$
HDG8	$87.2 \pm 1.2$	$6.852 \pm 0.081$	$3769 \pm 250$	$1.22 \pm 0.10$
HDG9	$71.6 \pm 0.5$	—	$3023 \pm 50$	$0.77 \pm 0.03$
HDG10	$144.4 \pm 0.5$	—	$5700 \pm 80$	$0.99 \pm 0.08$
HDG11	$167.8 \pm 1.2$	—	$6307 \pm 30$	$0.71 \pm 0.02$
HDG12	$112.7 \pm 0.9$	—	$5030 \pm 10$	$0.94 \pm 0.01$
HDG13	$129.5 \pm 0.9$	—	$6145 \pm 60$	$0.4 \pm 0.03$
HDG14	$63.6 \pm 1.0$	$8.094 \pm 0.040$	$2639 \pm 50$	$0.75 \pm 0.04$
HDG15	$78.2 \pm 0.5$	$8.792 \pm 0.044$	$3682 \pm 20$	$0.50 \pm 0.01$
HDG16	$80.4 \pm 0.7$	$7.759 \pm 0.040$	$3515 \pm 20$	$0.69 \pm 0.02$

HDG1 和 HDG9-13 仅对雨贡纽态和冲击温度进行了测量;HDG14—16 为化爆加载未能测量到飞片速度,实验压力由实测冲击波速度值反推得到;有 3 发实验(HDG5, HDG7 和 HDG8)的发射率略大于 1,但由于在(2)式中,光谱幅亮度值对发射率依赖较小,而对温度值更敏感,因此不会对温度数据带来明显的影响<sup>[24]</sup>.由(8)式不难计算出声速测量不确定度,在 95%置信度下小于 1.2%.

图 5 所示为 HDG 卸载声速随压强的变化关系.

从图 5 可以看出,在低压段,卸载声速随压强增大而增大.在 78—87 GPa 之间,卸载声速出现急剧下降,表明有冲击相变发生,相变起始压力为 78 GPa.之后卸载声速随着冲击压力的增加又呈现缓慢的增加,并在 120 GPa 附近,再次出现不连续性变化.结合热力学计算不难判断出此处对应着纵波声速向体波声速的转变,表明 HDG 的冲击熔化起始压力为 120 GPa.根据文献[9],可按照(11)式,对 HDG 高压相的剪切强度进行计算

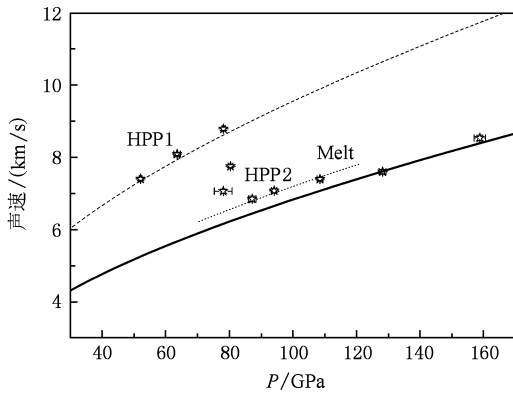


图5 HDG卸载声速随压强的变化关系.实线、短划线和虚线分别为计算的 HDG 体波声速、HPP1 的纵波声速和 HPP2 的纵波声速

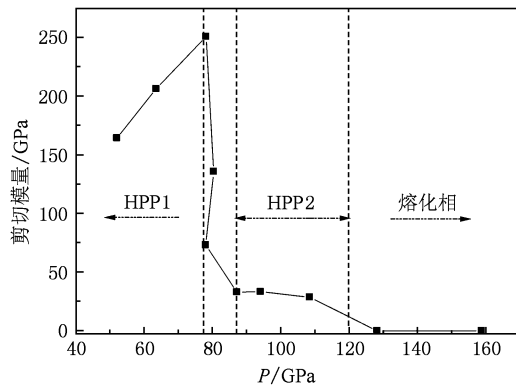


图6 HDG冲击加载下的剪切模量随压强的变化

$$G = 3\rho(C_1^2 - C_b^2)/4. \quad (11)$$

计算结果如图6所示.约78 GPa之后,剪切模量迅速下降,对应高压相1(HPP1)向高压相2(HPP2)的转变. HPP2 相的剪切模量非常小,抗剪能力很差,材料变得很软.120 GPa之后,剪切模量变为零,对应 HDG 的熔化.

