

冲击加载过程中苯的液—固相转变<sup>\*</sup>程小理 刘福生<sup>†</sup> 李永宏 彭小娟 张明建

(西南交通大学高压科学与技术实验室,成都 610031)

(2010年8月19日收到;2010年12月20日收到修改稿)

利用一级轻气炮加载技术和最近发展的一种透光性测量技术,在线观测到液态苯在多次冲击压缩过程中透光性随时间变化特征.分析表明,导致透光性下降的原因是局部发生液—固相变而引起的光散射效应,且散射特征反映了相变过程的时间弛豫和空间积累特性.结果澄清了苯在冲击条件下液—固相变是否发生的争论,对冲击相变动力学研究提供了重要实验依据.

**关键词:** 苯, 多次冲击压缩, 液—固相变, 透光性

**PACS:** 03.75.Kk, 64.90.+b, 78.30.cb, 78.20.Ek

## 1. 引言

相变速率是相变动力学研究的重要问题<sup>[1-3]</sup>.苯分子具有独特的扁平环状结构以及较大的分子尺度特征,因此一直以来备受学者们关注<sup>[4-10]</sup>.但苯在高压下相变过程的快慢问题以及冲击压缩过程中液—固相变发生与否问题,人们还未形成共识<sup>[11-14]</sup>.

自从1914年 Bridgman<sup>[15]</sup>在静高压下研究苯的高压相变以来,苯的高压相图<sup>[16-19]</sup>已得到学者们比较深入研究.在常温下,苯从液态转变到多晶固相 I 的压力为 0.07 GPa<sup>[15,20,21]</sup>. Ciabini<sup>[22]</sup>, Thierry<sup>[11]</sup>, Adams<sup>[6]</sup>等人都在静态压缩下观测到了苯的相变过程,他们的结论是苯的相变过程迟缓.

鉴于静高压加载技术存在样品尺度小、加载速率低和压力分布不均等方面的局限性,我们认为它在研究相变速率问题方面没有优势.相反,冲击动高压加载技术具有样品尺寸大、加载时间快、压力分布均匀等优点,它可以使样品材料在纳秒时间内均匀地达到所要求的极端条件,所以它应成为研究相变动力学问题的首选方法<sup>[23]</sup>.然而,必须首先建立起一种在线观测冲击相变过程的技术.

众所周知,液体和固体对光的折射率有所不

同,如果液体样品局部发生液—固相变,必然会形成光学非均匀介质,并引起透光性发生变化.早在几十年前, Walsh 等<sup>[12]</sup>在爆轰加载下,采用光反射原理,对苯的透光性做了研究,他们在冲击过程中没有发现苯发生液—固相变.后来, Matsuda 人等<sup>[13]</sup>采用激光加载的方法,借助共振拉曼光谱检测技术,观测到了苯的液—固相变.他们发现在 4.2 GPa 压力下苯由液相转变为固相所需时间在 25 ns 内.然而,最近 Root 等<sup>[14]</sup>结合光透射和拉曼光谱技术,在 0.6—13 GPa 范围内都没有找到液态苯的液固相变证据.他们分析指出 Matsuda 等人<sup>[13]</sup>的测量结果,可能由于边侧稀疏波提前到达探测区域,导致压力分布的不均匀会对实验结果带来误差.由此可见,在冲击过程中苯的液—固相变到底发生与否以及发生的快慢如何,还有待进一步澄清.

我们认为,冲击波作用下的透光性测量技术,对光路的准直性和光源灵敏度要求较高.然而,文献<sup>[12,14]</sup>中的光路设计过于复杂,探测的灵敏度也有待提高.因此,对于他们观测得到的实验结果也有待考究.本文着力通过改进实验装配,借助一级轻气炮加载技术和光透射测量方法<sup>[24]</sup>,适时在线观测了多次冲击压缩下液态苯的透光性变化特征.通过样品的透射光强度的变化特征研究冲击压缩下苯的相变动力学问题.

