

我国高压物理领域
唯一专业期刊

高压物理学报

CHINESE JOURNAL OF HIGH
PRESSURE PHYSICS

高压物性实验研究

2018

中国物理学会 主办
高压物理专业委员会

高压物理学报

GAOYA WULI XUEBAO

1987 年 9 月创刊

2018 年主题专刊

• 高压物性实验研究 •

目 次

高压下六方 TaSi_2 晶体基于结构稳定性的电学输运性质	李晓阳, 陆 阳, 晏 浩
压力诱导的层状结构二碲化钛电输运性质、结构演变和振动性质的变化	古可民, 晏 浩, 柯 峰, 邓 文, 许家宁, 陈 斌
高温高压合成翡翠的谱学特征初探	邢莹莹, 何 涌
快速增压法研究温度对铝和氯化钠 Grüneisen 参数的影响	王君龙, 刘秀茹, 张林基, 何 竹, 洪时明
纯铁相变和层裂损伤的数值模拟	种 涛, 唐志平, 谭福利, 王桂吉, 赵剑衡
磁驱动斜波加载下铋的 I-II-III 相变实验	种 涛, 谭福利, 王桂吉, 赵剑衡, 唐志平
用 PVDF 压力计研究未反应 JB-9014 钝感炸药的 Grüneisen 参数	刘俊明, 张 旭, 赵 康, 覃 双, 裴红波, 张 蓉
《高压物理学报》2018 年主题专刊名录	《高压物理学报》编辑部
论文引用信息	封 三



官方网站: www.gywlxb.cn

官方邮箱: gaoya@caep.cn

联系电话: 0816-2490042

Electrical Transport Properties of Hexagonal TaSi₂ Crystals Based on Structural Stability under High Pressure^{*}

LI Xiaoyang, LU Yang, YAN Hao

(Center for High Pressure Science and Technology Advanced Research, Shanghai 201203, China)

Abstract: As a class of stable low-resistivity and high-temperature materials, tantalum disilicide (TaSi₂) has been widely used in integrated circuits. Therefore, its electrical stability is as important as its structural stability. Here, we report the electronic transport properties of TaSi₂ based on structural stability under high pressure. Its stable crystallographic structure was studied by synchrotron X-ray diffraction and Raman spectroscopy experiments up to 20 GPa. *In situ* high-pressure resistance measurements revealed that the resistivity of TaSi₂ has a trend to be steady at the value of about 2 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ under pressure increasing up to 16.3 GPa. Further, the electronic structure of TaSi₂ under pressure was theoretically calculated to understand its metallic behavior.

Keywords: TaSi₂; high pressure; crystal structure; electrical transport properties

CLC number: O521.21

Document code: A

As a class of silicide compounds, metal silicides, such as TaSi₂, TiSi₂, WSi₂, Mg₂Si, CrSi₂ and Ta₅Si₃, have been extensively investigated due to their low resistivity, superior thermal stability and excellent oxidation resistance^[1-4]. These silicides have been employed as coating materials for energy and aerospace^[5-6], low resistance contacts and interconnects in large scale integrated circuits^[7], gate materials for CMOS microelectronic devices^[8], strain-sensitive materials for strain gauges^[5] and thermoelectric materials for stable transducers^[9]. Generally, the structural stability and electrical transport properties of materials are more attractive for the semiconductor industry, materials science and physics. In addition to temperature, pressure is an alternative approach to studying structural stability and physicochemical properties of materials, as well as to synthesizing new compounds and exploring novel physical mechanisms^[10]. Recently, Li *et al.*^[11] found that the hexagonal C40 structure of TaSi₂ is stable in a wide pressure range (0–50 GPa). Electronic devices made of metal silicides, like TaSi₂, may become available under stress or pressure if electrical transport properties permit.

The intrinsic electrical properties of metal silicides have long been studied at different temperatures. For TaSi₂, superconductivity has been found below the critical temperatures of 0.35 and 4.4 K for bulk single crystals and a thin-film on sapphire as substrate, respectively^[12-13]. The electrical resistivity of the TaSi₂ single crystal along the $\langle 0001 \rangle$ crystallographic direction was less than along the $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ direction in the range of 4.2–1100 K and the anisotropy of electrical resistivity at room temperature was almost 100%^[14]. The current-voltage characteristics of the TaSi₂/n-Si junction were also investi-

^{*} Received date: 2017-04-26; Revised date: 2017-05-03

Foundation Item: National Natural Science Foundation of China(U1530402)

Biography: LI Xiaoyang(1991—), male, master, major in condensed matter physics. E-mail: xiaoyang.li@hpstar.ac.cn

Corresponding author: YAN Hao(1975—), male, doctor, major in condensed matter physics. E-mail: yanhao@hpstar.ac.cn

gated at different temperatures and the junction exhibited Schottky behavior^[15]. However, the electrical transport properties of metal silicides under high pressure have rarely been reported.

In this work, we used TaSi₂ as an example metal silicide to study electrical stability at high pressure and room temperature. The structural stability of TaSi₂ powder was examined by *in situ* synchrotron X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy under pressures up to 20 GPa. The electrical stability is reflected by the electrical resistances of the sample under different pressures, which were measured using an *in situ* high-pressure four-probe method. Finally, the electronic energy band structure of TaSi₂ at 0 GPa and high pressure was calculated to explain the experimental results.

1 Experimental Section

1.1 *In situ* High-Pressure Characterizations

A Mao-Bell type symmetric diamond anvil cell (DAC) with 400 μm -diameter anvil culets was used to generate pressure. T301 stainless steel with a thickness of 250 μm was pre-indented to a thickness of ~ 50 μm to serve as gaskets. A 150 μm diameter hole was laser drilled ($\lambda = 1064$ nm) at the center of the pre-indentation to serve as the sample chamber. Then, TaSi₂ powder (Alfa Aesar, 99.9%) was loaded into the chamber, and silicone oil was used as a pressure-transmitting medium. A ruby ball preplaced at the center of the culet was employed to determine the pressure by the ruby fluorescence method^[16].

The *in situ* high-pressure angle-dispersive X-ray diffraction (AD-XRD) experiments were performed at the BL15U1 beamline of the Shanghai Synchrotron Radiation Facility (SSRF) using a wavelength of 0.06199 nm. The sample to detector distance was 170.5 mm. The obtained two-dimensional image data were converted to one-dimensional XRD patterns by Fit2D-WAXD software^[17]. Rietveld refinements were conducted using the General Structure Analysis System (GSAS) with the user interface EXPGUI package^[18-19]. The *in situ* high-pressure Raman scattering spectra were collected by a Raman spectrometer with an excitation laser ($\lambda = 532$ nm, Renishaw 1000).

1.2 *In situ* High-Pressure Resistance Measurements

The pressure-dependent electrical resistance was measured using a four-probe method in a symmetric DAC with 500 μm -culet sized anvils. To create an insulated environment, a ~ 500 μm diameter hole was drilled in the pre-indented gasket, then the wall of the hole and indentation were fully coated with c-BN and the other gasket surface was covered with epoxy (AB gel). After that, four platinum electrodes (25 μm in thickness) were arranged on one side of the gasket to connect the copper leads and the sample in the chamber. There was no pressure transmitting medium inside the chamber. The resistance measurements were carried out on the as-fabricated microcircuit using electronic equipments (Keithley 6221 current source, 2182A nanovoltmeter, and 7001 switch system), and the pressure was determined by the ruby fluorescence. The resistivity was calculated according to the Van der Pauw method^[20].

1.3 Theoretical Calculations of the Band Structure

The first-principle calculations of the electronic structure for hexagonal TaSi₂ under pressures of 0 and 15 GPa were performed using the CASTEP code^[21] in the Materials Studio package with the geometry optimization. The convergence tolerance in the geometry optimization was 2.0×10^{-5} eV/atom. The optimization was completed when the forces were less than 0.5 eV/nm and all stress components were less than 0.1 GPa. At each pressure, a generalized gradient approximation of the Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) version functional of the exchange-correlation was adopted to optimize the lattice parameters for hexagonal C40 which takes the actual situation such as electron correlations into consideration.

2 Results and Discussion

2.1 Structural Stability

Here, we studied a hexagonal structure of TaSi₂ sample. The X-ray diffraction patterns of the sample under compression and decompression are shown in Fig. 1(b). Upon compression to 20.1 GPa all the Bragg peaks shifted towards high angles, revealing the shrinkage of the TaSi₂ unit cell. There was no significant variation in the XRD patterns in the number and shape of the diffraction peaks. The Bragg peaks reverted to their previous positions after decompression to ambient pressure. Fig. 1(c) shows a typical GSAS refinement of the XRD pattern at 1.0 GPa. The detailed crystallographic information for low and high-pressure phases of TaSi₂ was shown in Table 1.

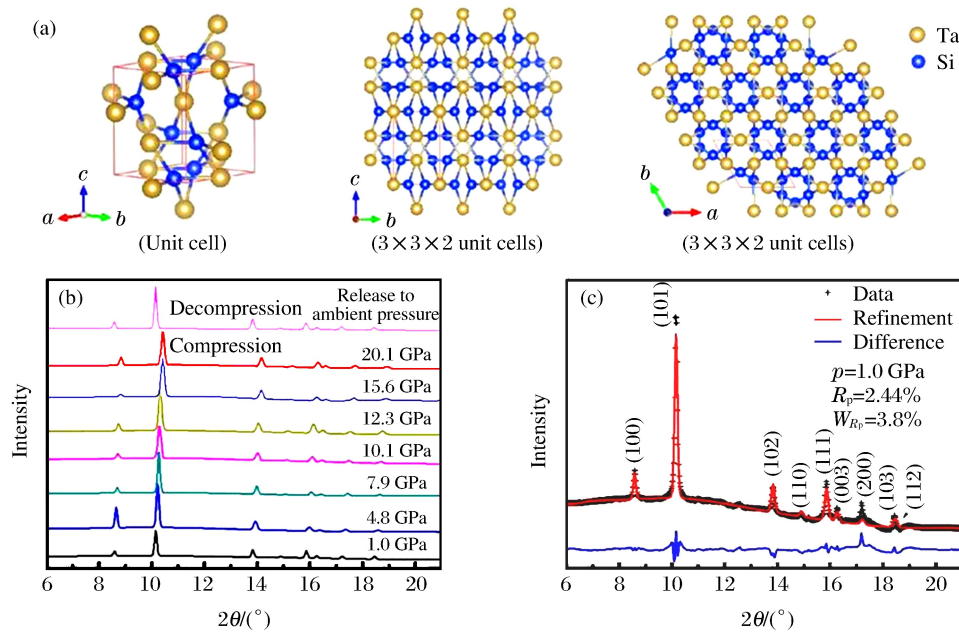


Fig. 1 (a) Crystal structure of TaSi₂ in ambient conditions; (b) Synchrotron XRD patterns of TaSi₂ during compression and decompression; (c) Refinement of TaSi₂ XRD data at 1.0 GPa

Table 1 Rietveld refinement results of TaSi₂ under low pressure and high pressure

Pressure/GPa	Atom type	Fractional coordinates
1	Ta	(0.5, 0, 0)
1	Si	(0.1614866, 0.322963, 0)
20	Ta	(0.5, 0.322963, 0)
20	Si	(0.1706990, 0.341389, 0)

The good refinements confirm that the hexagonal structure of TaSi₂ is very stable without phase transitions during compression up to 20 GPa and decompression to ambient conditions. These results are consistent with a previous study^[11]. From the refinements of all the diffraction patterns, the compressive behavior of the TaSi₂ lattice cell can be obtained. Fig. 2(a) shows the pressure dependence of the TaSi₂ lattice parameters and volume. We found that the *a* and *c* lattice parameters and the unit cell volume *V* decreased with increasing pressure. The normalized lattice parameters as a function of pressure shown in Fig. 2(b) reveal that the *a* axis was more compressible than the *c* axis and anisotropic compression increased with increasing pressure. This anisotropy of TaSi₂ under compression can be

attributed to the relatively compact stacking along the $\langle 0001 \rangle$ direction^[11] (Fig. 1(a)). Through third-order Birch-Murnaghan equation of state (EOS) fitting we can get the bulk modulus of hexagonal phase of TaSi₂ as 203(2) GPa, as shown in Fig. 2(c). In addition, the bulk modulus of TaSi₂ is too big to be easily compressed.