实测冲击温度如图7所示.在约78 GPa之前,冲击温度随压强的增大而近似线性升高,在78—94 GPa之间,温度数据近似为一个平台(图7中短划线所示),表明 HDG 发生了冲击相变.120 GPa后实测温度数据上升变得平缓,与 Lindeman 熔化律计算曲线相符,表明 HDG 冲击熔化起始压力为120 GPa,熔化温度约为6000 K.依据冲击温度确定的相边界和依据卸载声速确定的相边界相同,进一步印证了声速测量的结果.图8所示为拟合所得的发射率随冲击压力的变化,值得注意的是在相变点附近,发射率都出现极小值,对应材料性质在相变点附近的

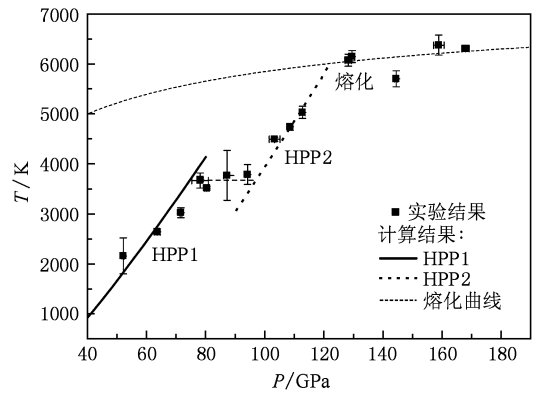


图7 HDG冲击温度随压强的变化

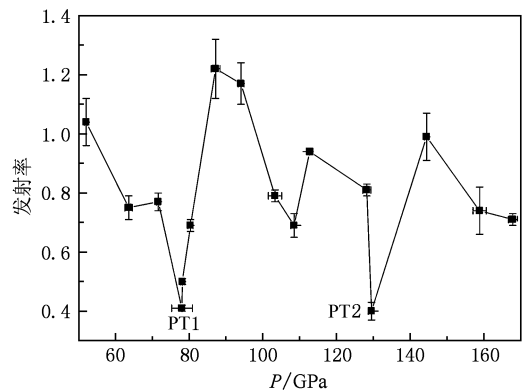


图8 发射率随压强的变化

突变,这还是首次在重玻璃中观察到这种现象.

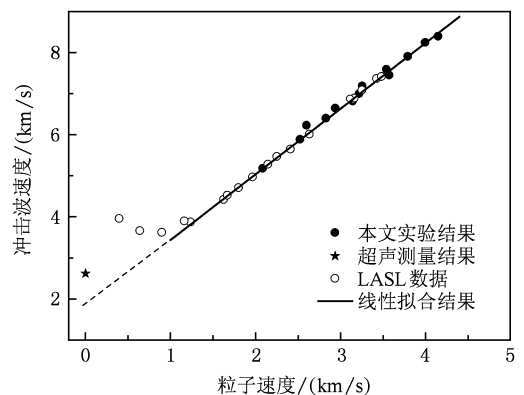


图9 冲击波速度-粒子速度关系

图9为实测 HDG 冲击波速度-粒子速度( $D-u$ )关系,我们的数据与 LASL 的数据符合得很好<sup>[25]</sup>.在约15 GPa之前,HDG的 $D-u$ 关系斜率为负值,表明在此之前为斜波加载,没有形成冲击波,这种现象在 $\text{SiO}_2$ 玻璃、硅硼酸盐玻璃等玻璃体系中都可以观察到<sup>[14]</sup>.23 GPa( $u_p = 1.238$ )之后, $D-u$ 关系近似