<sup>\*</sup> 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\_1@sohu.com

## 2. 实验原理与方法

实验装置示意图如图 1 所示,飞片(30 mm × 12 mm)、基板(40 mm × 4 mm)、窗口(30 mm × 12 mm)均采用密度为 2.214 g/cm<sup>3</sup> 的石英玻璃. 光源内置于弹丸中. 弹丸中的小功率脉冲激光器工作电压在 4.0—6.0 V 之间,其测量波长为 650 ± 10 nm,光斑大小 ≤ 2 mm. 为了保证光路准直和光的强度,在光源前边和光纤接头处分别安装了透镜. 样品苯采用纯度为 99.99% 的分析纯苯(密度:0.875 g/cm<sup>3</sup>,初始温度 13℃, Hugoniot 关系<sup>[25]</sup>:  $U_s = 1.50 + 1.67 u_p$ ),其被注入基板和窗口之间,并与靶室外样品池连通,使样品在实验过程中一直处于常压下,避免样品腔内产生气泡. 弹丸由一级轻气炮加载,速度通过磁测速系统测得. 当飞片与基板即将碰撞前,埋置于弹丸中的光源被触发,光路经过透镜会聚后,依次透过飞片、基板、样品、窗口,之后再通过透镜会聚后用光纤接收传至瞬态高温计,继而被示波器记录. 样品的冲击压力用阻抗匹配法计算得到,温度通过 Walsh 方法计算得到<sup>[26]</sup>.

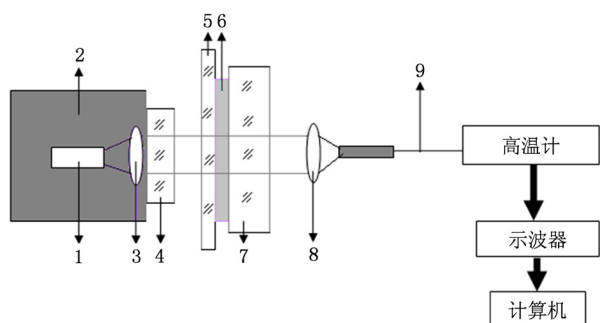


图 1 实验装置示意图(1. 光源;2. 弹托;3,8. 透镜;4. 飞片;5. 基板;7. 窗口;6. 样品苯;9. 光纤)

## 3. 实验结果与分析

如图 2 中,横坐标表示加载时间,左边纵坐标表征光强度的电压,右边纵坐标是压力. Exp100410 是飞片速度为 0.55 km/s 的厚苯样品(5.365 mm)实验信号;Exp100121 是飞片速度为 0.53 km/s 的薄苯样品(1.065 mm)实验信号. 从图 2 的 Exp100410 实验信号可知:冲击波在进入样品后的较长时间内,光源稳定发光,实验装配没有使透射光强度发生明显变化(即边侧稀疏波对透光性没有影响);飞

片、基板、窗口至少在 2 μs 内还保持了良好的透光性. 由图 2 的 Exp100121 可见,冲击波在  $t_1 = 170$  ns 时刻进入样品,样品苯在随后的第一次压缩期间保持良好的透明性. 在  $t_2$  时刻到达窗口前界面时,样品被二次压缩,这时样品的透射光强度开始下降. 在随后的几次压缩过程中,夹在窗口和基板之间的苯样品的透射光强度逐渐下降.

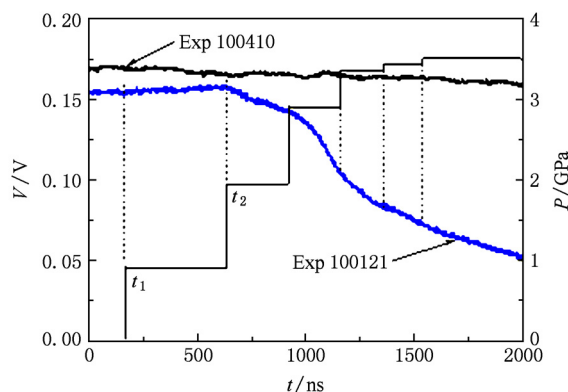


图 2 冲击压缩薄样品(1.065 mm)和厚样品(5.365 mm)的光透射实验信号及压力历史

借助热力学计算结果和苯的相图<sup>[16-19]</sup>发现,实验中样品初始状态及各个冲击状态所对应的  $P, T$  点在相图<sup>[16-19]</sup>中的位置如图 3 所示. 苯的第一次冲击状态(0.94 GPa, 177℃)处于液—固(苯 I)的相边界上. 而第二次冲击的状态(1.94 GPa, 240℃)已经进入了苯 II 固相区,达到了苯发生液—固相变的条件,透射光强度没有弛豫就迅速下降;第三次(2.68 GPa, 270℃)、第四次(3.10 GPa, 280℃)冲击状态也位于苯 II 固相区,并且状态更深入苯 II 区.