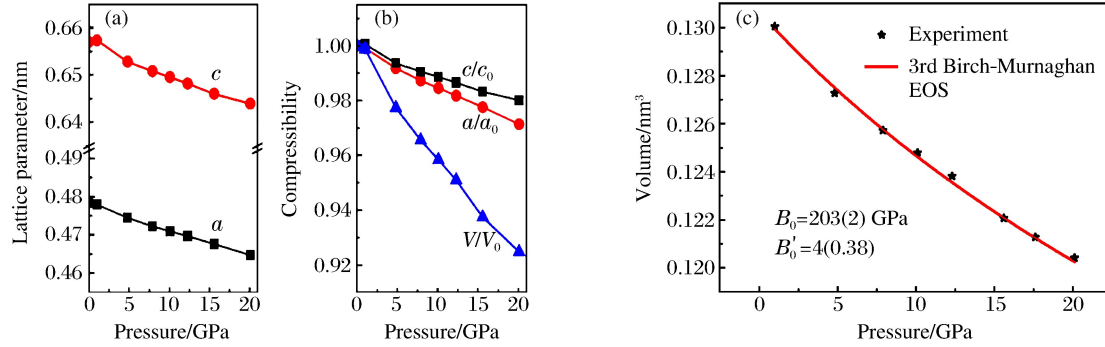


Fig. 2 (a) Pressure-dependent lattice parameters of TaSi₂ ($a_0=0.4784$ nm, $c_0=0.6570$ nm); (b) Evolution of the normalized lattice parameters and volume with pressure for TaSi₂; (c) Pressure-dependent unit cell volume of TaSi₂

Highly sensitive Raman spectroscopy was employed to obtain local structure information. Fig. 3(a) shows the Raman spectra of the sample collected during pressurization from ambient to high pressure and release to ambient pressure. From the Raman spectrum at ambient pressure, four Raman peaks can be observed at the centered frequencies of 145.0, 290.0, 355.0 and 503.8 cm⁻¹, denoted as A₁, A₂, A₃ and A₄, respectively. The peak A₄ could be related to the Si—Si vibration mode. During the compression-decompression cycle, these Raman modes can almost be clearly observed. Upon decompression to ambient pressure, the Raman modes A₁, A₂ and A₃ were found to revert to their original frequencies, but the Si—Si vibration mode A₄ was hysteretic. The vibrational frequencies of two obvious Raman peaks (A₃ and A₄) as a function of pressure are shown in Fig. 3(b) and exhibit blue shift under compression due to the shortening of the Si—Ta—Si and Si—Si bond. These findings indicate the local structural stability of the TaSi₂ particles under pressure, which corresponds to the structural stability analysis from XRD results.

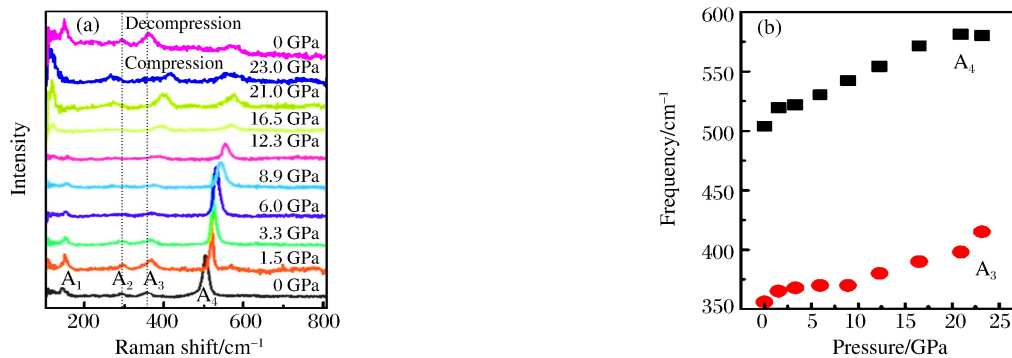


Fig. 3 (a) Pressure-dependent Raman spectra of TaSi₂ at room temperature; (b) Pressure-dependent Raman peaks (A₃ and A₄) of TaSi₂ derived from the Raman spectra

2.2 Electrical Stability

In general, decreasing the distance between the atoms and the interlayers of a crystal material under external pressure or stress can alter its electronic behavior^[22]. Sometimes, this effect may adversely affect

the stability of electronic devices under stress. Here, the electronic transport properties of TaSi₂ under different pressures are expressed by the electrical resistance, which was measured by a four-probe method using a fabricated microcircuit in a DAC (Fig. 4 inset). As shown in Fig. 4, the electrical resistance of the sample decreased dramatically with pressure increasing up to 5 GPa due to the gradually closer contact between the TaSi₂ particles. In the high-pressure region (5.0–16.3 GPa), the resistance trend was steady with increasing pressure and the resistance reduced by less than half. The resistance during decompression and compression was almost consistent in the high-pressure region. Therefore, the electrical transport properties of TaSi₂ are very stable in the high-pressure region during compression and decompression.

A previous study reported that the resistivity of a TaSi₂ single crystal at ambient pressure and temperature was approximately 20 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ along the $\langle 0001 \rangle$ crystallographic direction and 40 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ along the $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ direction^[23]. Hence, TaSi₂ exhibits metallic behavior. In our case, the pressure-dependent resistivity of the sample consisted of many particles, as shown in the Fig. 4 inset. Thus, the resistivity under pressures of 5.0 and 16.3 GPa was about 2.8 and 1.7 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$, respectively. That is to say, the resistivity of TaSi₂ decreased by one order of magnitude at room temperature from ambient pressure to 5.0 GPa. The metallicity of TaSi₂ obviously increased with the increase of applied pressure. Therefore, it is conceivable that electronic devices made of TaSi₂ may work well under pressure and release less waste heat.

To further understand TaSi₂ electrical stability and illuminate the underlying physical mechanism of its resistivity-pressure relationship, its band structures under ambient pressure and high pressure were calculated by first-principle calculations. Fig. 5 shows the electronic band structure of TaSi₂ at ambient pressure and 15 GPa. Their topological geometries are considerably similar, *i. e.*, the electronic energy band structure is very stable under high pressure. The difference is that the electronic energy band broadens under high pressure compared to that under ambient pressure, which is due to shorten-

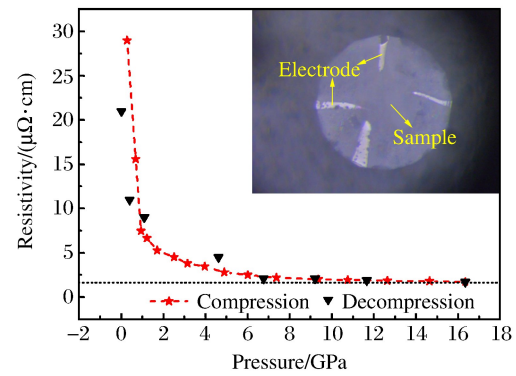


Fig. 4 The resistivity of TaSi₂ under pressure at room temperature (The inset (upper right) is a photograph of the four-probe microcircuit in the diamond anvil cell.)

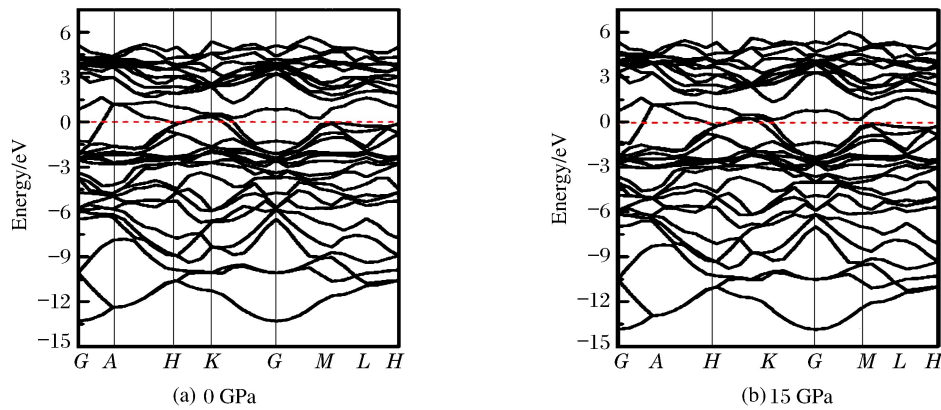


Fig. 5 Calculated band structure of TaSi₂ at (a) 0 GPa and (b) 15 GPa

ing of the lattice parameters. Moreover, the Fermi surface of TaSi₂ under ambient pressure and 15 GPa locates below the top of the valence band and the valence-band maximum crosses the conduction-band minimum, *i. e.*, the band gap disappears. This demonstrates that TaSi₂ shows metallic behavior, which can contribute to the low-resistivity of TaSi₂ under ambient and high pressure.

3 Conclusions

In summary, we studied the crystallographic structural stability and electrical transport properties of metallic TaSi₂ under high pressure using angle-dispersive synchrotron XRD, Raman spectroscopy, and four-probe resistance measurements as well as first-principle calculations. The *in situ* high-pressure XRD and Raman characterizations demonstrated that the structure was stable up to 20 GPa, consistent with a previously reported result. The resistivity of TaSi₂ was steady at $\sim 2 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ under pressures from ambient pressure to 16.3 GPa. First-principle calculations showed that the topological geometries of the TaSi₂ electronic structure under ambient and high pressure were similar and their valence-band maximums were located over the Fermi surface, which was responsible for its electrical stability and metallic behavior.

References:

- [1] SUBRAHMANYAM J, RAO R M. Combustion synthesis of MoSi₂, WSi₂ alloys [J]. Materials Science & Engineering A, 1994, 183(1/2): 205-210.
- [2] ITO K, YANO T, NAKAMOTO T, et al. Microstructure and mechanical properties of MoSi₂ single crystals and directionally solidified MoSi₂-based alloys [J]. Progress in Materials Science, 1997, 42(1/2/3/4): 193-207.
- [3] ITO K, NAKAMOTO T, INUI H, et al. Stacking faults on (001) in transition-metal disilicides with the clb structure [C]//MRS Proceedings. Cambridge: Cambridge University Press, 1996, 460: 599.
- [4] HAO J, ZOU B, ZHU P W, et al. *In situ* X-ray observation of phase transitions in MgSi under high pressure [J]. Solid State Communications, 2009, 149(17): 689-692.
- [5] SCHULTES G, SCHMITT M, GOETTEL D, et al. Strain sensitivity of TiB₂, TiSi₂, TaSi₂ and WSi₂ thin films as possible candidates for high temperature strain gauges [J]. Sensors & Actuators A: Physical, 2006, 126(2): 287-291.
- [6] SCHMITT A L, HIGGINS J M, SZCZECZ J R, et al. Synthesis and applications of metal silicide nanowires [J]. Journal of Materials Chemistry, 2009, 20(2): 223-235.
- [7] JIANG D E, CARTER E A. First-principles study of the interfacial adhesion between SiO₂ and MoSi₂ [J]. Physical Review B, 2005, 72(16): 165410.
- [8] LAVOIE C, D'HEURLE F M, DETAVERNIER C, et al. Towards implementation of a nickel silicide process for CMOS technologies [J]. Microelectronic Engineering, 2003, 70(2/3/4): 144-157.
- [9] NAGASE T, YAMAUCHI I, OHNAKA I. Effect of rapid solidification on microstructure of various Fe_{29, 5-x}Si_{70, 5-x} (0.0 ≤ x ≤ 3.7) alloys [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2000, 312(1): 295-301.
- [10] ZHANG S L, ÖSTLING M. Metal silicides in CMOS technology: past, present, and future trends [J]. Critical Reviews in Solid State & Materials Sciences, 2003, 28(1): 1-129.
- [11] LI C Y, YU Z H, LIU H Z, et al. High pressure and high temperature *in situ* X-ray diffraction study on the structural stability of tantalum disilicide [J]. Solid State Communications, 2013, 157: 1-5.
- [12] KNOEDLER C M, DOUGLASS D H. Superconductivity in NbGe₂, and isostructural C-40 compounds [J]. Journal of Low Temperature Physics, 1979, 37(1/2): 189-218.
- [13] GOTTLIEB U, LASJAUNIAS J C, THOLENCE J L, et al. Superconductivity in TaSi₂ single crystals [J]. Physical

- Review B, 1992, 45(9): 4803-4806.
- [14] NAVA F, MAZZEGA E, MICHELINI M, et al. Analysis of the electrical resistivity of Ti, Mo, Ta, and W mono-crystalline disilicides [J]. Journal of Applied Physics, 1989, 65(4): 1584-1590.
- [15] ABU-SAMAH F S, DARWISH A A A, MANSOUR A N. Temperature dependent of the current-voltage (*I-V*) characteristics of TaSi₂/n-Si structure [J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2013, 16(6): 1988-1991.
- [16] MAO H K, XU J A, BELL P M. Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions [J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 1986, 91(B5): 4673-4676.
- [17] HAMMERSLEY A P, SVENSSON S O, HANFLAND M, et al. Two-dimensional detector software: from real detector to idealised image or two-theta scan [J]. High Pressure Research, 1996, 14(4/5/6): 14.
- [18] LARSON A C, VON DREELE R B. General structure analysis system (GSAS): LAUR 86-748 [R]. USA: Los Alamos National Laboratory, 2004.
- [19] TOBY B H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS [J]. Journal of Applied Crystallography, 2001, 34(2): 210-213.
- [20] RAMADAN A A, GOULD R D, ASHOUR A. On the Van der Pauw method of resistivity measurements [J]. Thin Solid Films, 1994, 239(2): 272-275.
- [21] SEGALL M D, LINDAN P J D, PROBERT M J, et al. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2002, 14(11): 2717-2744.
- [22] KOSOBUTSKY A V, SARKISOV S Y, BRUDNYI V N. Structural, elastic and electronic properties of GaSe under biaxial and uniaxial compressive stress [J]. Journal of Physics & Chemistry of Solids, 2013, 74(9): 1240-1248.
- [23] NAVA F, MAZZEGA E, MICHELINI M, et al. Analysis of the electrical resistivity of Ti, Mo, Ta, and W mono-crystalline disilicides [J]. Journal of Applied Physics, 1989, 65(4): 1584-1590.

