

# 实验物态方程导引

陈维康 著

科学出版社



# 实验物态方程导引

经福谦 等著



科学出版社

1986

8710027

DS96/08

## 内 容 简 介

本书主要论述高压物态方程实验研究的具体方法和技术，也包括了必要的理论基础。

本书可作为高压物态方程实验研究工作者及高等院校有关专业师生的参考书。

## 实验物态方程导引

经福谦 等著

责任编辑 李成香

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

\*

1986 年 10 月 第 一 版 开本：850×1168 1/32

1986 年 10 月 第一次印刷 印张：11 5/8

印数：0001—2,400 字数：303,000

统一书号：13031·3301

本社书号：5182·13—2

定价：3.30 元

## 序

物态方程是描述物质系统中各状态变量之间关系的一个函数表达式,用来表达在一定热力学条件下物质的性状。众所周知,各种物质都在一定的能量状态下运动,并表现出各自特异的性质。当外部条件使物质的能量状态发生变化时,该物质的物理性质和化学性质也将发生相应的变化。天体中不少星球都处于高温和高压下,即使在人类赖以生存的地球上,在一些局部范围内,也经常出现上述情况,如陨石坠地,工程爆破,爆炸加工和军事破坏等,至于地球内部存在的高温高压条件,由它造成的地壳运动,则为人类提供了宝贵的矿藏,丰富了人类的生活内容。广而言之,宇宙间存在的各种各样的极端条件,引起了各种物质千姿万态的性态变化,了解这种变化规律,是物态方程研究工作的基本内容。物态方程的研究成果,将进一步加深人类对客观世界的认识,并用来造福于人类。

物质在极端条件下的性状,一般可归结为力学性质、电学性质、磁学性质、光学性质和化学性质等方面的响应特性,描述这些响应特性的统一形式的物态方程是十分复杂的。通常人们研究得最多的仅是描述力学响应特性的物态方程,即所谓狭义的物态方程,这方面的基础理论和实验技术都比较成熟。本书也仅限于讨论力学响应特性的物态方程。

研究高压下的物质性状属于高压物理学的基本内容。高压技术的发展,为高压下物质行为的实验研究提供了重要的前提。早在本世纪二十年代,布里奇曼(P. W. Bridgman)就利用油压机产生了静高压,当时达到的压力仅有几百到几千大气压,随着工业技术的发展,又逐步提高到二、三十万大气压,近年来还取得了一、二百万大气压的新进展。这种技术人们称之为静高压技术。从本

世纪四十年代开始,由于猛炸药的应用,把高压技术推进到一个新阶段。它利用猛炸药爆炸对被研究材料的巨大冲击力,在固体材料中产生了数十万到数百万大气压的压力。到六十年代初,还报道了千万大气压的实验结果。它是一种用脉冲加载产生高压的方法,一般称为动高压技术。动高压技术还包括了等熵压缩和冲击压缩两种方法。近年来,许多新技术的引进又把动高压技术向前推进了一大步,据报道,利用核爆炸取得材料压缩性测量数据已达二千万到一亿五千多万大气压,用强激光击靶、轨道炮技术和电炮技术已获得几兆大气压以上的初步测量结果。

高压技术的进展,促使了测量技术的不断改进和发展。就力学响应特性的实验研究来说,从静高压技术中的位移量测量开始,到了冲击波高压技术应用的初期,又提出了测量冲击波速度和粒子速度的要求,当时的测量系统时间分辨率仅为几十毫微秒,记录仪器主要是脉冲示波器和高速转镜相机。到了六十年代,由于精确测量的需要和电子学技术的发展,使冲击波探测器和测量仪器的时间分辨率提高到几个毫微秒,甚至到亚毫微秒;同时,还成功地研制出各种传感器和激光干涉仪,把测量内容扩展到研究材料内部的冲击波结构。核爆高压技术的应用,又把核探测技术移植到冲击波的测量技术中,例如,用中子共振吸收峰的多普勒位移和 $(n, \tau)$ 俘获辐射反应的方法,测量冲击波阵面后的粒子速度。在利用磁场压缩原理的等熵压缩性测量中,还提出并解决了测量强磁场及压缩度的各种技术。近年来已取得初步进展的激光高压及电炮高压等技术,由于用它产生的压力脉冲宽度仅约10个毫微秒,故需要把实验测量的时间分辨率提高到10微微秒左右,因而又促使引用了更高速度的变象管相机。电子计算机的发展,也为物态方程实验技术的改进提供了有利条件。

