

# 冲击加载条件下融石英对水的凝固相变的诱导效应\*

李永宏 刘福生<sup>†</sup> 程小理 张明建 薛学东

(西南交通大学高温高压物理研究所, 成都 610031)

(2010年12月25日收到; 2011年7月4日收到修改稿)

利用轻气炮冲击加载手段和透光性在线测试技术研究了融石英对水的再冲击结冰相变过程的影响. 实验结果表明, 当再冲击压力为 1.28 GPa 时, 与融石英直接接触的水会发生凝固相变, 而与融石英不接触的水在约 2  $\mu\text{s}$  观测期间仍然保持液相, 证实融石英对水的冲击凝固相变过程产生了明显的诱导作用. 同时还给出了相变动力学的解释.

**关键词:** 冲击, 水, 相变

**PACS:** 62.50.Ef, 64.70.dg

## 1. 引言

水是自然界最为常见的液体物质, 它具有许多奇异的物理性质<sup>[1]</sup>, 因此总是受到学术界的关注<sup>[2]</sup>. 虽然水结冰是自然界普遍发生的一种相变现象, 但是这一液-固相的转变远不是那么简单<sup>[3]</sup>. 在冷却<sup>[4]</sup>或压致的条件下<sup>[5]</sup>水结冰的过程是一个典型的慢过程, 而分子动力学模拟却发现水结冰可以在几百纳秒内完成<sup>[3]</sup>, 在静电场的作用下甚至可以快到 200 ps<sup>[6]</sup>. 冲击波能够在  $10^{-10}$ — $10^{-7}$  s 时间内同时改变样品内的压力和温度条件, 如果在  $10^{-10}$ — $10^{-7}$  s 的时间内水的结冰发生成为可能, 那么冲击波加载就是一种首选的相变研究方法.

早在 1957 年 Walsh 等<sup>[7]</sup>就在冲击加载条件下研究水的结冰问题, 他们采用光反射的方法研究了水的液-固相变, 但没有得到水结冰的直接证据. 最近几年磁压缩<sup>[8-11]</sup>和多次冲击加载技术<sup>[12,13]</sup>被用来研究冲击相变问题. Bastea 等<sup>[8]</sup>使用磁压缩加载方式并结合任意反射面速度干涉系统 (VISAR), 试图研究水在冲击加载条件下发生结晶相变的动力学特征. 但 VISAR 只能间接地判断相变是否发生, 而未能获得相变过程中有关微观结构变化的更多

信息. Dolan 等<sup>[12,13]</sup>采用多次冲击加载方法并借助透射光强度的变化来判断水是否发生结晶相变, 以热力学计算压力值 2 GPa 作为结冰开始的条件来研究水的液-固相变弛豫时间及其随冲击压力的变化特征. 文献<sup>[12,13]</sup>发现结冰只发生于使用硅玻璃窗口的条件下, 但没有做定性的实验研究与分析. 然而, 在融石英的影响下, 水的冲击结冰条件将发生怎样的变化目前还不清楚, 缺乏相关的实验研究.

本文在一级轻气炮上, 采用多次冲击加载方式结合光透射测试技术观测融石英对水的冲击结晶固化的影响. 在实验过程中, 水与融石英采用直接接触和间接接触两种方案.

## 2. 实验原理与方法

图 1 为实验装置示意图. 弹丸由直径为 57 mm 的一级轻气炮发射, 速度由电磁感应技术测量. 飞片、基板、窗口都使用透明的融石英, 尺寸分别为  $\phi 30 \times 12$  mm,  $\phi 40 \times 2.5$  mm,  $\phi 30 \times 10$  mm. 融石英的密度为 2.214 g/cm<sup>3</sup>, 纵波声速为 5.95 km/s. 冲击波产生于飞片与基板的碰撞界面, 然后向内部传播到样品并对其冲击压缩. 由于样品与融石英的阻抗不同, 冲击波在样品内部将来回反射对样品进行多次

\* 国家自然科学基金 (批准号: 10874141) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: fusheng\_l@sohu.com