为线性(拟合可得  $U_s = (1.868 \pm 0.051) + (1.591 \pm 0.017)u_p$ ), 而实测卸载声速和冲击温度都在 78 GPa 和 120 GPa 处出现不连续变化, 表明这两处的相变为二级相变. 将高压数据点的拟合线延长至  $u_p = 0$  点(图 9 中虚线所示)的波速明显低于常态体波声速实测值(图中五角星), 表明在 23 GPa 处也发生了冲击相变<sup>[26]</sup>. 即在 0 到 160 GPa 之间, HDG 共发生了三次冲击相变, 其高压相变为多形型, 相变起始压力分别为 23, 78 和 120 GPa.

#### 4. 热力学计算及讨论

为了获得高压相的物态方程参数, 采取了如下的处理方式: 在计算中把两个相的格临爱森参数统一近似取为  $\rho\gamma = \text{常数}$ , 两个相的比热近似取为相同的值, 这种近似对于大多数固体材料都是成立的<sup>[27]</sup>. 根据文献[19], 可取  $C_V = 0.508 \text{ MJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ . 由 Grüneisen 物态方程可导出雨贡纽体波声速的计算公式为<sup>[27]</sup>

$$C_b^2 = V^2 \left( \frac{\gamma}{V} \right) \frac{P_H}{2} - V_H^2 \frac{dP_H}{dV} \left[ 1 - \frac{1}{2} \left( \frac{\gamma}{V} \right) (V_{00} - V) \right], \quad (12)$$

其中

$$\frac{dP_H}{dV} = -\rho_{00}^2 C_0^2 (\lambda\eta + 1) / (\lambda\eta - 1)^3, \quad (13)$$

上两式中  $P_H$  为冲击压强,  $\gamma$  为格临爱森系数,  $V_{00} = 1/\rho_{00}$ ,  $\lambda$  为雨贡纽参数,  $\eta = 1 - V/V_{00}$ .

用(12)式拟合实验结果, 可得  $\rho\gamma = 11.3$ . 拟合的结果如图 5 中实线所示, 图 5 中虚线所示为根据下式计算的 HPP1 和 HPP2 的纵波声速<sup>[9]</sup>.

$$C_1 = [(3 - 3\nu)/(1 + \nu)]^{1/2} C_b, \quad (14)$$

其中  $\nu$  为泊松比, 对于 HPP1 计算时所选取的泊松比为 0.211, 即为其常态泊松比, 根据实测声速结果, HPP2 的泊松比取为 0.46.

根据格临爱森物态方程, 冷压  $P_C$  与冲击压强  $P_H$  可通过下式联系在一起:

$$P_C = P_H - \rho\gamma C_V T_H. \quad (15)$$

$T_H$  已由实验测出, 则可计算出  $P_C$ , 再拟合 Birch-Murnaghan 方程<sup>[28]</sup>

$$P_C = \frac{3K_{0T}}{2} \left[ \left( \frac{V_0}{V_H} \right)^{7/3} - \left( \frac{V_0}{V_H} \right)^{5/3} \right] \times \left[ 1 + 3 \left( \frac{K'_{0T}}{4} - 1 \right) \left\{ \left( \frac{V_0}{V_H} \right)^{2/3} - 1 \right\} \right]. \quad (16)$$

可得到每个高压相的初始密度  $\rho_0$ 、等温体积模量  $K_{0T}$  及其压力偏导数  $K'_{0T}$  和常态格临爱森参数  $\gamma_0$ .

按照上述方法进行拟合确定的状态方程参数列于表 5 中, 拟合曲线如图 10 所示. 相较于常态 HDG, HPP1 和 HPP2 对应的常态密度分别增大了 16% 和 28%. 对比  $\text{SiO}_2$  玻璃 ( $\rho_0 = 2.204 \text{ g/cm}^3$ ) 在冲击波作用下由玻璃态转变为超石英态 ( $\rho_0 = 4.287 \text{ g/cm}^3$ )<sup>[29]</sup>, HDG 冲击相变的密度增量要小的多. 且相比于超石英 ( $K_0 = 305 \text{ GPa}$ ), HDG 的高压相要易于压缩.