高压下六方 TaSi₂ 晶体基于结构稳定性的 电学输运性质

李晓阳, 陆 阳, 晏 浩

(北京高压科学研究中心, 上海 201203)

摘要: 作为一类稳定的低电阻及高温材料, 二硅化钽 (TaSi₂) 被广泛应用于集成电路中。因此, 其电学稳定性和结构稳定性同样重要。报导了高压下六方 TaSi₂ 晶体基于结构稳定性的电学输运性质。通过同步辐射 X 射线衍射和拉曼光谱实验研究了 TaSi₂ 晶体在压力高达 20 GPa 时稳定的结晶学结构, 并通过原位高压电阻测量发现, 当压力增加到 16.3 GPa 时, TaSi₂ 的电阻率趋于稳定在 $2 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 左右; 进一步理论计算了压力下 TaSi₂ 的电子结构, 以进一步理解其金属性行为。

关键词: 二硅化钽; 高压; 晶体结构; 电学输运性质

中图分类号: O521.21

文献标志码: A

Pressure-Induced Electrical Transport Anomaly, Structure Evolution and Vibration Change in Layered Material 1T-TiTe₂*

GU Kemin^{1,2}, YAN Hao¹, KE Feng¹, DENG Wen¹, XU Jianing¹, CHEN Bin¹

(1. Center for High Pressure Science and Technology Advanced Research,
Shanghai 201203, China;

2. Graduate School, China Academy of Engineering Physics,
Beijing 100088, China)

Abstract: We conducted a systematic study on pressure-dependent electrical, vibrational and structural properties of titanium ditelluride up to 43.4 GPa. The room-temperature resistivity shows a series of anomaly changes at around 6, 13 and 22 GPa. Low-temperature resistance measurement was also employed to better understand the electronic structure and we observed the superconductivity at about 6 GPa successfully. Raman spectroscopy and X-ray diffraction (XRD) experiment show a topological phase transition at about 6 GPa followed by a structure phase transition at about 13 GPa. The $P\bar{3}m1$ to $C2/m$ phase transition begins from about 13 GPa and completes at about 22 GPa. The XRD data correlate well with our electronic transport measurement result, which shows a pressure-induced structure evolution and electronic structure modification. Therefore titanium ditelluride may provide us with a new perspective to understand the high pressure behaviors in transition metal dichalcogenides.

Keywords: resistivity; high pressure; superconductivity; structure phase transition; transition metal dichalcogenides

CLC number: O521.2

Document code: A

Transition metal dichalcogenides (TMDs), as a new emerging family of graphene-like layered materials, have raised tremendous interest owing to their rich physical properties and promising potential applications^[1-5]. TMDs share the same molecular structure X-M-X, where M is a transition metal atom (Mo, W, Ti and so on) and X is a chalcogenide atom (S, Se and Te). MX₂ is composed of stacked tri-atomic sheets with metal atom sandwiched between two sheets of chalcogenide atoms, and the intra bond of metal and chalcogenide is much stronger than the inter layer van der Waals force.

Among TMDs, titanium ditelluride (TiTe₂) has raised considerable interest due to its unusual electrical properties, rich intercalation chemistry and wide potential of use. 1T-TiTe₂ is confirmed to be quasi-two-dimensional Fermi liquid in detail by high-resolution angle-resolved photoelectron spectroscopy (ARPES) and density-functional band calculations^[6]. Anomalous electronic transport properties were found in back-gated field-effect transistors with 1T-TiTe₂ semimetal thin-film channels^[7]. 1T-TiTe₂ is a semimetal which has a 0.6 eV overlap of its conduction band and valence band^[8]. Previous studies

* **Received date:** 2018-05-21; **Revised date:** 2018-06-04

Biography: GU Kemin(1992—), male, master, major in condensed matter physics. E-mail: Kemin.gu@hpstar.ac.cn

Corresponding author: CHEN Bin(1950—), male, Ph. D., one thousand talent, expertise in material science.

E-mail: binchen@hpstar.ac.cn

have predicted that TiTe_2 undergoes a series of topological phase transition under high pressure^[9].

Pressure has been proven to be a clean and powerful way to tune the structure and electronic orders of materials. Layered material In_2Se_3 undergoes a rhombohedral to cubic structural transition in 15.9–35.6 GPa and shows a decompression driven T_C (onset temperature of superconductivity) enhancement^[10]. A pressure-induced $Pnma$ to $Cmcm$ structural transition of SnS is found at about 12.6 GPa^[11]. The pressure-induced semiconducting to metallic transition has been reported in MoS_2 ^[12]. Superconductivity has also been introduced successfully in WTe_2 ^[13], MoTe_2 ^[14] and ZrTe_5 ^[15]. In the case of TiTe_2 , the fact that Ti-3d and Te-5p electrons are very sensitive to external pressure gives us some guidance in understanding the high pressure behavior of TiTe_2 . Room-temperature resistivity measurement combined with X-ray diffraction (XRD) patterns at different pressures is important to understand the high pressure properties of TiTe_2 , yet there is few experimental report up to date.

Here we report our experimental result of high pressure electrical transport properties and XRD of 1T- TiTe_2 up to 43 GPa. We found that the resistivity at room temperature goes through a series of anomaly changes under high pressure. To better understand these resistivity anomalies, we performed the low-temperature resistance measurement of TiTe_2 at high pressure and observed superconductivity at about 6 GPa. T_C first increases with increasing pressure to 13 GPa, and then increases slowly from 13 GPa to 22 GPa, and keeps constant to the highest pressure 43 GPa achieved in this work. Raman spectra together with XRD patterns show a topological phase transition at around 6 GPa followed by a structure phase transition from trigonal $P\bar{3}m1$ to monoclinic $C2/m$ phase.

1 Methods

The single crystalline TiTe_2 sample were purchased from 2D Material company. The sample was crystalized to layered bulk form with 5 mm×5 mm in size and 1 mm in thickness. We used energy dispersive spectrum (EDS) to detect the composition of the sample and the measured atomic ratio was $\text{Ti} : \text{Te} = 1 : 2.001$, which was almost the perfect stoichiometry ratio. Powder XRD was employed with Cu K_α line using a PANalytical X-Pert Pro diffractometer. The resistance data collected at room temperature were measured in a symmetric diamond anvil cell while the low-temperature data were collected using the Be-Cu diamond anvil cell. The diamond culet was 300 μm in diameter. The Be-Cu gasket was initially pre-indented to the thickness of 35 μm , and then a hole of 280 μm was drilled in it using a laser drilling system. A mixture of epoxy and cubic boron nitride (cBN) powder was pressed into the hole to form an insulating layer between the electrodes and the Be-Cu gasket. A hole of 120 μm in diameter was re-drilled in the cBN+epoxy gasket as a sample chamber. TiTe_2 sample was cut into the size of 50 μm ×50 μm ×10 μm . A Pt sheet in thickness of 4 μm was cut in to 200 μm ×10 μm and connected to 4 corners of the sample. Silver paste was employed to glue the Pt sheet and the sample. We used silicon oil as the pressure-transmitting medium to ensure a quasi-hydrostatic condition. Several ruby balls were loaded into the sample chamber as pressure calibrant^[16]. The van der Pauw four-probes method was employed to eliminate the contact resistance^[17]. We performed high pressure XRD at Beamline 12.2.2 of the Advanced Light Source at Lawrence Berkeley National Laboratory. Neon was used as a pressure transmitting medium for synchrotron XRD experiments^[18]. The DIOPTAS^[19] program was used for image integrations and the Le Bail method was employed to fit the XRD data using the Fullprof program^[20-21].

2 Results and Discussionss

The XRD pattern of powder sample TiTe₂ is shown in Fig. 1(a). The structure of TiTe₂ is trigonal $P\bar{3}m1$ (shown in Fig. 1(b)), the same as reported previously^[22].

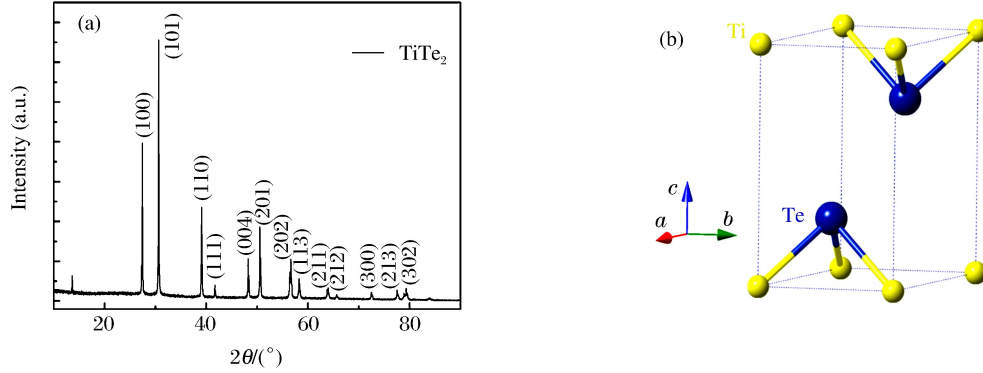


Fig. 1 (a) XRD pattern of powder TiTe₂ collected at ambient condition; (b) Trigonal $P\bar{3}m1$ structure of TiTe₂ (Yellow and blue balls represent Ti and Te atom respectively.)

Fig. 2 shows the room-temperature resistivity data $\rho(T)$ obtained at various pressure points between 2–43 GPa. During compression, the resistivity of TiTe₂ first decreases sharply, reaching a minimum at around 6 GPa. With further compression, the resistivity increases slightly as pressure increases to about 13 GPa, followed by a relatively fast increase up to 22 GPa. The resistivity of TiTe₂ remains relatively constant as pressure rises to about 43 GPa. In decompression, the resistivity increases with decreasing pressure till 3.2 GPa, which behaves totally differently compared with the compression result. This novel behavior of resistivity of TiTe₂ triggers our interests towards the high pressure

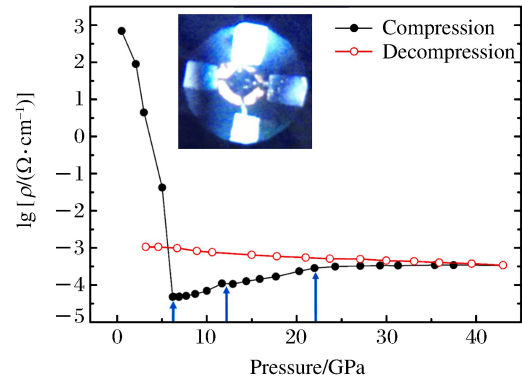


Fig. 2 Room-temperature resistivity changes with pressure (The black dots and red circles are compression and decompression data, respectively. Inset is the setup of this measurement.)

measurement of electrical properties. To get a better insight of electronic transport properties of TiTe₂, we performed the low-temperature resistance experiment, and the results are shown in Fig. 3.

The compression temperature-dependent resistance data $R(T)$ at different pressure points between 3.7–36.8 GPa with a large temperature scale (2–300 K) is shown in Fig. 3(a). The resistance data at 3.7 GPa shows a typical metallic behavior with a linear decrease in resistance as the temperature is lowered. Upon increasing pressure, we observed a drop in resistance at 7.2 GPa, implying a pressure-induced re-entrant superconductivity^[23]. The onset of superconductivity presents to the highest pressure of about 36.8 GPa.

Low-temperature (2–10 K) resistivity of TiTe₂ collected at various pressure between 7.2–36.8 GPa is shown in Fig. 3(b). The onset temperature of superconductivity (T_c) at 7.2 GPa is 3.8 K, it goes through a slight increase to about 5.3 K at 13 GPa, and increases continually to 6.3 K at around 22 GPa, above which T_c remains almost constant as the pressure increases to 36.8 GPa. Below we fur-

ther discuss the evolution of T_C as a function of pressure. It can be seen that T_C is divided into three regions, which agrees well with the room-temperature resistivity measurement.