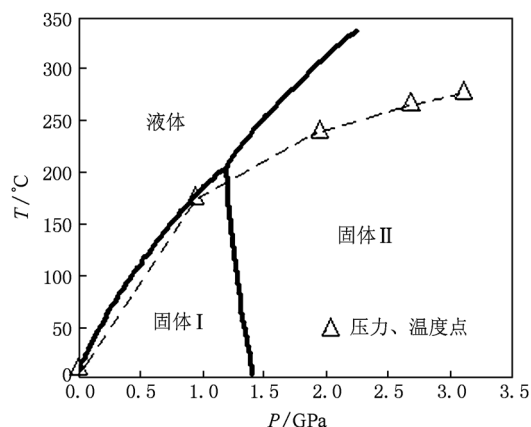


图 3 苯的加载路径与相图<sup>[16-19]</sup>(△, 本文实验;多次冲击液态苯的压缩路径)

依据实验信号和计算结果我们认为,样品的第

一次冲击没有达到相变的条件,因此不会对透射率造成影响.当二次冲击到来后,从外界得到的驱动力随之增强.一方面,样品在过冷度驱使下开始局部结晶而形成固相微粒,当光通过这层非均匀介质时,由于新生成的固相区具有不同于液相的光学折射率<sup>[27]</sup>,一部分光被散射,致使透射光的强度有所下降.另一方面,样品内的晶核在驱动力作用下不断生长,长大速率却很慢.因此透射光的强度虽有所下降,却不是很剧烈.这时样品内部的形核位置也尚未饱和<sup>[1]</sup>.随着时间的增加,一方面波后的样品宏观体积增大;另外一方面,波后样品结晶的微观尺度也在增加,从而使透射光强度在被冲击的过程中都按照不同的趋势下降.苯由第三次冲击(2.68 GPa, 270°C)开始到第四次冲击(3.10 GPa, 280°C)完成的420 ns内,透射光强度下降越来越明显,也充分说明在这期间晶核已经生长到了足以和入射光的波长相当的尺寸,形核位置渐趋饱和,致使光散射更为剧烈.但是在第五次冲击后,透射光强度又出现了减缓趋势.这是因为,在第二次、三次、四次冲击的时候,压力和温度增加较多,样品的成核率高、生长迅速.但是当个别晶核长大到一定程度后,会引起各个晶核之间相互碰迁、发生干扰<sup>[1]</sup>,并且随着驱动力增幅的减小,样品内部也达到了热力学动态平衡,光散射趋于稳定.形核位置也趋于饱和.

综上所述,当发生相变的条件得以满足,液态苯样品的透射率瞬间就会下降,即在几十纳秒内相

变就会发生,与静高压观测到的相变发生时间<sup>[7,11,15,22]</sup>不一致.我们认为液态苯在多次冲击过程中发生了液—固相变.纵观整个信号,在样品被压缩的各个时间内,由于样品处于不同的压力和温度条件下,透射率也按照一定的趋势下降,可见苯的结晶过程也充分反映的是一个与时间有关的空间积累效应.

#### 4. 结 论

本文在一级轻气炮上,利用新发展的光透射测量方法,适时在线观测了多次冲击压缩下液态苯的透光性变化特征.借助热力学计算结果和苯的相图<sup>[16-19]</sup>,我们发现液态苯在多次冲击下,沿准等熵线加载至(1.94 GPa, 240°C)时,已进入了苯Ⅱ固相区,完全达到了发生相变的必要条件.致使样品在过冷度驱动下开始发生局部结晶而形成固体微粒,并且颗粒不断增大.在冲击过程中,新生成的固相区具有不同于液相区的光学折射率,由这种非均匀性引起的光散射效应是导致透射光强度下降的直接原因.实验结果还表明,液态苯的多次冲击相变过程反映的是一个与时间有关的空间积累效应.本文的结果澄清了文献中关于冲击压缩下相变发生与否和高压下相变发生快慢的争论,为相变动力学研究提供了重要依据.本文也为深入研究其他透明液体的相变动力学问题,提供了一种可靠性好、灵敏度高、实用性强的实验方法.