表 5 根据冲击实验数据确定的 HDG 高压相状态方程参数

高压相	$\rho_0 / (\text{g/cm}^3)$	$K_{0T} / \text{GPa}$	$K'_{0T}$	$\gamma_0$
HPP1	$5.57 \pm 0.02$	$52.7 \pm 2.1$	$4.15 \pm 0.19$	$2.03 \pm 0.03$
HPP2	$6.17 \pm 0.01$	$104.8 \pm 2.7$	$4.02 \pm 0.13$	$1.83 \pm 0.03$

冲击温度可按文献[6]中的方法进行近似计算, 由于有相变发生, 计算时需扣除相变能, 对于高压相 1 和高压相 2, 计算时所取的相变能分别为 0.8 MJ/kg 和 1.7 MJ/kg, 计算结果如图 7 中实线所示.  $\rho\gamma = \text{常数}$  成立时, 林德曼熔化定律可写为如下形式<sup>[6]</sup>:

$$T_M = T_{M0} \left( \frac{V}{V_{M0}} \right)^{2/3} \cdot \exp \left[ 2 \frac{\gamma_0}{V_0} (V_{M0} - V) \right]. \quad (17)$$

其中  $T_M$  为熔化温度,  $T_{M0}$  和  $V_{M0}$  分别为固体常压下的熔化温度和比容. 根据文献[30]和[31], 可取  $T_{M0}$

$= 1050 \text{ K}$ , 但缺乏  $V_{M0}$  的值, 计算中取  $V_{M0} = 0.205 \text{ cm}^3/\text{g}$  (对应  $\rho_{M0} = 4.878 \text{ g/cm}^3$ , 大于 HDG 的常态密度, 但小于 HPP1 的常态密度). 计算的林德曼熔化曲线如图 7 中短划线所示, 与实验结果符合较好.

非透明材料的冲击温度测量尚属悬而未决的难题<sup>[32]</sup>. 而 HDG 在常态下是透明的, 经过一定强度的冲击波作用后会转变为黑体, 其冲击发光即为其热辐射发光, 因此采用辐射法进行测量可获得较为可靠的冲击温度数据, 而近年来的研究<sup>[9]</sup>表明用反

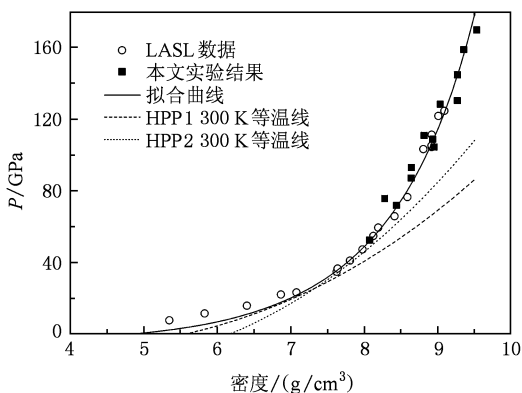


图 10 HDG 冲击压力—密度关系图

碰法测得的高压声速数据具有较高的精度,故而我们拟合所得的物态方程参数是比较可靠的.实验结果也表明,利用标准材料,采取反碰光分析技术对 HDG 这类常态透明而波后不透明材料的卸载声速进行测量,能有效提高实验测量精度,且能够同时对雨贡组态和冲击温度进行测量.