从原理上说,物态方程所研究材料的环境条件需从很低压力到若干亿大气压。从绝对零度到几千万度以上,有时还要从低压力区扩延到负的压力区。但是,就目前实验室技术发展的水平看,所能变动的压力和温度范围,与上述要求相比,还是极其有限的。

因此,对那些目前还难以达到的压力和温度区,只能靠理论方法或在理论与实验数据之间内插值的方法解决。

本书是为从事高压物态方程实验研究工作者编写的一本入门的书,也可供高等院校作为相应课程的教学参考书。因此,本着删繁就简、突出重点的原则,在内容选择上特作如下几点说明:

(1) 仅限于讨论固体材料的实验技术,它基本上也适用于液体材料,但对气体只能提供一定程度的借鉴。

(2) 主要限于高压区。也就是说,材料中的应力要甚高于它的屈服强度,此时,材料的力学性质在一级近似下类同于流体。对于刚性有影响的应力区,或者说在脉冲载荷下具有弹-塑性波结构的应力区,只作简略的介绍。

(3) 考虑到静高压技术已有一本比较完整的总结性专著<sup>[1]</sup>,又由于这种技术目前达到的压力水平还不太高,因此本书的重点仅限于讨论冲击波高压技术。

简而言之,本书的主要内容是介绍在炸药(化学炸药及核炸药)直接爆炸下或在高速飞片撞击下,用实验方法研究固体材料物态方程所需的基本技术和方法,为了展开对问题的讨论,书中也介绍了必需的理论基础知识。对于那些目前正在发展中的、尚未成熟的新方法和新技术,由于篇幅所限,则未作详细讨论。

全书共分六章。前两章是基础理论,为非本专业毕业的学生提供必要的基础知识。第一章介绍了适用于流体模型的、固体材料物态方程的基础理论,第二章介绍了流体力学知识,在内容上,侧重于讨论冲击波的基本性质和分析材料中的波系,但在讨论时尽量避免冗长的数学推导,着重物理图象分析。第三章系统地介绍了现今常用的各种冲击波高压技术的原理,重点是化爆高压技术的接触爆炸及飞片增压技术,给出了它们的设计原理和方法,也对其他几种冲击波高压技术作了一般性讨论。第四章讨论了实验样品的设计原理和方法,其中包括冲击压缩线的预估方法,样品设计原则等,本章还以一些材料为例,给出了典型的设计数据。第五章着重介绍了测量冲击波过程的快速的光、电技术,也简要地介绍了其他

几种测量技术。第六章是数据处理方法,包括实验数据的拟合、修正,以及由冲击压缩线计算物态方程的基本方法。后四章是本书的重点所在。

编写本书时使用了以下几本主要参考书:

(1) M. H. Rice, R. G. McQueen and J. M. Walsh, in “Solid State Physics”, Edited by Seitz and Turnbull, Vol. 6, p. 1, New York, 1958.

(2) W. J. Murri, D. R. Doran, C. F. Peterson and R. C. Crewdson, in “Advances in High-Pressure Research”, Vol. 4, p. 1, Edited by R. H. Wentrof, Academic Press, New York and London, 1974.

以及书后所附的参考文献 [4], [5], [16], [19], [29] 和 [51], 此外,本书在修订过程中还得益于朱兆祥教授的《材料本构关系理论》的教材油印本。

本书是集体编写而成的,1980年5月完成第一稿,1983年4月最后修改定稿。其中,第一、第二、第三、第四和第六章由经福谦执笔(其中的 §3.2 节由李大红执笔),第五章由李大红、朱立昌执笔,最后在李大红的协助下由经福谦负责全书的定稿,郭金添负责全书的制图。在编写过程中,编者得到了方正知、任益民等同志的鼓励以及陆明等同志的帮助和支持,谨向他们致以衷心的感谢。对薛鸿陆教授及其同事对本书审稿中提出的宝贵意见,谨致谢意。