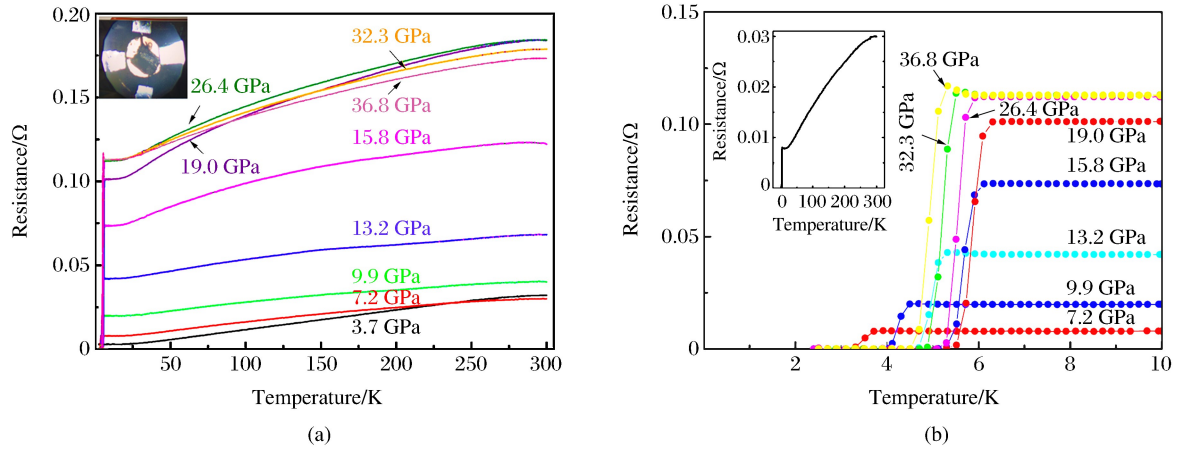


Fig. 3 (a) Resistance of TiTe_2 between 2–300 K measured at various pressures;
(b) Low-temperature regime of the resistivity of TiTe_2 under high pressure up to 36.8 GPa

In order to investigate the possible correlation between atomic structure and electrical transport property, we performed synchrotron XRD experiments under pressures up to 43.4 GPa. The collected XRD patterns are shown in Fig. 4(a). At pressure lower than about 10 GPa, the XRD patterns are refined to trigonal structure of $P\bar{3}m1$ space group. It is the same structure as under the ambient pressure. At pressure above 10 GPa, due to the strong preferred orientation of the compressed TiTe_2 sample, the XRD patterns were refined using the Le Bail method.

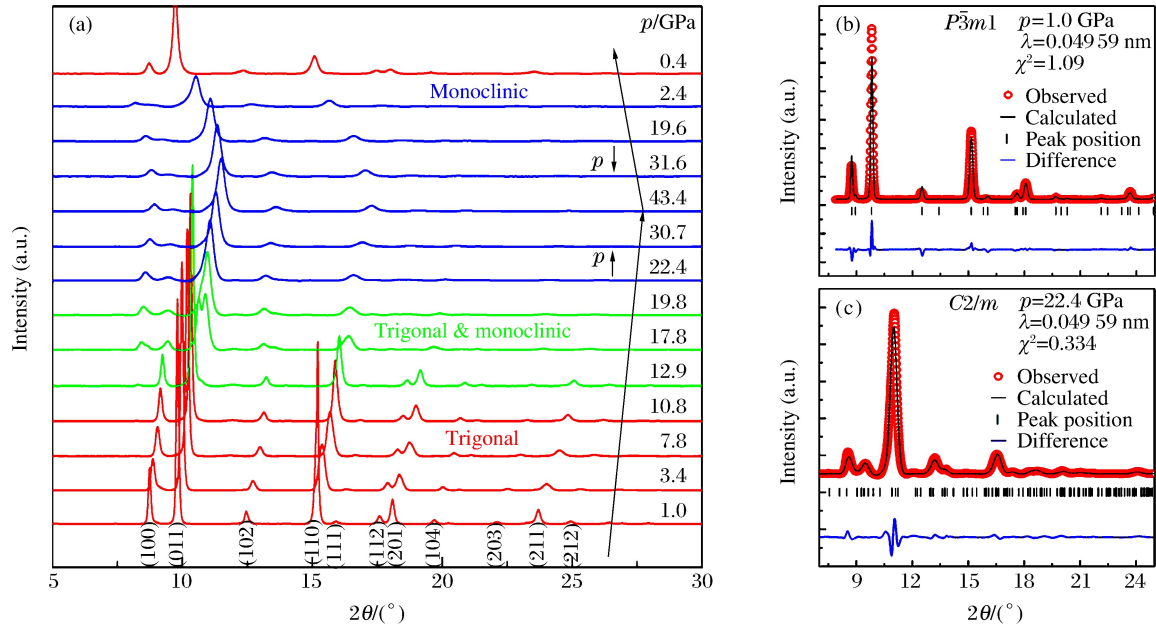


Fig. 4 (a) Synchrotron XRD patterns of TiTe_2 collected at various pressures up to 43.4 GPa;
(b) Representative refinement of patterns collected at 1.0 GPa and (c) 22.4 GPa

It can be seen that the ambient crystal structure of TiTe_2 (trigonal $P\bar{3}m1$ space group) is stable up to about 10.8 GPa. A structure phase transition from $P\bar{3}m1$ to $C2/m$ starts at around 13 GPa and com-

pletes at about 22 GPa. In the pressure range of 13–22 GPa the structure of TiTe₂ corresponds to a mixture phase of lower-pressure trigonal phase and high-pressure monoclinic phase, while the latter is quite stable till the highest pressure achieved in this work. During decompression, the high pressure phase can survive down to 2.4 GPa. When the pressure is further released to ambient condition, TiTe₂ returns to its trigonal structure. The normalized lattice parameters a/a_0 , c/c_0 , V/V_0 and the c/a ratio of TiTe₂ up to 15 GPa are plotted in Fig. 5 (in which a_0 , c_0 , V_0 are the lattice parameters at the first pressure point 1.0 GPa). From a/a_0 and V/V_0 we could know that there is a slightly lattice distortion at about 6 GPa.

The c/a ratio drops to a minimum at about 6 GPa, indicating a possible topological phase transition as is reported in BiTeI^[24] and BiTeBr^[25], respectively. It is interesting to mention that in compression procedure at 13 GPa and 22 GPa the room-temperature resistivity and T_C both show anomalous changes. And in decompression, the resistivity increase slowly with decreasing pressure until 3.2 GPa, the structure phase transition correlates well with our electrical transport measurement. Fig. 6 shows the structure phase transition together with the resistivity and superconductivity phase diagram. From Fig. 6 we can see that the anomaly changes of resistivity and T_C at 13 GPa and 22 GPa are attributed to the structure phase transition. The resistivity of the high pressure trigonal phase is larger than that of the low pressure monoclinic phase. At lower pressure of about 6 GPa, the resistivity decreases to a minimum and T_C emerges at the same pressure. No structure phase transition is observed here, indicating there might be an electronic structure phase transition.

To better explicate the resistivity drop and superconducting transition at about 6 GPa, *In situ* Raman spectroscopy experiments are conducted to clarify its vibration modes changes with different pressure. Raman spectroscopy is commonly used to gain the insight of lattice vibrations of crystalline and has often been used to probe two prominent vibration modes (A_{1g} and E_g)^[26] of layered material TiTe₂, the results are shown in Fig. 7.

In Fig. 7(a) we can see that a new Raman peak emerges at a very small external pressure and E_g mode disappears gradually and the new peak dominates the spectra, suggesting an emergence of a new phonon mode. In further compression, this evolution seems completed at around 6 GPa. Above 10 GPa,

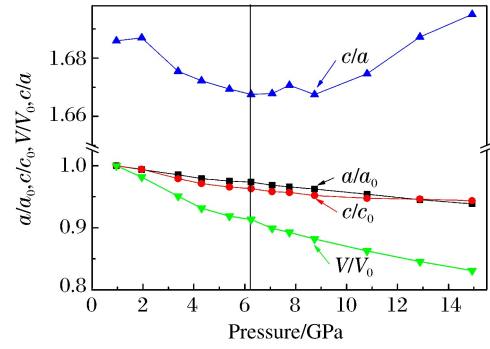


Fig. 5 Normalized lattice parameters a/a_0 , c/c_0 , V/V_0 and c/a ratio of TiTe₂ (A minimum of the ratio can be seen at around 6 GPa)

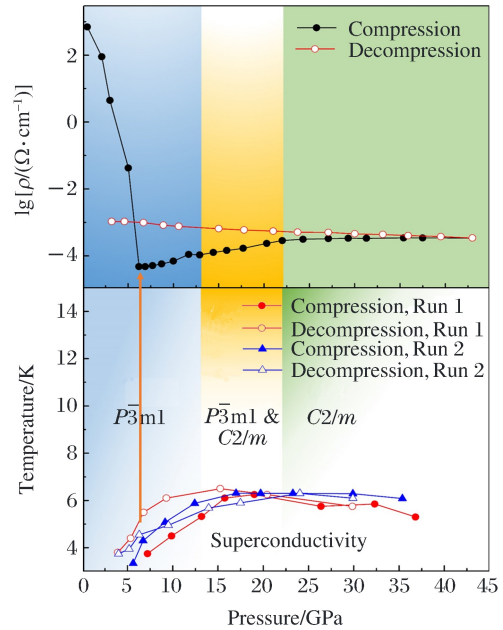


Fig. 6 Room temperature resistivity, structural and superconductivity phase diagram of TiTe₂ (The blue and red line represent Run 1 and Run 2 of superconducting phase respectively. The brown line shows the resistivity anomaly and superconductivity emergence at about 6 GPa.)

all Raman peaks broaden and lose the intensity, indicating the metallization of TiTe_2 . In Fig. 7(b) we can see the softening of the E_g mode from 4 GPa to 10 GPa. From the Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) and Mcmillan-Allen-Dynes theories^[27-28] we know that when the electron-phonon coupling (λ) overcomes the Coulomb repulsion, Cooper pairs is formed, resulting in the rise of superconductivity. The electron-phonon coupling formula is shown as

$$\lambda = N(E_F)D^2/M\omega_{ph}^2 \quad (1)$$

Where $N(E_F)$ is the density of state at Fermi surface, D is the deformation potential, M is the effective mass of the atom and ω_{ph} is the phonon frequency. So the superconductivity phase transition at about 6 GPa can be understood in such way: new Raman mode and the phonon softening have increased the intensity of electron phonon coupling, which results in the occurrence of the superconductivity phase transition.

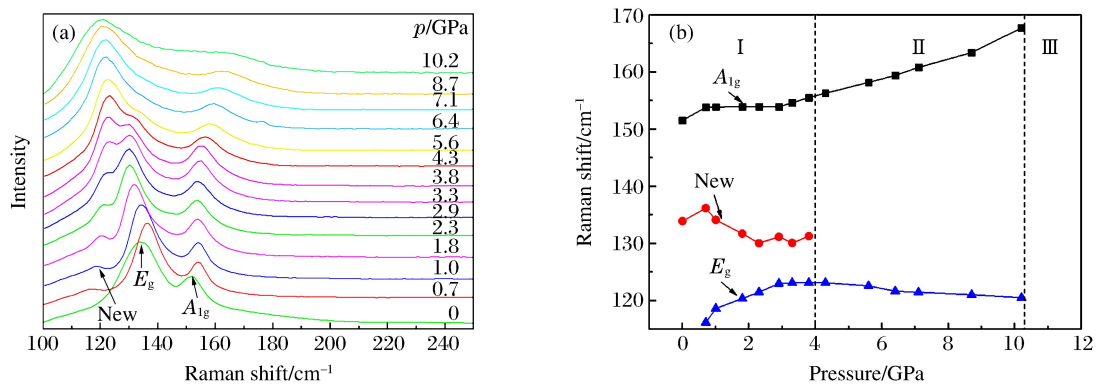


Fig. 7 (a) Raman spectra of TiTe_2 up to 10 GPa (A new peak emerged at a relatively low external pressure of 0.7 GPa); (b) Raman peaks of TiTe_2 (A phonon softening can be seen from 4–10 GPa)

3 Conclusions

We investigated the room-temperature resistivity of TiTe_2 at high pressure up to 43 GPa, and observed the resistivity anomalies at 6, 13 and 22 GPa during compression. Low-temperature resistance measurement was employed to better understand the electrical transport properties of TiTe_2 , and superconductivity was observed successfully. The superconducting transition temperature shows similar behavior as the resistivity. High pressure XRD was employed to investigate the correlation between structural properties and electrical transport properties. The structure phase transition of TiTe_2 starts at about 13 GPa and completes at about 22 GPa. The lattice parameter c/a ratio shows a possible topological electronic structure phase transition, which can explain the resistivity anomaly at around 6 GPa. This result correlates well with our electrical transport properties measurement. Raman spectra was conducted to better clarify the superconductivity phase transition and the resistivity anomaly at about 6 GPa. The emerging of new Raman peak and phonon softening in E_g mode may have increased the intensity of electron phonon coupling, which results in the occurrence of superconductivity in 1T- TiTe_2 .

Acknowledgements: We thank Dr. Resta A. Susilo (HPSTAR) for his helpful discussions. The support of WANG Xin is really a great encouragement for us. The authors acknowledge the use of beamline 12.2.2 at the Advanced Light Source, Lawrence Berkeley National Laboratory.