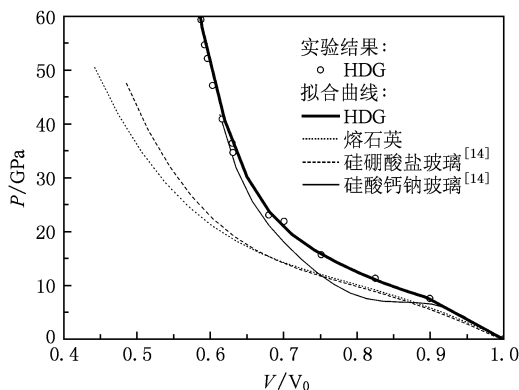


图 11 各种玻璃压力随比容的变化关系

根据无序网络模型,各种玻璃在结构上都具有类似性.在图 11 中,将 HDG 的雨贡组态线与另外三种玻璃的雨贡组态线进行了比较.在弹性区,上述四种玻璃的  $P-V/V_0$  曲线非常接近,之后则开始出现明显区别.在高压区,雨贡组态线斜率都明显增大,表明有相变发生,且都具有较宽的混合相区.对于  $\text{SiO}_2$  玻璃,这种转变主要是  $\text{SiO}_2$  玻璃向超石英晶体结构的转变,相变在雨贡组弹性极限 (HEL) 和 35 GPa (相变完成) 之间连续进行<sup>[14]</sup>.在低压区,硅原子配位数为 4,每个硅原子与 4 个氧原子结合形成四面体结构.压力升高时,配位数由 4 向 6 转变,每个硅原子与 6 个氧原子结合形成八面体结构<sup>[29,33]</sup>.由于结构上的类似性,我们推测 HDG 具有类似于  $\text{SiO}_2$  玻璃

的转变,也会发生晶化和配位数的增加,并且这一转变是连续进行.

目前已知的各类硅酸铅晶体中, $\text{SiO}_2$  化学计量比最高的是  $\text{Pb}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$  ( $\text{SiO}_2:\text{PbO} = 1.6:1$ )<sup>[30,31]</sup>.对于密度为  $4.817 \text{ g/cm}^3$  的重玻璃,经过计算可得其中  $\text{SiO}_2$  和  $\text{PbO}$  的摩尔比约为  $1.67:1$ ,大于  $1.6:1$ .推测在冲击波作用下 HDG 会转变为某种硅酸铅晶体,而多余的  $\text{SiO}_2$  则会转变为超石英晶体.在冲击波作用下, $\text{SiO}_2$  玻璃先转变为超石英晶体,然后在 76 GPa 附近熔化<sup>[34]</sup>.因此,我们从实验结果中观察到的 HDG 的冲击温度和卸载声速在 78 GPa 附近的不连续变化,可能对应着 HPP1 中超石英晶体的熔化.78 GPa 之后,卸载声速迅速下降,HPP2 的纵波声速与计算的体波声速相当接近,由声速数据得出的泊松比很接近液态泊松比 (0.5),剪切强度几乎完全丧失,也是对前面推测结果的支持.而 120 GPa 附近冲击温度和卸载声速的间断则是由硅酸铅晶体的熔化引起.

对 HDG 的卸载声速进行测量后,原则上可以利用 HDG 作为标准窗口材料,采取反向加载光分析技术,对其他材料的声速进行精确测量.但 HDG 具有复杂的高压相变行为,在混合相区,波系作用复杂且声速变化较大,会对测量结果产生较大的影响.在约 120 GPa 进入熔化区之后,HDG 遵从体波传播律,此时作为标准窗口材料对其它材料声速进行测量是合适的.

## 5. 结 论

在二级轻气炮上对密度为  $4.817 \text{ g/cm}^3$  的重玻璃样品进行了反向冲击加载,实验压力为 52—160 GPa,测量了雨贡组态线、冲击波后温度及高压声速,结合热力学计算及与  $\text{SiO}_2$  玻璃的对比分析,得出如下结论:

1. 在 0 到 160 GPa 之间,HDG 共发生三次冲击相变,相变起始压力分别为 23, 78 和 120 GPa,78 和 120 GPa 处的相变为二级相变,且 120 GPa 处的相变对应 HDG 的熔化,熔化温度约为 6000 K;

2. 由实测冲击温度数据和高压声速数据,初步确定了 HDG 的多相物态方程理论模型参数,给出了 HPP1 和 HPP2 的零压密度、格临爱森系数、体积模量以及相变能等参数值.结果表明,HPP2 要软于 HPP1,HPP1 和 HPP2 的零压密度相对于起始材料