由于受到编者水平的限制,书中不妥及错误之处难免,望读者提出批评指正。

作者

# 目 录

## 序

第一章 物态方程基础	1
§1.1 物质的压缩性	1
1.1.1 概述	1
1.1.2 体积模量和体积压缩系数	3
1.1.3 默纳汉物态方程	7
1.1.4 材料压缩性随压力变化的一般规律	9
1.1.5 固体压缩性的微观描述	11
§1.2 三项式物态方程	15
1.2.1 方法概述和完全的物态方程	15
1.2.2 结合能,冷能及冷压	18
1.2.3 格临爱森物态方程	22
1.2.4 德拜模型	27
1.2.5 晶格格临爱森参数	33
1.2.6 非谐振项贡献	36
1.2.7 自由电子贡献	39
1.2.8 三项式物态方程的一般表达式	44
§1.3 极高压区物态方程	45
1.3.1 零温的托马斯-费米方程	45
1.3.2 非零温的托马斯-费米方程	50
第二章 固体中的冲击波	56
§2.1 流体动力学基础	56
2.1.1 波的概念	56
2.1.2 一维压缩和三维压缩,静水压缩条件	58
2.1.3 流体力学方程组	63
2.1.4 小扰动传播,声速	66
2.1.5 一般情况下的一维等熵运动,特征线法	68
2.1.6 简单波,稀疏波和压缩波	71
2.1.7 形成冲击波的条件	75
§2.2 平面正冲击波	79
2.2.1 平面正冲击波关系式,雨贡纽曲线	79



2.2.2 冲击波速度-粒子速度关系式,弱冲击波 .....	85
2.2.3 对雨贡纽曲线特性的补充讨论 .....	90
2.2.4 脉冲加载-卸载过程的波系分析 .....	94
2.2.5 波的相互作用简介 .....	102
§ 2.3 斜冲击波及其相互作用 .....	105
2.3.1 间断面的基本关系及其类型 .....	106
2.3.2 固体中斜击波,击波极线 .....	108
2.3.3 正规反射 .....	111
2.3.4 非正规反射(马赫反射) .....	113
2.3.5 固体中冲击波斜碰撞的一个实例 .....	117
第三章 冲击波高压技术 .....	119
§ 3.1 化爆高压技术 .....	121
3.1.1 爆轰波理论简介 .....	121
3.1.2 平面波发生器 .....	128
3.1.3 接触爆炸时样品中的压力 .....	131
3.1.4 飞片增压技术 .....	134
3.1.5 有效装药长度,飞片“波形”变化规律 .....	140
3.1.6 装药外壳的作用 .....	146
3.1.7 利用爆轰产物二维会聚效应的飞片增压装置 .....	149
3.1.8 二级飞片增压装置 .....	150
3.1.9 利用爆轰马赫波的飞片增压装置 .....	154
§ 3.2 高压气体炮 .....	155
3.2.1 压缩气体炮 .....	156
3.2.2 二级轻气炮 .....	161
§ 3.3 核爆高压技术 .....	164
3.3.1 核爆冲击波 .....	164
3.3.2 核炸药的接触爆炸 .....	168
3.3.3 核爆飞片增压技术的设想 .....	170
§ 3.4 冲击波能量会聚的高压技术 .....	171
3.4.1 二次冲击压缩方法 .....	172
3.4.2 混合物增压方法 .....	174
3.4.3 冲击波马赫反射的增压方法 .....	175
第四章 冲击压缩线的测量原理 .....	178
§ 4.1 冲击压缩线的预估 .....	178
4.1.1 一般方法 .....	179
4.1.2 混合物材料的预估方法 .....	187
§ 4.2 三种基本测量方法 .....	189

4.2.1 阻滞法(飞片撞击法) .....	190
4.2.2 对比法(阻抗匹配法) .....	194
4.2.3 自由面速度法 .....	199
§ 4.3 样品设计原则 .....	201
4.3.1 样品宽厚比(边侧稀疏影响范围) .....	202
4.3.2 追赶比(追逐稀疏波的影响) .....	204
4.3.3 炸药接触爆炸下样品的最小厚度 .....	209
<b>第五章 测量技术</b> .....	<b>213</b>
§ 5.1 基本任务及其分类 .....	213
§ 5.2 光学测量技术 .....	218
5.2.1 高速转镜扫描相机简介 .....	218
5.2.2 闪光隙法 .....	224
5.2.3 连续测量法 .....	232
5.2.4 外照明光源,重复曝光的消除办法 .....	251
§ 5.3 电子学测量技术 .....	255
5.3.1 时间间隔测量 .....	256
5.3.2 波形测量 .....	271
5.3.3 记录系统 .....	281
§ 5.4 其它测量技术 .....	284
5.4.1 闪光X射线摄影 .....	284
5.4.2 回收技术及金相分析法 .....	288
<b>第六章 数据处理及物态方程计算</b> .....	<b>294</b>
§ 6.1 数据处理及冲击绝热线的拟合 .....	294
6.1.1 ( $D, u$ )数据的拟合 .....	295
6.1.2 冲击绝热线 $p_H(\mu)$ 及等熵线 $p_S(\mu)$ 的拟合式 .....	298
6.1.3 倾斜冲击波速度测量值的几何修正 .....	302
6.1.4 倾斜冲击波阵面后状态参数的计算 .....	307
§ 6.2 物态方程计算 .....	316
6.2.1 沃尔什方法 .....	317
6.2.2 确定冷能曲线参数 ( $Q, q$ ) 的方法 .....	323
6.2.3 柯米尔的内插法 .....	326
6.2.4 黄氏解析方法 .....	330
6.2.5 确定晶格格临爱森参数的几种其他方法 .....	334
§ 6.3 几种特殊情况下冲击压缩线的讨论 .....	335
6.3.1 相变热力学及冲击相变 .....	335
6.3.2 具有双波结构的冲击绝热线 .....	340