冲击加载. 加载样品的压力由速度测量值结合阻抗匹配法<sup>[14]</sup>确定. 将一单色脉冲光源置于弹丸内部, 用于直接观测透明样品在加载过程中的透光特性. 光源置于弹丸内部并与中心轴重合, 以保证入射光垂直入射进入样品. 飞片与基板碰撞前, 触发探针激发光源使其工作, 输出的光束经飞片、基板、样品、窗口后由光纤收集并传输到光电倍增管中. 光电倍增管将光信号转化为电信号, 采用数字示波器对其记录. 弹丸中安置的光源是 0.5 mW 的小型半导体脉冲激光器, 其工作电压为 4.5 V、波长为  $(650 \pm 10)$  nm. 为确保样品在足够长的时间内处于单轴压缩状态, 调节光源焦距使输出的光束直径  $d \leq 2$  mm.

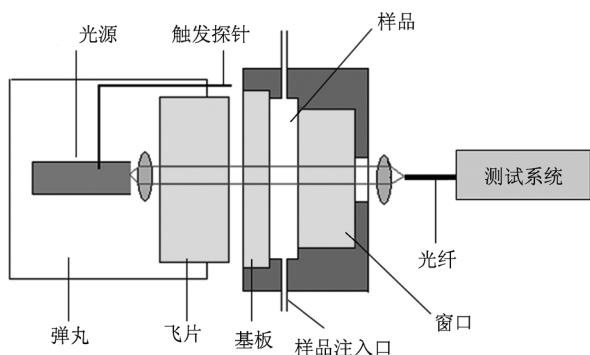


图1 实验装置结构示意图

透射率  $\tau$  被定义为实验条件下的光强  $I_{\text{exp}}$  与静环境下光强  $I_0$  之比, 即

$$\tau = \frac{I_{\text{exp}}}{I_0}.$$

在冲击过程中如果水没有发生结构变化仍处于液态, 那么水的透光性不会发生明显的变化, 则  $\tau \approx 1$ . 如果水在多次冲击过程中局部结晶使样品变为非均

匀的状态, 透明性变差 (如图 2), 那么当入射光经过这些非均匀区时, 由于折射率的改变使入射光的一部分被散射<sup>[15]</sup>, 则经过样品后的光强度将会减弱, 此时有<sup>[16]</sup>  $I_0 > I_{\text{exp}}, \tau < 1$ .

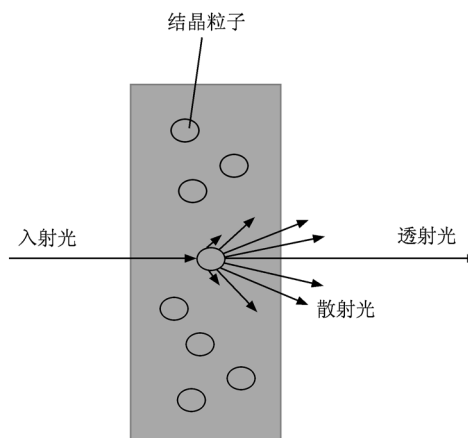


图2 样品发生结构变化后的非均匀状态模型

### 3. 实验结果及讨论

实验序号为 081224, 100419, 101024 的加载条件及样品初始参数列于表 1, 表中  $v$  为飞片速度,  $h$  为样品厚度,  $T_0$  为样品的初始温度. 多次冲击过程中水的压力、温度以及所需时间的热力学计算结果列于表 2.

表1 实验加载条件及样品初始参数

实验序号	$v/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$h/\text{mm}$	$T_0/\text{K}$
081224	247	0.516	285
100419	498	0.765	289
101024	540	0.673	285

表2 多次冲击过程中水中的压力  $P$ 、温度  $T$ 、时间  $t$  的计算结果

实验序号	081224			100419			100326		
	$P/\text{GPa}$	$T/\text{K}$	$t/\text{ns}$	$P/\text{GPa}$	$T/\text{K}$	$t/\text{ns}$	$P/\text{GPa}$	$T/\text{K}$	$t/\text{ns}$
一次冲击	0.42	308	261	0.98	329	333	1.10	337	275
二次冲击	0.80	324	194	1.95	362	207	2.33	362	146
三次冲击	1.10	334	165	2.58	377	167	3.03	371	110
四次冲击	1.28	340	150	2.91	385	153	3.32	374	99