分别增大了 16% 和 28% ,且后者比前者更难压;

3. 与  $\text{SiO}_2$  玻璃对比分析后推测 HPP1 是某种硅酸铅晶体和超石英晶体的混合物,而 HPP2 由硅酸铅晶体和熔融的  $\text{SiO}_2$  构成. 78 GPa 处卸载声速和冲击温度的间断是由超石英晶体的熔化引起,120

GPa 处卸载声速和冲击温度的间断则是由硅酸铅晶体的熔化引起;

4. 当加载压力大于 120 GPa 时,可利用 HDG 作为标准窗口材料,对其他材料声速进行高精度测量.

- [1] Yu Y Y, Tan H, Hu J B, Dai C D 2008 *Chin. Phys. B* **17** 264
- [2] Peng J X, Jing F Q, Wang L L, Li D H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2194 (in Chinese) [彭建祥、经福谦、王礼立、李大红 2005 物理学报 **54** 2194]
- [3] Wang Y G, Chen D P, He H L, Wang L L, Jing F Q 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4202 (in Chinese) [王永刚、陈登平、贺宏亮、王礼立、经福谦 2006 物理学报 **55** 4202]
- [4] Yu Y Y, Tan H, Hu J B, Dai C D, Chen D N, Wang H R 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 2352 (in Chinese) [俞宇颖、谭 华、胡建波、戴诚达、陈大年、王焕然 2008 物理学报 **57** 2352]
- [5] Hu J B, Yu Y Y, Dai C D, Tan H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5750 (in Chinese) [胡建波、俞宇颖、戴诚达、谭 华 2005 物理学报 **54** 5750]
- [6] Tan H 2006 *Introduction to Experimental Shock-Wave Physics* (Beijing: National Defense Industry Press) p148 (in Chinese) [谭 华 2006 实验冲击波物理导引(北京:国防工业出版社)第 148 页]
- [7] Hu J B, Zhou X M, Tan H 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 2347 (in Chinese) [胡建波、周显明、谭 华 2008 物理学报 **57** 2347]
- [8] Duffy T S, Ahrens T J 1995 *J. Geophys. Res.* **100** 529
- [9] Hu J B, Zhou X M, Dai C D, Tan H, Li J B 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 083520
- [10] Santamara P D, Ross M, Errandonea D, Mukherjee G D, Mezouar M, Boehler R 2009 *J. Chem. Phys.* **130** 124509
- [11] Liu Z L, Cai L C, Chen X R, Jing F Q 2008 *Phys. Rev. B* **77** 024103
- [12] Hixson R S, Boness D A, Shaner J W, Moriarty J A 1989 *Phys. Rev. Lett.* **62** 637
- [13] McQueen R G, Hopson J W, Fritz J N 1982 *Rev. Sci. Instrum.* **53** 1982 245
- [14] Alexander C S, Chhabildas L C, Reinhart W D, Templeton D W 2008 *Int. J. Impact Eng.* **35** 1376
- [15] McQueen R G, Fritz J N, Morris C E 1984 *Shock Wave in Condensed Matter* (1983) (Amsterdam: Elsevier Science) p95
- [16] Brown J M, Shaner J W 1984 *Shock Wave in Condensed Matter* (1983) (Amsterdam: Elsevier Science) p91
- [17] Millett J C F, Bourne N K, Rosenberg Z 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 8457
- [18] Bourne N K, Millett J C F 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 5368
- [19] Mattsson A E 2004 *Shock Compression of Condensed Matter* (2003) (America institute of physics) 743
- [20] Carter W J 1973 *High Temp. -High Press.* **5** 316
- [21] Hayes D, Hixson R S, McQueen R G 2000 *Shock Compression of Condensed Matter* (1999) (America institute of physics) 483
- [22] Meyers M A 1994 *Dynamic behavior of materials* (New York: Wiley-interscience) p101
- [23] McQueen R G, March S P, Taylor J W, Fritz J N, Carter W J 1970 *High Velocity Impact Phenomena* (New York: Academic) p312
- [24] Boslough M B, Ahrens T J 1989 *Rev. Sci. Instrum.* **60** 3711
- [25] Marsh S P 1980 *LASL Shock Hugoniot Data* (Berkeley: University of California Press) p392
- [26] Li J, Zhou X M, Li J B, Li S N, Zhu W J, Wang X, Jing F Q 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 6557 (in Chinese) [李 俊、周显明、李加波、李赛男、祝文军、王 翔、经福谦 2007 物理学报 **56** 6557]
- [27] Jing F Q 1999 *Introduction to Experimental Equation of State* (Beijing: Science Press) P213, 384 (in Chinese) [经福谦 1999 实验物态方程导引(北京:科学出版社)] 第 213—384 页
- [28] Heinz D L, Jeanloz R 1984 *Phys. Rev. B* **30** 6045
- [29] Akins J A, Ahrens T J 2002 *J. Geophys. Lett.* **29** 101394
- [30] Smart R M, Glasser F P 1974 *J. Am. Ceram. Soc.* **57** 378
- [31] Furukawa Toshiharu, Brawer S A, White W B 1979 *J. Am. Ceram. Soc.* **62** 351
- [32] Nellis W J, Yoo C S 1983 *J. Geophys. Res.* **95** 21749
- [33] Prakapenka V P, Shen Guoyin, Dubrovinsky L S, Rivers M L, Sutton S R 2004 *J. Phys. Chem. Solids* **65** 1537
- [34] Lyzenga G A, Ahrens T J 1983 *J. Geophys. Res.* **88** 2431