6.3.3 冲击熔化 .....	346
6.3.4 多孔材料的冲击绝热线 .....	350
§ 6.4 完全的物态方程的测定问题 .....	355
参考文献 .....	358

# 第一章 物态方程基础

## § 1.1 物质的压缩性

### 1.1.1 概述

在高压下,各种物质(固体、液体、气体)都表现出压缩性和相变等效应,研究这些效应可以得到在压力作用下物质性状的有关知识.

我们知道,处于某一热力学平衡态的物质系统,当它的某一状态参量或温度发生变化时,该系统将自动地过渡到另一个热力学状态.图 1.1 表示的是这样的—个系统:处于热力学平衡态 I 的

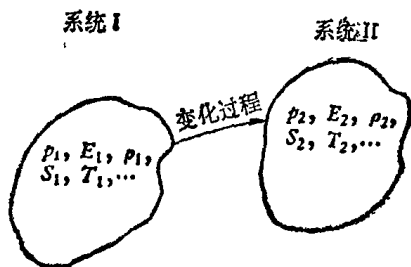


图 1.1

物质,当压力  $p$  发生变化时,它“随之”变到了热力学平衡态 II. 这种平衡态下的物质系统,每个状态参量和温度之间存在着一定的关系,描述这种关系的方程式称为物态方程.物态方程中的独立变量只有两个,可以写成

$$p = p(V, T) \quad (1.1)$$

的形式.式中  $p$ ——压力,  $V$ ——比容(密度  $\rho$  的倒数),  $T$ ——温度.根据热力学理论知道,有了物态方程 (1.1) 式及热容量,就可以利用熟知的麦克斯韦关系求出各个状态函数,如比熵  $S$ 、比焓

$H$ 、自由能  $F$ 、吉布斯势  $G$  等。由此可知,物态方程在热力学计算中有着重要的意义,因为热力学的许多计算都要在给定物态方程以后才能进行,而这种计算在固体物理、地球物理、流体力学、爆炸力学、天体物理等学科研究中,也有很重要的作用。

但是,根据热力学基本原理是不能推导出物态方程的数学表达式的。目前只能在一些简化的理想情况下,应用统计物理和量子力学方法,在正确地提出物质微观结构模型的前提下,才可能从理论上导出物态方程的数学表达式。虽然如此,一方面由于理论结果必须用实验方法鉴定其可靠程度,另一方面还由于理论物态方程中有一些待定系数需要用实验方法确定,因而也不能完全避开实验测定的问题。总之,物态方程是不能完全由理论方法确定的,在这样的情况下,目前已经发展了一套比较完整的、进行物态方程测量的实验方法和技术。

从高压物态方程当前实验测量技术的发展水平来看,只是在个别情况下(例如,在一部分较低压力下的静压测量中)才能进行  $p$ - $V$ - $T$  的测量。对于本书讨论的高压范围,温度测量技术是极不成熟的,因而在绝大多数情况下均是通过实验测定所谓的热质物态方程

$$p = p(V, E) \quad (1.2)$$

但是,利用 (1.1) 式或 (1.2) 式,是不能由热力学基本关系式直接求出其余的各状态变量的,而必须辅之以某些补充的热力学数据(如比热等),方可着手计算,故这类物态方程称为不完全的物态方程。目前用实验方法测定的大都限于此类物态方程。关于完全的物态方程的问题将在 1.2.1 节中说明。