References:

- [1] ALI M N, XIONG J, FLYNN S, et al. Large, non-saturating magnetoresistance in WTe₂ [J]. *Nature*, 2014, 514(7521):205-208.
- [2] CHHOWALLA M, SHIN H S, EDA G, et al. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets [J]. *Nature Chemistry*, 2013, 5(4):263-275.
- [3] RADISAVLJEVIC B, RADENOVIC A, BRIVIO J, et al. Single-layer MoS₂ transistors [J]. *Nature Nanotechnology*, 2011, 6(3):147-150.
- [4] CHEN Y, KE F, CI P, et al. Pressurizing field-effect transistors of few-layer MoS₂ in a diamond anvil cell [J]. *Nano Letters*, 2017, 17(1):194-199.
- [5] YAN J, KE F, LIU C, et al. Pressure-driven semiconducting-semimetallic transition in SnSe [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(6):5012-5018.
- [6] CLAESSEN R, ANDERSON R O, GWEON G, et al. Complete band-structure determination of the quasi-two-dimensional Fermi-liquid reference compound TiTe₂ [J]. *Physical Review B: Condensed Matter*, 1996, 54(4):2453-2462.
- [7] KHAN J, NOLEN C M, TEWELDEBRHAN D, et al. Anomalous electron transport in back-gated field-effect transistors with TiTe₂ semimetal thin-film channels [J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 100(4):183-187.
- [8] DE BOER D K G, VAN BRUGGEN C F, BUS G W, et al. Titanium ditelluride: Band structure, photoemission, and electrical and magnetic properties [J]. *Physical Review B: Condensed Matter*, 1984, 29(29):6797-6809.
- [9] ZHANG Q, CHENG Y, SCHWINGENSCHLÖGL U. Series of topological phase transitions in TiTe₂, under strain [J]. *Physical Review B*, 2013, 88(15):155317-155322.
- [10] FENG K, DONG H, CHEN Y, et al. Decompression-driven superconductivity enhancement in In₂Se₃ [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(4):1701983-1701988.
- [11] KE F, YANG J, LIU C, et al. High-pressure electrical-transport properties of SnS₂: experimental and theoretical approaches [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(12):6033-6038.
- [12] NAYAK A P, BHATTACHARYYA S, ZHU J, et al. Pressure-induced semiconducting to metallic transition in multilayered molybdenum disulphide [J]. *Nature Communications*, 2014, 5(6183):536-538.
- [13] PAN X C, CHEN X, LIU H, et al. Pressure-driven dome-shaped superconductivity and electronic structural evolution in tungsten ditelluride [J]. *Nature Communications*, 2015, 6:7805-7811.
- [14] QI Y, NAUMOV P G, ALI M N, et al. Superconductivity in Weyl semimetal candidate MoTe₂ [J]. *Nature Communications*, 2016, 7:11038-11043.
- [15] ZHOU Y, WU J, NING W, et al. Pressure-induced superconductivity in a three-dimensional topological material ZrTe₅ [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2016, 113(11):2904-2909.
- [16] MAO H K, XU J, BELL P M. Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions [J]. *Journal of Geophysical Research Solid Earth*, 1986, 91(B5):4673-4676.
- [17] VAN DER PAUW L. A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape [J]. *Philips Technical Review*, 1958, 20(8):220-224.
- [18] CHIJOKE A D, NELLIS W J, SOLDATOV A, et al. The ruby pressure standard to 150 GPa [J]. *Journal of Applied Physics*, 2005, 98(11):114905-114905.
- [19] PRESCHER C, PRAKAPENKA V B. A program for reduction of two-dimensional X-ray diffraction data and data exploration [J]. *High Pressure Research*, 2015, 35(3):285-288.
- [20] ROISNEL T, RODRIGUEZ-CARVAJALL J. WINPLOTR: a windows tool for powder diffraction pattern analysis [J]. *Materials Science Forum*, 2001, 378(1):118-123.
- [21] RODRÍGUEZ-CARVAJAL J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction [J]. *Physica B: Condensed Matter*, 1993, 192(1/2):55-69.
- [22] RAJAJI V, DUTTA U, SREEPARVATHY P C, et al. Structural, vibrational, and electrical properties of 1T-TiTe₂, under hydrostatic pressure: experiments and theory [J]. *Physical Review B*, 2018, 97(8):085107-085122.

- [23] YOMO R, YAMAYA K. Pressure effect on competition between charge density wave and superconductivity in ZrTe_3 : appearance of pressure-induced reentrant superconductivity [J]. *Physical Review B*, 2005, 71(13): 2508-2513.
- [24] XI X, MA C, LIU Z, et al. Signatures of a pressure-induced topological quantum phase transition in BiTeI [J]. *Physical Review Letters*, 2013, 111(15): 155701-155708.
- [25] OHMURA A, HIGUCHI Y, OCHIAI T, et al. Pressure-induced topological phase transition in the polar semiconductor BiTeBr [J]. *Physical Review B*, 2017, 95(12): 12527-12532.
- [26] HANGYO M, NAKASHIMA S I, MITSUISHI A. Raman spectroscopic studies of MX_2 -type layered compounds [J]. *Ferroelectrics*, 1983, 52(1): 151-159.
- [27] BARDEEN J, COOPER L N, SCHRIEFFER J R. Microscopic theory of superconductivity [J]. *Journal of Superconductivity*, 1957, 106(106): 162-164.
- [28] MCMILLAN W L. Transition temperature of strong-coupled superconductors [J]. *Physical Review*, 1968, 167(2): 331-344.

压力诱导的层状结构二碲化钛电输运性质、 结构演变和振动性质的变化

古可民^{1,2}, 晏 浩¹, 柯 峰¹, 邓 文¹, 许家宁¹, 陈 斌¹

(1. 北京高压科学研究中心, 上海 201203;

2. 中国工程物理研究院研究生院, 北京 100088)

摘要:系统地研究了层状二碲化钛在压力(至 43.4 GPa)作用下的电输运、晶格振动和结构性质。室温下样品的电阻率在 6、13 和 22 GPa 附近表现出一系列的异常。为更好地研究二碲化钛的电子结构,测试了样品的低温电阻,在约 6 GPa 处观察到超导转变。综合拉曼光谱和 X 射线衍射(XRD)实验结果发现:二碲化钛在 6 GPa 附近可能发生拓扑相变;继续加压至约 13 GPa,样品发生从三角晶系到单斜晶系的结构相变,相变到 22 GPa 附近完全结束。XRD 数据与电输运结果相互印证,揭示了样品在压力诱导下的结构演变和电子结构变化。因此,二碲化钛为人们了解过渡金属二硫化物提供了一个全新的视角。

关键词:电阻率;高压;超导;结构相变;过渡金属二硫化物

中图分类号: O521.2

文献标识码: A

高温高压合成翡翠的谱学特征初探^{*}

邢莹莹^{1,2}, 何涌²

(1. 华南理工大学广州学院珠宝学院, 广东 广州 510800;

2. 中国地质大学(武汉)材料与化学学院, 湖北 武汉 430074)

摘要:通过电子探针、X射线粉晶衍射、傅里叶变化红外光谱、激光拉曼光谱、紫外-可见光吸收光谱和光致发光光谱对合成翡翠矿物谱学特征及呈色机理进行系统的测试与分析。研究结果显示,合成翡翠与天然翡翠外观、矿物成分、拉曼光谱及光致发光光谱表征基本一致,但红外吸收光谱、紫外光谱以及化学成分均出现较为明显的差异,具体表现为:较低的Fe含量导致可见光区域内437 nm吸收谱带缺失;由于微量元素的含量和形成环境差异,导致红外光谱表征中 $\nu(\text{M}/\text{Cr}-\text{O})$ 和 $\nu_{\text{as}}(\text{M}-\text{OH})$ 伸缩振动所致的红外吸收谱带表征出与天然翡翠较大的差异。

关键词:高温高压;合成翡翠;谱学表征;矿物学特征

中图分类号:O521.2

文献标识码:A

翡翠是由硬玉或由硬玉及其他钠质(钠铬辉石)或钠钙质辉石(绿辉石)组成的具工艺价值的矿物集合体,可含少量角闪石、钠长石、铬铁矿等矿物。翡翠作为“玉石之王”,一直以来以其色彩艳丽、质地细腻、品味高雅等特性深受人们喜爱,成为珠宝市场的重要玉石品种。

目前,具有商业开采价值的翡翠原生矿主要产自缅甸西北部帕敢地区,对于缅甸翡翠成因问题仍然众说纷纭,归纳起来主要有4种:岩浆成因、变质成因、交代成因和新岩浆成因,但争议的焦点主要集中在是岩浆成因还是变质成因的问题上。20世纪中叶以后,随着新产地不断发现,矿物学家认为天然翡翠系中低温、超高压下的产物。美国的贝尔(Ball)和罗赛布姆(Roseboom)于1969年曾用实验方法研究出了形成硬玉的温度-压力关系曲线,发现形成硬玉温度的下限约为400℃,压力约1.8 GPa。温度越高,要求压力越大,才能形成硬玉,并且在较大的温度区间内均能形成硬玉,人工合成翡翠便是模拟这种条件开展研究工作。1985年,美国通用电气公司(GE)宣布人工合成翡翠实验成功。方法是用粉末状钠、铝和二氧化硅加热至2700℃高温熔融,然后将熔融体冷却,固结成一种玻璃状物体,再磨碎,置于制造人造钻石的高压炉中加热,压力最高达1 GPa。为了获得各种颜色的翡翠,可以加进一些“染料”,例如加少量铬便成绿色,加多些铬就成黑色,加少量锰可以得到紫色等。这种在高压下加热结晶的产物,即为人造翡翠,其颜色外表均匀与天然翡翠极为相似,可制造出的最大翡翠玉块直径为1.25 cm,厚为0.3 cm^[1]。

2005年,GE公司申请合成翡翠专利,该合成翡翠颜色翠绿,透明度高,结晶度好,可与自然界中少见的高档翡翠相媲美,且肉眼几乎分辨不出其与天然翡翠的差别。GE合成翡翠的出现具有重要的科学及社会意义,不但为宝石学领域提供新的研究方向,也为我国合成翡翠的研究提出新的要求。本研究采用电子探针、X射线粉晶衍射、傅里叶变换红外光谱、激光拉曼光谱、紫外-可见光吸收光谱和光致发光光谱对合成翡翠进行系统的测试与分析,旨在探讨其矿物谱学特征及呈色机理,为鉴定与后续研究提供科学理论依据。

^{*} 收稿日期:2018-04-23;修回日期:2018-05-25

基金项目:国家自然科学基金(41272049)

作者简介:邢莹莹(1984—),女,博士研究生,副教授,主要从事宝石矿物学研究. E-mail: xingyy@gcu.edu.cn

1 实验

1.1 样品及基本特征

选取 GE 公司合成翡翠 SJ-1 及天然翡翠 NJ-1 为实验样品(图 1)。常规宝石学测试结果显示,合成翡翠外观呈椭圆形弧面、正绿色、微透明-半透明,结构细腻,玻璃光泽。样品折射率、密度、可见光吸收光谱等数据与天然翡翠相同,即折射率为 1.66,比重为 3.33,长波紫外灯 LWUV 下呈弱白色,短波紫外灯 SWUV 下呈弱、中等强度的绿色,且样品呈现透明状。



图1 合成翡翠(SJ-1)和天然翡翠样品(NJ-1)

Fig. 1 Synthetic (SJ-1) and natural (NJ-1) jadeite samples

1.2 测试方法

电子探针:采用中国地质大学(武汉)地质过程与矿产资源国家重点实验室中 JXA8100 型电子探针测试,加速电压 15 kV,束流 200 nA,束斑 $2\ \mu\text{m}$ 。定量分析精度:含量(质量分数) $>5\%$ 时好于 1% ,含量 $1\%\sim 5\%$ 时好于 5% 。

X 射线粉晶衍射:采用同济大学材料分析测试中心布鲁克 D8 型 X 射线粉晶衍射仪,测量样品的矿物成分。测试条件:管电压 40 kV,管电流 40 mA, Cu K_{α} 靶, $DS=SS=1^{\circ}$, $RS=0.3$,扫描范围 $0^{\circ}\sim 70^{\circ}$,扫描时间约 30 min。

傅里叶变换红外光谱测试(FTIR)。反射法,仪器型号 Nicolet 550 型(Nicolet 公司),测试样品的红外吸收光谱,测试条件:分辨率为 4,扫描范围为 $400\sim 2000\ \text{cm}^{-1}$,扫描次数为 32。透射法,仪器型号 Nicolet 550 型(Nicolet 公司),测试样品的红外吸收光谱,测试条件:分辨率为 4,扫描范围为 $4000\sim 2000\ \text{cm}^{-1}$,扫描次数为 32。图谱均采用 OPUS 5.5 软件进行处理,采用自动基线校正,并且用 9 点的平滑点数处理图谱,然后对图谱进行拟合处理,求出其准确的峰位。

拉曼光谱测试采用 Thermo Scientific DXR 型显微激光拉曼光谱仪。测试条件:532 nm(Ar 离子激光器),输出功率为 25 mW,样品表面功率约为 3.4 mW,扫描次数 20,扫描范围 $2000\sim 0\ \text{cm}^{-1}$,选取样品无明显杂质矿物处进行测试。