# Shock induced polymorphism phase transitions in high density glass \*

Liu Xun<sup>1)</sup> Zhou Xian-Ming<sup>1)2)†</sup> Li Jun<sup>2)</sup> Li Jia-Bo<sup>2)</sup> Cao Xiu-Xia<sup>1)</sup>

1) (*College of Physical and Technology, Sichuan University, Chengdu 610065, China*)

2) (*Laboratory for Shockwave and Detonation Physics, Institute of Fluid Physics, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China*)

(Received 23 November 2009; revised manuscript received 30 December 2009)

## Abstract

Plate impact experiments are conducted on high density glass (HDG) with an initial density of  $\sim 4.817 \text{ g/cm}^3$  (Brand ZF6) at a two-stage light gas gun facility. A copper flyer plate is used as a standard sample. Experimental shock pressure is between 52.1 GPa and 167.8 GPa. A multi-wavelength pyrometer and optical analyzer technique are used to determine the Hugoniot curve, sound velocity and shock temperature of HDG. The experiment results reveal that polymorphism phase transitions occur in HDG under compression, and the onset pressures are  $\sim 23$ ,  $\sim 78$  and  $\sim 120$  GPa, respectively. The measured sound velocity first increases and arrives at about 78 GPa, then decreases rapidly, and increases again with pressure increasing. Beyond  $\sim 120$  GPa, the longitudinal sound velocity turns in to bulk sound velocity, indicating the melting of HDG. Measured shock temperatures also show discontinuities at  $\sim 78$  and  $\sim 120$  GPa, after which its increase rate becomes small and consistent with the calculated Lindemann melting line, confirming the above HDG phase transformation behaviors. Our Hugoniot data are consistent well with LASL shock Hugoniot data of HDG, which shows discontinuity only at about 23 GPa, indicating that the phase transitions at 78 and 120 GPa are not first-order ones. Our shock data and the gained knowledge of dynamic response behavior of HDG are valuable for improving the accuracies in sound velocity measurements for metals and non-metals at pressures over a megabar range.

**Keywords:** high density glass, shock temperature, sound velocity, shock-induced phase transition

**PACC:** 6140D, 6250, 6430

\* Project supported by the Foundation of Science and Technology Fund of China Academy of Engineering Physics (Grant No. 2008B0101001).

† Corresponding author. E-mail: .xianming\_zhou@caep.ac.cn