现在通用的确定物态方程的实验方法是通过测定物质的压缩曲线,即通过测量待测材料的  $p(V)$  线获得的<sup>1)</sup>。(1.1) 式或 (1.2) 式描述的物态方程是  $p$ - $V$ - $T$  或  $p$ - $V$ - $E$  空间上的物态方程面,用实验方法测定的  $p(V)$  线是物态方程面上某一曲线在  $p$ - $V$  面上

1) 至于 (1.2) 式中  $E$  的确定,可以按照测定  $p(V)$  线时状态变化过程的特点,分别用 (2.90), (2.91) 或 (2.92) 式计算得到。

的投影线。根据所用的实验方法，这条投影线可能是对应于等温过程的等温压缩曲线，或是对应于等熵过程的等熵压缩曲线，或是对应于冲击波压缩过程的冲击压缩曲线。这些曲线间的相互关系可见图 1.4。

从事物态方程实验研究人员的传统做法是：首先测定该材料的  $p(V)$  曲线，然后再用理论方法计算出该材料的物态方程。也就是说，实际采用的是一种半经验、半理论的方法。这种研究方法，是在物态方程理论工作和实验技术在现阶段发展水平的条件下逐步形成的。进一步研究出直接测定物态方程的实验方法和技术，是从事物态方程实验研究人员的困难任务之一。

### 1.1.2 体积模量和体积压缩系数

体积压缩特性通常用压缩性表示。压缩性是指在压力作用下材料体积变化的一种度量方法。为了定量地表示这个特性，可以引进体积模量  $K$  和体积压缩系数  $\chi$  的定义。在等温过程中，它们表示为

$$K_T = -V(\partial p / \partial V)_T \quad (1.3)$$

$$\chi_T = -\frac{1}{V}(\partial V / \partial p)_T \quad (1.4)$$

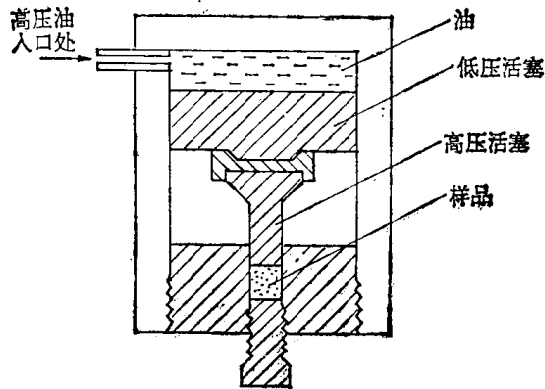


图 1.2

式中下标  $T$  代表等温过程。显然,  $K_T$  与  $\chi_T$  互为倒数。

布里奇曼 (P. W. Bridgman) 的静压装置是一种典型的等温压缩装置<sup>[1]</sup>, 图 1.2 是这种装置的一个原理性示意图。放在高压容器中的样品, 在碳化钨压砧的作用下受到压缩。由于加压时间很长(一般以分钟计), 所以在压缩过程中样品的温度升高, 将有足够时间与周围介质进行热交换, 因此是一个等温压缩过程。布里奇曼在统计了压力  $p_T \leq 100$  千巴下许多材料实验结果的基础上, 提出了表示这种压缩曲线的经验关系式

$$\frac{V_0 - V}{V_0} = ap_T + bp_T^2 + cp_T^3 \quad (1.5)$$

式中  $V_0$  为初始比容,  $a, b, c$  是用实验方法确定的材料常数, 表 1.1 列出了它们的一些典型数据。在大多数情况下, 在

表 1.1  $\Delta V/V_0 = ap + bp^2 + cp^3$  公式中  
 $a, b, c$  系数的一些典型数据

元素	$-a$ (兆巴) <sup>-1</sup>	$b$ (兆巴) <sup>-1</sup>	$-c$ (兆巴) <sup>-3</sup>
Ag	9.031 (-1)	2.3167	
Al	12.678 (-1)	3.347	
Ba	105.69 (-1)	152.21	12.415 (2)
Ca	54.757 (-1)	54.206	3.9464 (2)
Cd	21.140 (-1)	11.358	
Cu	6.6211(-1)	1.0985	
Fe	5.8441(-1)	1.5008	
In	25.709 (-1)	20.143	
La	40.623 (-1)	31.874	1.8267(2)
Mo	3.951 (-1)	1.1152	
Ni	5.5475(-1)	2.7045	
Pb	23.611 (-1)	13.222	
Sn	18.155 (-1)	6.1227	
Ta	4.9530(-1)	0.59394	
Tl	26.646 (-1)	14.623	
Zn	16.271 (-1)	5.6443	