紫外-可见光吸收光谱测试采用广州标旗电子科技有限公司 GEM-3000 紫外-可见光分光光度计。测试条件为:波段范围为 $250\sim 1000\ \text{nm}$,积分时间 100 ms,平均次数为 20 次,平滑宽度为 1,触发阈值为 1000。

光致发光光谱采用广州标旗电子科技有限公司 PL-3000 型光谱仪在室温下测得,测量时所用激发光的波长为 405 nm,扫描范围为 $400\sim 1000\ \text{nm}$ 。

2 样品测试结果及讨论

2.1 合成翡翠的化学成分及矿物组成

经 EPMA-JXA8100 型电子探针测定,合成翡翠样品的主要化学成分 SiO_2 平均含量为 60.97%(质

量分数), Al_2O_3 为 24.19%, Na_2O 为 14.13%;并含有微量的杂质元素,其中 Cr_2O_3 为 0.064%, K_2O 为 0.025%, CaO 为 0.057%,见表 1。与天然翡翠相比,GE 合成翡翠的化学成分以贫 Fe 为特征,且 Ca、Mg 明显偏低^[2-3]。

表 1 合成翡翠与天然翡翠样品的化学成分
Table 1 Chemical analyses of synthetic and natural jadeite samples (%)

Sample	Na_2O	Cr_2O_3	K_2O	MgO	MnO	CaO	Al_2O_3	FeO	TiO_2	SiO_2	Total
NJ-1	13.721	0.073	0.052	0.370	0.012	0.962	22.467	1.870	0.092	59.951	99.570
SJ-2-1	15.087	0.062	0.016	0.006	0.018	0.044	24.787	0.025	0	59.478	99.523
SJ-2-2	13.847	0.064	0.028	0	0	0.063	23.826	0.015	0	62.353	100.196
SJ-2-3	13.446	0.066	0.031	0.016	0	0.064	23.962	0	0	61.090	98.675
SJ-2AVE	14.130	0.064	0.025	0.007	0.006	0.057	24.190	0.013	0	60.970	

硬玉矿物 XRD 特征衍射峰表征为晶面间距 $d=0.429\text{ nm}(2\theta=20.6^\circ)$ 、 $d=0.292\text{ nm}(2\theta=30.46^\circ)$ 、 $d=0.284\text{ nm}(2\theta=31.47^\circ)$ 、 $d=0.249\text{ nm}(2\theta=35.92^\circ)$ 以及 $d=0.242\text{ nm}(2\theta=37.02^\circ)$ 。图 2 为合成翡翠(SJ-1)与天然翡翠(NJ-1)X 射线粉晶衍射图。由图 2 可知,GE 合成翡翠与天然翡翠的 XRD 谱峰较为一致,主要矿物成分均为硬玉。此外,天然翡翠中含有较多的杂质矿物,如钠长石、方沸石、角闪石等,但 GE 合成翡翠表征为相对较窄且尖锐的硬玉粉晶衍射峰,且无明显杂相。通过对比,GE 合成翡翠主要组成矿物为较为纯净的硬玉,且具有较好的结晶度^[4]。

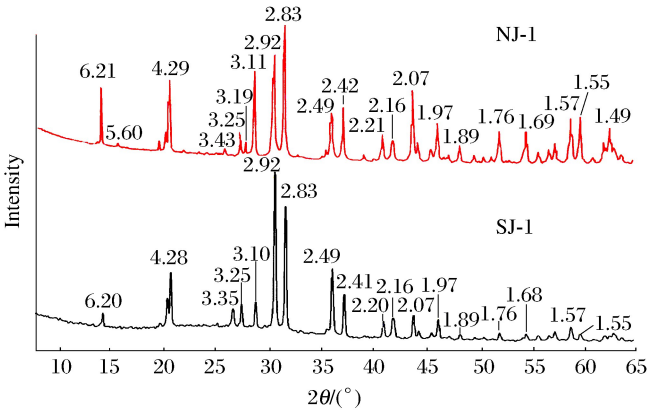


图 2 合成翡翠(SJ-1)与天然翡翠(NJ-1)X 射线粉晶衍射图
Fig. 2 XRD spectra of synthetic (SJ-1) and natural (NJ-1) jadeite samples

2.2 合成翡翠的红外光谱表征

采用 OPUS 5.5 对合成翡翠在 $2000\sim400\text{ cm}^{-1}$ 、 $4000\sim2600\text{ cm}^{-1}$ 范围内的红外吸收光谱进行拟合处理,得到准确的谱峰波数,拟合处理残差为 0.01。

反射法测量合成翡翠与天然翡翠的红外吸收光谱见图 3,测试波数范围为 $2000\sim400\text{ cm}^{-1}$ 。合成翡翠与天然翡翠的红外吸收光谱特征与归属见表 2,表中 ν_{as} 为不对称伸缩振动, ν_{s} 为对称伸缩振动, β 为面内弯曲振动, γ 为面外弯曲振动, δ 为变形振动, δ_{s} 为对称变形振动。测试结果显示,合成翡翠与天然翡翠谱形基本一致,各吸收峰所处位置基本一致,但未表征合成过程中各种添加剂的红外光谱,其吸收峰更加尖锐,强度更大,结晶程度更好,与 XRD 的分析结果基本相符。

如果在等结构系列矿物的阳离子上发生类质同象置换时,红外光谱的变化一般只是表现为相应谱带的位移而不改变整个光谱的结构,随着置换离子质量的增大,吸收频率移向低频,反之则向高频移动^[5]。合成翡翠中 1089 cm^{-1} 处吸收强谱带、 1154 cm^{-1} 处弱吸收肩峰由 $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$ 反对称伸缩振动致红外吸收强谱带,而天然翡翠中由于 Ca、Mg 等杂质元素含量相对较高,其不等量替代 Al 易导致 $\nu_{\text{as}}(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$ 反对称伸缩振动致红外吸收谱带漂移,表征为 1077 cm^{-1} 吸收强谱带和 1164 cm^{-1} 吸收

肩峰。此外,合成翡翠中由 1054、999、919 和 846 cm^{-1} 组成的一组红外吸收谱带为 $\nu_{\text{as}}(\text{O—Si—O})$ 反对称伸缩振动所致,而天然翡翠中 $\nu_{\text{as}}(\text{O—Si—O})$ 反对称伸缩振动所致的红外吸收谱带表征为 959 和 856 cm^{-1} 处吸收弱峰。由 $\nu_{\text{s}}(\text{Si—O—Si})$ 对称伸缩振动致红外吸收谱带于合成翡翠与天然翡翠中吻合较好,均表征为 746 和 665 cm^{-1} 处吸收弱峰。天然翡翠中由 $\delta(\text{Si—O})$ 弯曲振动致红外吸收中强谱带出现于 582 cm^{-1} 处,而合成翡翠中稍有漂移,表征为 598 cm^{-1} 处吸收强谱带。合成翡翠中 540~300 cm^{-1} 的红外吸收谱带属 $\nu(\text{M/Cr—O})$ 伸缩振动所致,与天然翡翠中 $\nu(\text{M/Cr,Fe—O})$ 伸缩振动致红外吸收谱带特征存在一定的差异。

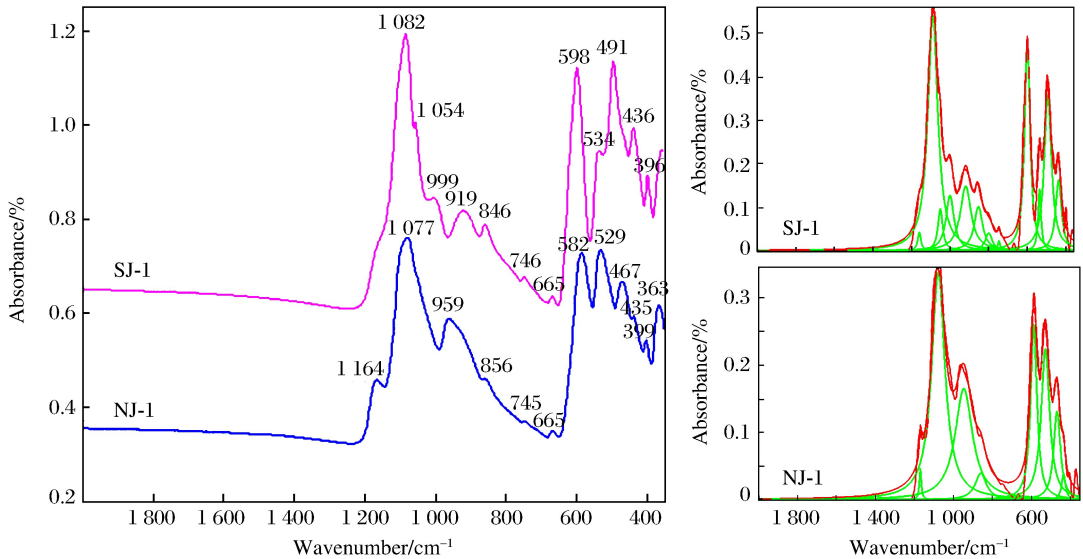


图 3 合成翡翠与天然翡翠红外光谱表征(2 000~400 cm^{-1})
Fig. 3 FTIR spectra of synthetic and natural jadeite samples (2 000-400 cm^{-1})

表 2 合成翡翠与天然翡翠的红外吸收光谱特征与归属

Table 2 Representation and attribution of FTIR of synthetic and natural jadeite samples		
Sample No.	Spectral peak/ cm^{-1}	Adscription
SJ-1	3 612, 3 470, 3 373	$\nu_{\text{as}}(\text{M—OH})$
	1 089, 1154	$\nu_{\text{as}}(\text{Si—O—Si})$
	1 054, 999, 919, 846	$\nu_{\text{as}}(\text{O—Si—O})$
	746, 665	$\nu_{\text{s}}(\text{Si—O—Si})$
	598	$\delta(\text{Si—O})$
	534, 491, 436, 396	$\nu(\text{M/Cr—O})$
	3 614, 3 541, 3 461, 3 397, 3 325, 3 228, 3 181	$\nu_{\text{as}}(\text{M—OH})$
NJ-1	1 077, 1 164	$\nu_{\text{as}}(\text{Si—O—Si})$
	959, 856	$\nu_{\text{as}}(\text{O—Si—O})$
	745, 665	$\nu_{\text{s}}(\text{Si—O—Si})$
	582	$\delta(\text{Si—O})$
	529, 467, 435, 399, 363	$\nu(\text{M/Cr, Fe—O})$

透射法测得波数范围 4 000~2 000 cm^{-1} 的红外吸收光谱见图 4。合成翡翠与天然翡翠中普遍存在结构水,与之相关的红外吸收谱带主要集中于 3 700~3 100 cm^{-1} 波数范围内,但峰位表征稍许漂移且峰形存在较大差异。硬玉晶粒中结构水的赋存状态应为 H 与 M_{I} 、 M_{II} 位的阳离子结合,即与 Ca、Fe 和 Mg 元素相

关。Zheng 等^[6]根据电子探针分析结果发现,合成翡翠表征为相对含量较少的 Ca、Fe 和 Mg,这也在一定程度上影响其结构水含量,进而在红外谱峰中具有一定的表征。合成翡翠中 $\nu_{as}(\text{M}-\text{OH})$ 伸缩振动所致的谱峰 $3612, 3470$ 和 3373 cm^{-1} 表征强度较强、尖锐且半波宽较窄,而天然翡翠此处的谱峰较为宽缓,主要表征为 $3570 \sim 3520 \text{ cm}^{-1}$ 波数范围内的强吸收谱带、 $3340 \sim 3310 \text{ cm}^{-1}$ 较弱吸收谱带和 $3230 \sim 3140 \text{ cm}^{-1}$ 宽吸收谱带 3 个区域,以 $3541, 3325 \text{ cm}^{-1}$ 吸收强谱带以及一系列强度较弱的吸收峰为主要特征。

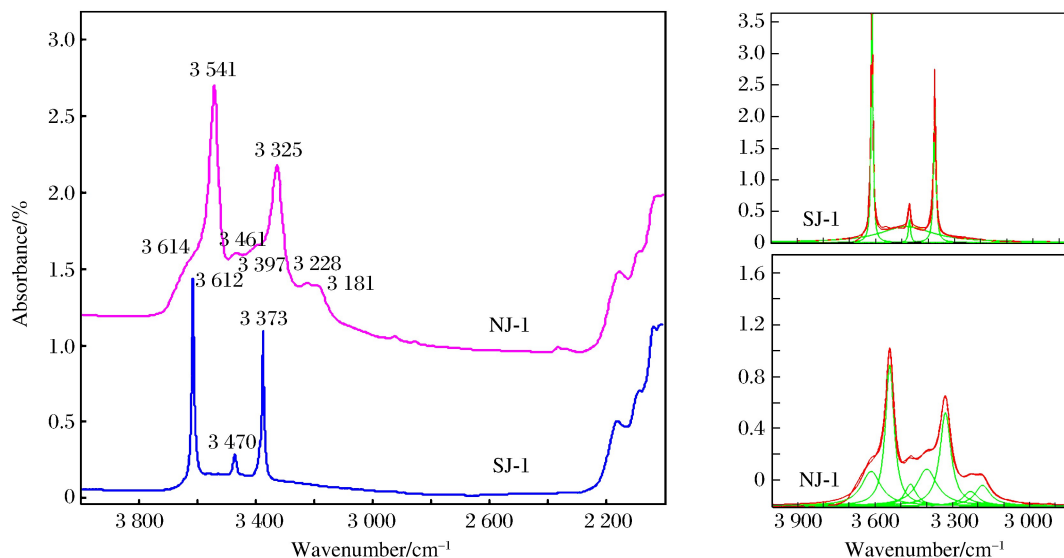


图 4 合成翡翠与天然翡翠红外光谱表征 ($4000 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$)