样品经四次冲击以后内部的压力与温度都趋于稳定, 因此, 在表 2 中只给出前四次的热力学状态计算值. 在进行多次冲击阻抗匹配过程中, 需要知

道融石英和水的多次冲击 Hugoniot 压强  $P_H^i(V)$ , 其中上标  $i$  表示第  $i$  次冲击. 在已知其一次冲击 Hugoniot 参数值以及 Grüneisen 参数  $\gamma(V)$  和比定容

热容  $c_V(V)$  的条件下,所需各次冲击 Hugoniot 压强  $P_H^i(V)$  都可由 Grüneisen 方程和 Hugoniot 关系导出. 这些方程的解析式比较复杂,本文利用文献[17]的计算程序进行数值求解. 水的 Hugoniot 关系由文献[18,19]报道的实验数据经多项式拟合后所得,

$$D = 1.44 + 2.16u - 0.19u^2. \quad (1)$$

在获得各次冲击 Hugoniot 压强  $P_H^i(V)$  后,各次冲击的温度  $T_H^i(V)$  [20] 可由下式计算:

$$\frac{dT_H^i}{dV} + \frac{\gamma}{V} T_H^i = \frac{1}{2C_V} \left[ P_H^i + (V_{i-1} - V) \frac{dP_H^i}{dV} \right]. \quad (2)$$

方程(2)中  $V_{i-1} = \frac{1}{\rho_{i-1}}$  为第  $i-1$  次冲击过程中样品水的比体积,  $\rho_{i-1}$  为第  $i-1$  次冲击过程中样品水的密度. 在本文冲击压缩范围内,忽略了样品水的比定容热容  $c_V$  的变化,将其视作常数 ( $c_V = 4.18 \text{ J/gK}$ ). 水的 Grüneisen 参数  $\gamma(V)$  由文献[21]所给的曲线经多项式拟合后所得,

$$\gamma(V) = 0.52 + 0.0589\eta + 36.949\eta^2. \quad (3)$$

这里

$$\eta = \frac{\rho}{\rho_0} - 1,$$

其中  $\rho_0 = 0.998 \text{ g/cm}^3$  为常态水的密度值.

图3所示为实验081224,100419的透射率  $\tau$  随时间  $t$  变化的特征曲线,时间零点为冲击波阵面经融石英基板后进入样品水的时刻. 从实验081224的曲线可以看出,冲击波刚进入样品后,样品保持了良好的透明性. 在  $t \approx 630 \text{ ns}$  时,透射率开始下降. 即水受到第四次冲击(1.28 GPa, 340 K)压缩时,水开始局部结晶固化,样品的非均匀性导致了入射光的强度减弱. 随结冰体积的增加透射率逐渐下降,最终透射率下降了约30%. 实验100419的曲线显示,水在一次冲击(0.98 GPa, 329 K)过程中没有发生结构变化,当水受到第二次冲击(1.95 GPa, 362 K)时,结冰开始发生. 从透射率的变化斜率看,结晶速率明显快于实验081224,最终使透射率下降了约76%. 实验081224,100419的透射率随时间变化特征表明:在多次冲击压缩过程中,当压力达到1.28 GPa时,水开始结晶固化;在冲击波加载条件下水的液-固相转变极为迅速,在本文实验条件下没有观测到明显的相变弛豫过程;水受到的冲击压力越高,固化的速率越快、结冰的体积分数也就越大.

实验081224,100419的透射率随时间变化特征表明,在多次冲击过程中当水在  $P_1 = 1.28 \text{ GPa}$ ,  $T_1 = 340 \text{ K}$  和  $P_2 = 1.95 \text{ GPa}$ ,  $T_2 = 362 \text{ K}$  两个状态下都