- [1] Xu Z Y 1988 *Principle of phase transition* (Beijing: Science Press) p1-34,412-418 (in Chinese) [徐祖耀 1988 相变原理(北京:科学出版社)第1-34,412-418页]
- [2] Tang Z P 2008 *Shock-induced Phase Transformation* (Beijing: Science Press) p88-105 (in Chinese) [唐志平 2008 冲击相变(北京:科学出版社)第88-105页]
- [3] Zhang S L, Liu F S, Peng X J, Zhang M J, Li Y H, Ma X J, Xue X D 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** (in Chinese) [张世来、刘福生、彭小娟、张明建、李永宏、马小娟、薛学东 2010 物理学报 **59**]
- [4] Klein R M, Nourbakhsh M, Adler P M 1968 *J. Mater. Sci.* **3** 657
- [5] Dick R 1970 *J. Chem. Phys.* **52** 6021
- [6] Adams D M, Appleby 1977 *Proc. R. Soc. London Ser. A* **296** 1896
- [7] Matsuda A, Kondo K, Nakamura K G 2004 *Jpn. J. Appl. Phys. Part* **23** L1614
- [8] Wang C, Zhang P 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 083502
- [9] Maillat J B, Pineau 2008 *J. Chem. Phys.* **128** 224502
- [10] Schmidt S C, Moore D S, Schiferl D, Shaner J W 1983 *Phys. Rev. Lett.* **50** 661
- [11] Thiery M M, Leger J M 1988 *J. Chem. Phys.* **89** 4255
- [12] Walsh J M, Rice M H 1957 *J. Chem. Phys.* **26** 815
- [13] Matsuda A, Kondo K, Nakamura K G 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 054501
- [14] Root S, Gupta Y M 2007 *Chem. Phys. Lett.* **442** 293
- [15] Bridgman P W 1914 *Phys. Rev.* **3** 153
- [16] Akella J, Kennedy G 1971 *J. Chem. Phys.* **55** 793
- [17] Cansell F, Fabre D, Petitet J 1993 *J. Chem. Phys.* **99** 7300
- [18] Ciabini L, Gorelli F A, Santoro M, Bini R, Schettino V, Mezour M 2005 *Phys. Rev. B* **72** 094108
- [19] Block S, Weir C E, Piermarini G J 1970 *Science* **169** 586
- [20] Piermarini G J, Mighell A D, Weir C E, Block S 1969 *Science* **165** 1250

- [21] Klein R M, Nourbakhsh M, Adler P M 1968 *J. Mater. Sci.* **3** 657
- [22] Ciabini L, Santoro M, Bini R, Schettino V 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 3742
- [23] Wang L L, Yu T X, Li Y C 1992 *Advance in Shock Dynamics* (Hefei: University of Science and Technology of China Press) p117—120 (in Chinese) [王礼立、余同希、李永池 1992 冲击动力学进展(合肥:中国科学技术大学出版社)第 117—120 页]
- [24] Li Y H, Liu F S, Ma H Y, Cheng X L, 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、马海云、程小理、马小娟、孙燕云、张明建、薛学东 2010 物理学报 **59** 2104]
- [25] Kobayashi T, Sekine T 2000 *Phys. Rev. B* **62** 5281
- [26] Jing F Q 1999 Introduction to Experimental Equation of State (Beijing: Science Press) p204—209, 352—356 (in Chinese) [经福谦 1999 实验物态方程导引(北京:科学出版社)第 204—209, 352—356 页]
- [27] Matsuda A, Nakamura K G, Kondo K 2002 *Phys. Rev. B* **65** 17411

## Solidification transformation of benzene under quasi-isentropic compression

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

(Laboratory of High Pressure Physics, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China)

(Received 19 August 2010; revised manuscript received 20 December 2010)

### Abstract

Kinetics of solidification of liquid benzene under high pressure has attracted much attention of scientists, and it is also one of long-standing disputes. In the present work, the gas-gun technique is combined with a recently developed measurement method of light transmittance, and the time dependence of light transmittance of liquid benzene is directly observed during successive multiply shock-compressions. The analysis shows that the transmittance decrease is caused by light scattering effects in a non-uniform optical medium, which is formed by local phase transformation of liquid-solid, and that the scattering feature reflects both the time relaxation and the spacial accumulation of transition process. The argument whether the liquid-solid phase transformation happens under multi-shock compression is clarified, and important experimental evidence is provided for the study of phase transformation Kinetics.

**Keywords:** benzene, multi-shock compression, liquid-solid phase transformations, light transmittance

**PACS:** 03. 75. Kk, 64. 90. + b, 78. 30. cb, 78. 20. Ek

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

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