Fig. 4 FTIR spectra of synthetic and natural jadeite samples ($4000 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$)

2.3 合成翡翠的拉曼光谱表征

拉曼光谱可以用来无损鉴别矿物种属,图 5 为合成翡翠与天然翡翠激光拉曼光谱表征。可以看出,天然翡翠与合成翡翠的拉曼谱峰表征基本一致,谱峰清晰尖锐,结晶度较好。合成翡翠链状硅氧骨干中, Si—O 键主要以两种基本形式存在,即非桥氧 (Si—O_{nb}) 和桥氧 (Si—O_{br})。在合成翡翠的拉曼光谱中, $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$ 基团中 $\nu(\text{Si}-\text{O}_{\text{nb}})$ 伸缩振动致拉曼谱峰主要出现在 1041 cm^{-1} 和 990 cm^{-1} 处, $\delta_s(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$ 弯曲振动所致的拉曼谱峰位于 703 cm^{-1} , 378 cm^{-1} 处吸收强度较强的吸收尖峰由 $\delta_{as}(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$ 不对称弯曲振动所致, $378, 205 \text{ cm}^{-1}$ 处较强的吸收尖峰分别归属 $\delta_s(\text{Si}-\text{O})$ 弯曲振动和 $\delta_s(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$ 弯曲振动^[7]。

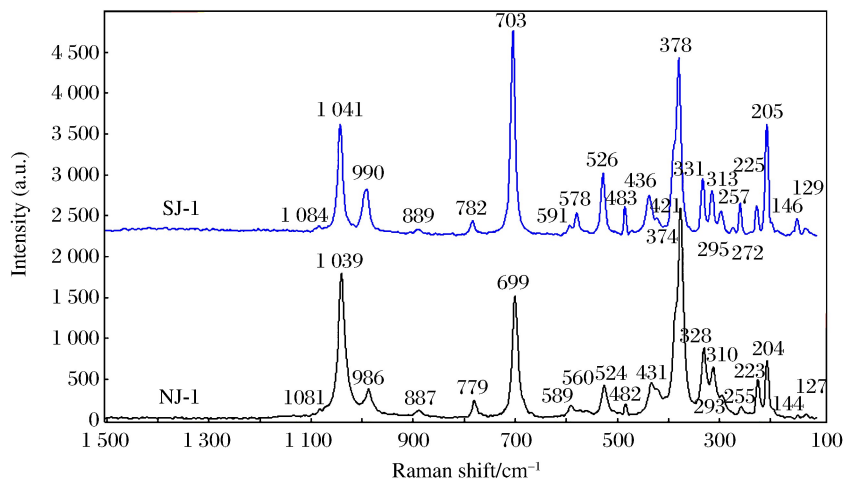


图 5 合成翡翠与天然翡翠激光拉曼光谱表征

Fig. 5 Representation of Raman spectra of synthetic and natural jadeite samples

2.4 合成翡翠的紫外-可见吸收光谱表征

晶体场理论是研究宝石中过渡金属离子致色机理的一种重要的理论,其研究的对象是处于宝石晶体结构中的过渡金属离子。将晶体当成一种正负离子间的静电作用,将带有正电荷的阳离子称为中心离子,把带有负电荷的阴离子和络阴离子统称为配位离子,简称配位体。晶体场理论与其他理论的区别在于,把配位体处理为一个点电荷,点电荷作用的实质是产生静电势场力,这种静电势场又被称为晶体场。一般而言,只有未被 d 电子充满的构型,才能产生能级分裂,如 Cr^{3+} 。

合成翡翠与天然翡翠紫外-可见吸收光谱表征见图6,测试结果表明,合成翡翠在可见光区域内主要表征为246、447和633 nm处宽缓的吸收谱带, Cr^{3+} 中 $3d^3$ 电子组态导出的自由离子谱项为基谱项 4F ,激发谱项 4P 、 2G 、 2D 等,其中基谱项 4F 可分裂为 4A_2 、 4T_2 和 4T_1 3个能级, d 电子在 $^4A_2 \rightarrow ^4T_2$ 和 $^4A_2 \rightarrow ^4T_1$ 之间跃迁分别产生633和447 nm吸收谱带,并分别吸收1.97和2.79 eV的能量,未被吸收的残余能量组合成合成翡翠的颜色。合成翡翠与天然翡翠在可见光区域内的吸收谱带较为一致,但是天然翡翠中普遍存在 Fe^{3+} 以类质同象形式替代 Al^{3+} 的现象,且在可见光蓝紫区内出现由 Fe^{3+} 外层 d 电子 $^6A_1 \rightarrow ^4E + ^4A_1$ (4G)跃迁而导致的437 nm吸收峰,此现象在合成翡翠中未出现^[8]。

2.5 合成翡翠的PL光致发光光谱表征

合成翡翠与天然翡翠光致发光光谱表征见图7,二者谱峰位置较为一致,均在693、751和804 nm处有3个特征吸收峰,且峰位较为稳定,可视为翡翠的重要鉴别依据。紫外可见吸收光谱显示,天然与合成翡翠中均存在 Cr^{3+} , Cr^{3+} 以等价类质同象的方式替代晶体结构中的 Al^{3+} ,由于离子半径及电负性等的差异,导致 Cr^{3+} 出现轨道分裂, Cr^{3+} 中 $3d^3$ 电子组态导出的自由离子谱项为基谱项 4F ,激发谱项 4P 、 2G 、 2D 、 2E 等,其中基谱项 4F 可分裂为 4A_2 、 4T_2 和 4T_1 3个能级。当用高能电子或激光照射时,都能产生 $^2E \rightarrow ^4A_2$ 跃迁,即产生693 nm的发射峰,与紫外-可见光谱中691 nm的吸收峰对应^[9-10]。

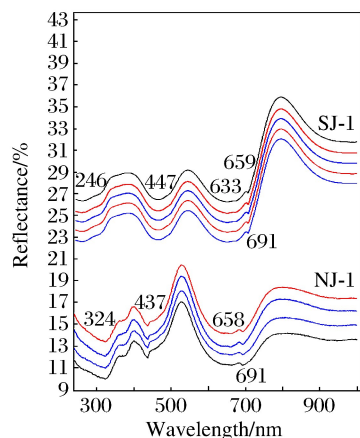


图6 合成翡翠与天然翡翠紫外-可见吸收光谱表征

Fig. 6 Representation of UV-VIS spectra of synthetic and natural jadeite samples

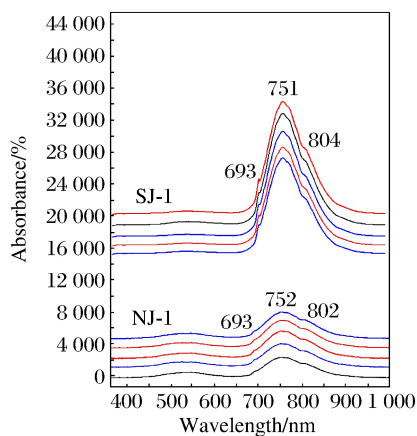


图7 合成翡翠与天然翡翠光致发光光谱表征

Fig. 7 Representation of PL spectra of synthetic and natural jadeite samples

3 讨论

世界上已知的翡翠矿床仅发现于缅甸、日本、美国、俄罗斯、哈萨克斯坦以及危地马拉6个国家,其中具有商业开采价值的翡翠原生矿主要集中于缅甸西北部帕敢(Parkhan)地区硬玉岩带(包括Longkin和Tawmaw)。对于硬玉岩的成因类型众说纷纭,Harlow等^[11]提出的流体交代成因说认为硬玉岩中具韵律环带的硬玉显示了含水流体的结晶作用,在共生矿物组合中无石英时,硬玉岩可在高温(200~400℃)、压力大于0.5 GPa的条件下形成;施光海等^[12]采用激光拉曼光谱仪对缅甸帕敢地区硬玉岩中多相流体包裹体进行了测试与分析,结果显示其多相流体包裹体中气相和液相的成分为 $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4$,固相部分成分为硬玉,推断该地区硬玉岩形成于含 $\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4$ 的熔体中,形成硬玉岩的岩浆为相当于含水的硬玉

质硅酸盐熔融体,可能来源于地幔;丘志力等^[13]通过硬玉岩的脉状产状、硬玉岩中锆石轻稀土(LREE)亏损且重稀土(HREE)富集等特征,推断该硬玉岩是在流体存在情况下的交代产物,与大洋板块俯冲过程中的流体作用有关。翡翠的形成是一个多阶段且复杂的形成及演化过程,即硬玉岩的形成阶段(成岩)和动力变质作用引起的改造阶段(包括成玉、角闪石化阶段)以及塑性变形。但无论是岩浆成因还是交代成因,硬玉岩都是产于俯冲带内由硬玉矿物构成的低温高压带集合体,硬玉岩的形成与板块碰撞折返以及流体活动密切相关。在板块碰撞折返过程中,超基性岩石还可能会发生蛇纹岩化和异剥钙榴岩化,导致产生富钠的流体,这种富钠流体既可参与硬玉岩的形成,又可以与硬玉岩发生交代反应^[14]。

GE 公司高温高压合成翡翠通常是将粉末状的钠、铝化合物以及二氧化硅在 270 °C 高温煅烧使其完全熔融,而后随炉冷却,凝固形成一种玻璃状物体。再将玻璃体研磨成粉末,并置于高温高压的压机装置中煅烧压制而得 GE 合成翡翠。通过加入少量的致色离子可获得各种颜色的合成翡翠,少量铬离子呈绿色,过多铬离子呈黑色,少量锰离子可得到紫色等。

合成翡翠一般都是在高温超高压(≥ 2000 °C、 ≥ 1 GPa)的环境中形成,这与天然翡翠的成因密切相关。天然翡翠均是在高温超高压(200~400 °C、 ≥ 0.5 GPa)的条件下形成,且缅甸北部密支那河流域矿床中广泛地分布着蓝闪石片岩、阳起石片岩和绿泥石片岩,这些矿物均是高温超高压变质相的代表矿物,而硬玉生长于这个区域的现象也说明了硬玉是在高温超高压环境中形成的。合成翡翠的生长环境从另一个角度证实了天然翡翠只能形成于高温超高压的环境中^[15-16]。

4 结 论

对合成翡翠化学成分、矿物成分及光谱表征做了分析,并与天然翡翠进行了对比。

(1) 合成翡翠与天然翡翠外观基本一致,矿物成分、拉曼光谱表征和光致发光光谱表征都未见明显差异,主要为红外光谱、PL 光谱峰强度以及化学成分上表征不同。

(2) 合成翡翠的化学成分以 Na、Al、Si 为主,且以贫 Fe 为特征,Ca、Mg 含量明显偏低。较低的 Fe 含量导致其中无法出现 Fe^{3+} 以类质同象形式替代 Al^{3+} 的现象,进而导致合成翡翠在可见光区域范围内缺失 437 nm 吸收谱带。

(3) 合成翡翠指纹区红外吸收光谱与天然翡翠存在一定的差异,表征为 1082、598 和 491 cm^{-1} 三个特征吸收谱带,且 $\nu(\text{M}/\text{Cr}-\text{O})$ 伸缩振动所致的 540~300 cm^{-1} 范围内的红外吸收谱带表征出与天然翡翠较大的差异。

(4) 合成翡翠中普遍存在结构水, $\nu_{\text{as}}(\text{M}-\text{OH})$ 伸缩振动所致的一组吸收强谱带出现在 3612、3470 和 3373 cm^{-1} 处,但谱峰位置及谱形均与天然翡翠表征出较大差异。

参考文献:

- [1] RENFRO N, KOIVULA J I, WANG W Y, et al. Synthetic gem materials in the 2000s: a decade in review [J]. *Gems & Gemology*, 2010, 6(4): 260-273.
- [2] 曹姝敏, 亓利剑, 郭清宏, 等. GE 合成翡翠的宝石学特征 [J]. *宝石和宝石学杂志*, 2006, 8(1): 1-4.
CAO S M, QI L J, GUO Q H, et al. Gemmological characteristics of GE synthetic jadeite jade [J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 2006, 8(1): 1-4.
- [3] 曹姝旻, 亓利剑, 郭清宏, 等. 美国通用电气公司宝石级合成翡翠的振动谱学研究 [J]. *光谱学与谱学分析*, 2008, 28(4): 847-851.
CAO S M, QI L J, GUO Q H, et al. Study on the vibrational spectra characterization of synthetic jadeite jade made by general electric company [J]. *Spectroscopy and Spetral Analysis*, 2008, 28(4): 847-851.
- [4] 梁榕, 陈伟明, 张珠福, 等. 不同相对密度浅色硬玉岩的化学成分、矿物组成和显微结构特征对比 [J]. *宝石和宝石学杂志*, 2015, 17(3): 19-29.
LIANG R, CHEN W M, ZHANG Z F, et al. Chemical composition, mineral component and microstructure of light-coloured jadeite with different values of relative density [J]. *Journal of Gems and Gemmology*, 2015, 17(3): 19-29.