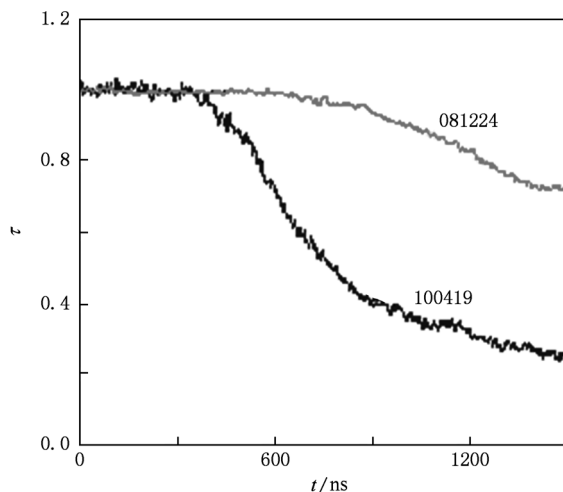


图3 实验081224,100419的透射率  $\tau$  随时间  $t$  的变化

开始结冰. 然而样品发生相变的这两个状态处于相图[22]中的液相区,按照相变动力学的观点,结晶是不可能发生的[23],可是实验中却观测到了水的液-固现象. 这表明水的结冰受到了外界的影响,使得相变更容易发生.

为了证实水的结晶过程是否受到了融石英的作用影响,我们将与水接触的融石英界面(基板、窗口与水接触的界面)屏蔽. 采用的屏蔽方法是将约  $20 \mu\text{m}$  厚的透明有机玻璃薄膜紧贴于融石英表面,使得融石英与样品水不直接接触. 屏蔽后所获得的透射率  $\tau$  随时间  $t$  的变化特征如图4所示,时间零点为冲击波阵面经融石英基板进入样品水的时刻. 从图4可以看出,在冲击压缩过程中水一直保持着良好的透明性,结冰固化的现象在  $2 \mu\text{s}$  内都没有发生. 这表明融石英对水结冰的发生具有诱导促进

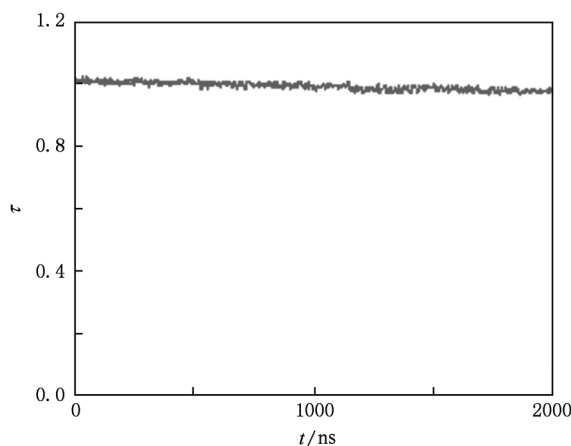


图4 实验100326的透射率  $\tau$  随时间  $t$  的变化

作用.

与水接触的融石英界面呈电负性<sup>[24,25]</sup>. 由于水为极性分子,在静电场的作用下会使界面处的水分子层的偶极子转向<sup>[3,24]</sup>. 带正电的氢离子朝向带负电的融石英表面,并与玻璃中的氧原子形成氢键<sup>[26]</sup>. 氢键在水结成冰时起主要作用,它把水分子连结起来形成有规则的空间结构. 因此,在常压下处于石英表面的水分子层呈排列有序的冰状 (icelike) 结构<sup>[25]</sup>. 相对有序的水分子再发生固化时所需的相变驱动力就会明显下降,比如水在电场作用下结冰的温度会升高而且固化速率明显加快<sup>[3]</sup>,甚至可以在皮秒时间内完成<sup>[6]</sup>. 所以,本文在 1.28 和 1.94 GPa 的多次冲击条件下观测到水结冰固化

现象是不难理解的.

#### 4. 结 论

在一级轻气炮上,采用多次冲击加载手段并结合光透射测试技术观测了融石英对水结晶相变的影响. 融石英与水接触的界面采用直接接触和间接接触两种方案,对水的三发透光性实验结果进行了分析. 结果表明:当水与融石英直接接触时,水被再冲击到 1.28 GPa 就开始迅速结晶固化;当水与融石英非直接接触时,在 2  $\mu$ s 时间内结冰都没有发生. 这表明结冰最初产生于融石英表面,融石英对水的液-固相变发生具有诱导促进作用.