注: (1) 本表数据取自文献 [2]; (2) 1 巴 =  $10^6$  达因/厘米<sup>2</sup>; (3) 圆括号内的数代表以 10 为底的指数。

(1.5) 式等号右端仅取到前两项便能得到满意的结果,只是对容易压缩的材料才要取到第三项。

在 (1.5) 式中略去第三项,再将 (1.3), (1.4) 式代入,即可得到

$$K_T = \frac{1}{a + 2bp} \frac{V}{V_0} \quad (1.6 a)$$

$$\chi_T = (a + 2bp) \frac{V_0}{V} \quad (1.6 b)$$

$$\begin{aligned} \frac{dK_T}{dp} = K'_T(p) &= - \left[ 1 + \frac{2b}{(a + 2bp)^2} \frac{V}{V_0} \right] \\ &= - \left[ 1 + \frac{2b}{a + 2bp} K_T \right] \end{aligned} \quad (1.7 a)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\chi_T}{dp} = \chi'_T(p) &= \frac{V_0}{V} \left[ 2b + (a + 2bp)^2 \frac{V_0}{V} \right] \\ &= \frac{V_0}{V} [2b + (a + 2bp)\chi_T] \end{aligned} \quad (1.7 b)$$

把零压条件 ( $p = 0, V = V_0$ ) 代入以上各式,还可以得到它们的零压值

$$K_{T_0} = \frac{1}{a} \quad (1.8 a)$$

$$\chi_{T_0} = a \quad (1.8 b)$$

$$K'_{T_0} = - \left( 1 + \frac{2b}{a^2} \right) = - \left( 1 + \frac{2b}{a} K_{T_0} \right) \quad (1.9 a)$$

$$\chi'_{T_0} = 2b + a^2 = 2b + (\chi_{T_0})^2 \quad (1.9 b)$$

应该指出,上述等温压缩装置的压力仅能达到 100—200 千巴左右,超过这个压力值,将会受到高压容器材料强度的限制。近年来发展的多分割体压缩机构,虽然大大提高了等温压缩装置所能达到的压力上限,但也只能提高到 200 万巴左右,这对于我们感兴趣的压力范围来说,仍是很不够的。

脉冲加载是进一步提高压力的主要方法。由热力学关系知道,压力是单位体积内能的一种度量 ( $p \propto E/V$ )。用脉冲加载



的办法,便于将能量集中到样品内的很小区域内,实现能量密度的高度集中,从而达到提高压力的目的。脉冲加载下样品中能量分布是以应力波速度传播的,它比热传导速度快得多,因而属于一种绝热压缩过程。一般说来,当脉冲加载速率较低时,它是一种等熵压缩过程。但是当脉冲加载速率很高,压力又高,以致应力波转变成冲击波以后[2.1.7节将要讨论形成冲击波的条件],在陡峭的冲击波阵面内将会出现不可逆的热耗散(由材料粘性和热传导引起),这就是冲击绝热过程,又称为冲击压缩过程。

等熵压缩过程和冲击压缩过程的体积模量和体积压缩系数的关系式可以分别表示为

$$K_S = -V(\partial p/\partial V)_S \quad (1.10 a)$$

$$\chi_S = -\frac{1}{V}(\partial V/\partial p)_S \quad (1.10 b)$$

以及

$$K_H = -V(\partial p/\partial V)_H \quad (1.11 a)$$

$$\chi_H = -\frac{1}{V}(\partial V/\partial p)_H \quad (1.11 b)$$

下标  $S$  和  $H$  分别代表等熵过程和冲击压缩过程。

压缩曲线的一般规律是:比容  $V$  随压力  $p$  的增高而减小,体积模量随压力的增高而增高。图 1.3 表示的是不同初始温度下的等温压缩曲线族。图 1.4 表示的是同一初始状态下等温压缩曲

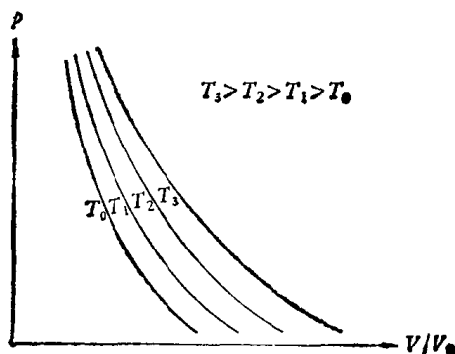


图 1.3 等温压缩曲线示意图