- [1] Mishima O, Stanley H 1998 *Nature* **396** 329
- [2] Soper A 2002 *Science* **297** 1288
- [3] Ehre D, Lavert E, Lahav M, Lubomirsky I 2010 *Science* **327** 672
- [4] Mishima O, Saito S, Ohmine I 2002 *Nature* **416** 405
- [5] Bridgman P W 1937 *J. Chem. Phys.* **5** 964
- [6] Svishchev I M, Kusalik P G 1994 *Phys. Rev. Lett.* **73** 975
- [7] Walsh J M, Rice M H 1957 *J. Chem. Phys.* **26** 815
- [8] Bastea M, Bastea S, Reaugh J E, Reisman D B 2006 *Phys. Rev. B* **95** 241911
- [9] Smith R F, Eggert J H, Saculla M D 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 065701
- [10] Bastea M, Bastea S, Becker R 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 241911
- [11] Dolan D H, Knudson D H, Hall C A, Deeney C 2007 *Nat. Phys.* **3** 339
- [12] Dolan D H, Gupta Y M 2003 *Chem. Phys. Lett.* **374** 608
- [13] Dolan D H, Gupta Y M 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 9050
- [14] Jing F Q, Chen J X 2006 *Dynamic High-Pressure Generation Principle and Related Technologies* (Beijing: National Defense Industry Press) p34 (in Chinese) [经福谦、陈俊祥 2006 动高压技术与原理 (北京:国防工业出版社) 第 34 页]
- [15] Espinosa H D, Xu Y P 1997 *J. Am. Ceram. Soc.* **80** 2061
- [16] Li Y H, Liu F S, Cheng X L, Ma H Y, Ma X J, Sun Y Y, Zhang M J, Xue X D 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 2104 (in Chinese) [李永宏、刘福生、程小理、马海云、马小娟、孙燕云、张明建、薛学东 2010 物理学报 **59** 2104]
- [17] Zhang M J, Liu F S, Tian C L, Sun Y Y 2006 *Chin. Phys. Lett.* **23** 2190
- [18] Rice M H 1957 *J. Chem. Phys.* **26** 824
- [19] Nagayama K, Mori Y, Shimada K 2002 *J. Chem. Phys.* **91** 476
- [20] Jing F Q 1999 *Introduction to Experimental Equation of State* (Beijing: Science Press) p355 (in Chinese) [经福谦 1999 实验物态方程导引 (北京:科学出版社) 第 355 页]
- [21] Mitchell A C, Nellis W J 1982 *J. Chem. Phys.* **76** 6273
- [22] Merrill L 1982 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **11** 1005
- [23] Tang Z P 2008 *Shock Induced Phase Transition* (Beijing: Science Press) p290 (in Chinese) [唐志平 2008 冲击相变 (北京:科学出版社) 第 290 页]
- [24] Du Q, Freysz E, Shen Y R 1994 *Phys. Rev. Lett.* **72** 238
- [25] Ostroverkhov V, Waychunas G A, Shen Y R 2004 *Phys. Rev. Lett.* **94** 046102
- [26] Ostroverkhov V, Waychunas G A, Shen Y R 2004 *Chem. Phys. Lett.* **374** 608

# Crystallization of water induced by fused quartz under shock compression\*

Li Yong-Hong Liu Fu-Sheng<sup>†</sup> Cheng Xiao-Li Zhang Ming-Jian Xue Xue-Dong

(*Institute of High Temperature and High Pressure Physics, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China*)

(Received 25 December 2010; revised manuscript received 4 July 2011)

## Abstract

In this paper, we study the crystallization of water due to fused quartz effect under shock compression by a gas gun and light transmission tests. The experimental results indicate that at 1.28 GPa water rapid crystallizes when the water has come into direct contact with the quartz glass. On the contrary, freezing cannot occur within 2  $\mu\text{s}$ , demonstrating that the observed phenomenon of the liquid-solid phase transition of water can be promoted by the fused quartz. The dynamics of the phase transition is also discussed in this paper.

**Keywords:** shock, water, phase transition

**PACS:** 62.50.Ef, 64.70.dg

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10874141).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: fusheng\_l@sohu.com