- [5] 闻轲,梁婉雪,章正刚,等. 矿物红外光谱学 [M]. 重庆:重庆大学出版社,1988:71-104.
WEN L, LIANG W X, ZHANG Z G, et al. The infrared spectroscopy of minerals [M]. Chongqing: Chongqing University Press, 1988: 71-104.
- [6] ZHENG Y F, CHEN R X, XU Z, et al. The transport of water in subduction zones [J]. Science China Earth Sciences, 2016, 59(4): 651-682.
- [7] 陈木子. 利用拉曼光谱快速无损鉴定翡翠 [J]. 光谱实验室, 2013, 30(3): 1234-1237.
CHEN M Z. Fast and non-destructive analysis of jadeite by raman spectra [J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2013, 30(3): 1234-1237.
- [8] 袁心强, 仝利剑, 杜广鹏, 等. 缅甸翡翠紫外-可见-近红外光谱的特征和意义 [J]. 宝石和宝石学杂志, 2003, 5(4): 11-16.
YUAN X Q, QI L J, DU G P, et al. UV-VIS-NIR spectrum of jadeite jade from Burma [J]. Journal of Gems and Gemmology, 2003, 5(4): 11-16.
- [9] 罗泽敏, 沈锡田, 杨明星. 青海三岔河灰紫色软玉颜色定量表达与紫色成因研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(3): 822-828.
LUO Z M, SHEN X T, YANG M X. Study on color quantitative expression, replication and color origin of gray-purple nephrite from Qinghai, China based on spectroscopy methods [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2017, 37(3): 822-828.
- [10] 刘卫东. 塔希提养殖黑珍珠光致发光光谱初探 [J]. 宝石和宝石学杂志, 2003, 5(2): 7-10.
LIU W D. Photoluminescence spectra of Tahitian cultured black pearls [J]. Journal of Gems and Gemmology, 2003, 5(2): 7-10.
- [11] HARLOW G E, SORENSEN S S. Jade (nephrite and jadeite) and serpentinite: metasomatic connections [J]. International Geology, 2005, 47(2): 113-146.
- [12] SHI G H, STÖCKHERT B, CUI W Y. Kosmochlor and chromian jadeite aggregates from the Myanmar jadeite area [J]. Mineralogical Magazine, 2005, 69(6): 1059-1075.
- [13] QIU Z L, WU F Y, YANG S F, et al. Age and genesis of the Myanmar jadeite: constraints from U-Pb ages and Hf isotopes of zircon inclusions [J]. Chinese Science Bulletin, 2009, 54(4): 658-668.
- [14] 严艳. 人工合成裴翠及其宝石学特征的研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2015.
YAN Y. Study on synthetic jadeite jade and its gemological characteristics [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2015.
- [15] 胡艺, 贺端威, 胡启威, 等. 人工翡翠的高温高压合成及表征 [J]. 高压物理学报, 2015, 29(4): 241-247.
HU Y, HE D W, HU Q W, et al. Synthesis and characterization of jadeite-jade under high pressure and high temperature [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2015, 29(4): 241-247.
- [16] 杜雁春, 贺端威, 胡艺, 等. 高压合成翡翠微结构的研究 [J]. 高压物理学报, 2016, 30(6): 441-447.
DU Y C, HE D W, HU Y, et al. Microstructure of jadeite jade synthesized under high pressure [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2016, 30(6): 441-447.

Preliminary Study of Spectral Characteristics of HTHP Synthetic Jadeite

XING Yingying^{1,2}, HE Yong²

(1. Gemmological Institute, Guangzhou College of South China University
of Technology, Guangzhou 510800, China;

2. Faculty of Materials Science and Chemistry,
China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: The systematic test and analysis of the spectral characteristics and color mechanism of the synthetic jadeite are carried out by using electron probe, X-ray powder diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, laser Raman spectra and UV-VIS absorption spectra and photoluminescence spectra. The research results show that the appearance, mineral composition, Raman spectra, and photoluminescence spectra of the synthetic jadeite are almost the same as natural jade. However, there are obvious differences between FTIR, UV-VIS and chemical components. The specific performance is as follows: the low content of Fe leads to the loss of 437 nm absorption band in the visible range; in addition, the differences of content of trace elements and formation environment lead to large differences of infrared absorption band caused by stretching vibration of $\nu(\text{M}/\text{Cr}-\text{O})$ and $\nu_{\text{as}}(\text{M}-\text{OH})$.

Keywords: HTHP; synthetic jadeite; spectral characteristics; mineralogical characteristics

快速增压法研究温度对铝和氯化钠 Grüneisen 参数的影响^{*}

王君龙, 刘秀茹, 张林基, 何 竹, 洪时明

(西南交通大学物理科学与技术学院, 材料先进技术教育部重点实验室, 四川 成都 610031)

摘要: 根据 Grüneisen 状态方程导出的偏导关系式 $\gamma = (K_s/T)(\partial T/\partial p)_s$ (其中 K_s 是绝热体积弹性模量), 采用快速增压方法结合中值定理分别在 297~494 K 和 312~608 K 温度范围内研究了铝和氯化钠的 Grüneisen 参数 γ 随温度的变化关系。在平面对顶压砧模具上设计了内加热的样品组装方式, 测量了不同温度下快速增压过程中样品的温升曲线和压力变化曲线, 并对温升曲线进行了温度修正, 使所得结果更接近绝热压缩过程。实验结果表明: 铝和氯化钠在实验温度范围内、压力分别为 2.17 GPa 和 1.46 GPa 下, 其 $\Delta T/\Delta p$ 值随着温度的升高而增大; γ 值随着温度的升高表现为波动的变化趋势, 与温度没有明显的变化关系。

关键词: Grüneisen 参数; 高温高压; 快速增压; 氯化钠; 铝

中图分类号: O522.2; O521.22

文献标识码: A

Grüneisen 参数(即 γ 参数)是凝聚态物质的一个重要参数, 对于研究物质的热力学性质、弹性和非谐振性有重要意义^[1]。在研究凝聚态物质高温高压特性时, γ 参数将弹性性质与热力学性质联系起来, 为研究多种热力学量的高温高压效应和建立物质的状态方程提供了重要途径^[1-2]。在地球物理研究中, γ 参数与地球内部压力、温度有关, 其取值直接影响到由地震波和高温高压实验数据推断地球深部的可能物质组成及热力学状态的结果^[3]。

1912 年, 德国物理学家 Grüneisen 提出一种描述物质热贡献的特性方程, 即 Grüneisen 状态方程

$$p - p_c = (\gamma/V)(E - E_c)_V \quad (1)$$

式中: p 和 E 表示热压、热能, p_c 和 E_c 表示冷压、冷能, V 表示比容。并将参数 γ 定义为

$$\gamma = V(\partial p/\partial E)_V \quad (2)$$

式中: 下标 V 表示定容, $\partial p/\partial E$ 表示压强随内能的变化率。因此 γ 也被称为 Grüneisen 参数^[1,4]。根据 Grüneisen 状态方程, 如果冷压 p_c 、冷能 E_c 和 γ 参数已知, 则可确定材料的状态方程。随后人们发展了多种理论和实验方法获取 γ 参数^[1-2]。在理论方面, 人们利用分子动力学、晶格动力学、统计力学等方法对 γ 参数进行了大量研究, 提出了多种 γ 参数表达式^[2,5-9]。然而通过不同理论获得的 γ 数据存在较大差别, 理论方法求出的 γ 数据还存在模型难以检验等问题^[10]。在实验方面, 人们利用超声测量技术、热弹性应力技术、快速增压技术等手段对 γ 参数进行了大量研究^[11-16]。快速增压技术是 Boehler 等^[17-18]根据 Grüneisen 微分方程导出的关系式((3)式)提出的一种测量 γ 参数的实验方法

$$\gamma = \frac{K_s}{T}(\partial T/\partial p)_s \approx \frac{K_s}{T}(\Delta T/\Delta p)_s \quad (3)$$

^{*} 收稿日期: 2017-06-03; 修回日期: 2017-06-21

基金项目: 中央高校基本科研业务费资助课题(2682016CX065, 2682014ZT31)

作者简介: 王君龙(1991—), 男, 硕士研究生, 主要从事高压物理研究. E-mail: jlwang@my.swjtu.edu.cn

通信作者: 刘秀茹(1981—), 女, 博士, 副教授, 主要从事高压下亚稳材料的制备与相变研究。

E-mail: xrlu@swjtu.edu.cn

何 竹(1976—), 女, 博士, 讲师, 主要从事高压物理研究. E-mail: zhuhe@swjtu.edu.cn

式中: K_s 表示绝热体积弹性模量, 下标 S 表示绝热过程, $\partial T/\partial p$ 表示温度随压强的变化率, $\Delta T/\Delta p$ 表示温度与压力的增幅比。该方法要求满足两个条件: 一是增压速率尽可能快, 以接近绝热压缩过程; 二是增压幅度尽可能小, 使 $\Delta T/\Delta p$ 更接近其瞬时变化率 $\partial T/\partial p$ ^[17-18]。Boehler 等^[13] 使用该方法测量了一些流体物质、氯化钠和铅、铜、铁等金属物质的 γ 值。这种实验方法的局限性主要在于增压幅度 Δp 越小, ΔT 测量结果的不确定度越大。针对这一局限性, 本课题组提出了大幅度增压结合中值定理的方法测量 γ 参数^[19-20]。快速增压过程中温度随压力的变化关系 $T(p)$ 可以用二次曲线拟合, 根据微分中值定理, 曲线中点处切线的斜率 $\partial T/\partial p$ 等于二次曲线起点和终点对应的 $\Delta T/\Delta p$, 此时 $\partial T/\partial p$ 与 $\Delta T/\Delta p$ 不再是接近, 而是相等的关系。因此, 通过测量大幅度快速增压过程中温度和压力的变化值 ΔT 、 Δp , 就可以得到中点压力下温度随压力的瞬时变化率 $\partial T/\partial p$, 代入(3)式即可求得中点压力、温度下的 γ 值。由于大幅度增压过程中 ΔT 和 Δp 的有效位数增加, 使测量结果更加精确。本课题组在常温高压下采用大幅度增压结合中值定理的方法测量了氯化钠、铜、铁、铅等物质的 γ 参数^[19-22]。

关于温度对铝 γ 参数的影响, 理论和实验方面都有文献报道^[23-25]。Tolpadi 等^[23] 用晶格动力学方法计算了常压下铝在 30~300 K 之间的 γ 值, 发现随着温度的升高 γ 值先减小, 后保持不变接近常数 1.7。Bandyopadhyay 等^[14] 通过热力学方法计算了 89~300 K 之间铝 γ 值的变化情况, 发现其在 150~300 K 范围内与温度没有明显的变化关系。Gauster 等^[12] 利用热弹性应力技术测量了铝在 5~290 K 之间的 γ 值, 结果表明其在实验温度范围内接近常数 1.7。上述报道都是在室温以下研究温度对铝 γ 参数的影响, 为了进一步了解温度对 γ 参数的影响, 有必要开展室温以上铝 γ 值的测量。

关于温度对氯化钠 γ 参数的影响, Spetzler 等^[26] 通过超声技术测量了 0~0.8 GPa 范围内 573、823、1073 K 温度下的 γ 值, 结果表明随着温度的增加氯化钠的 γ 值减小, 但其变化幅度很小。Boehler 等^[27] 通过快速增压法研究了氯化钠在 0~5 GPa、298~1073 K 范围内 γ 值的变化情况, 发现随着温度的增加 γ 值在 1.6 附近, 但 γ 值随压力变化明显, 随着压力的增加而减小。Birch 等^[15] 利用超声和冲击波等实验获得的数据推测了 0~3 GPa、298~773 K 范围内 γ 值的变化情况, 发现随着温度的增加 γ 值没有明显的变化。蔡灵仓等^[28] 采用分子动力学方法研究了氯化钠在 0~60 GPa、298~1073 K 范围内 γ 值的变化情况, 结果表明在该范围内温度变化对 γ 值影响小, γ 值随着压力的增加而减小。综上, 文献中关于温度对氯化钠 γ 参数影响的结论基本一致, 即 γ 值对温度变化不敏感^[27-29]。

本研究采用大幅度增压结合中值定理的方法测量不同温度下铝和氯化钠的 γ 参数, 进一步验证 γ 参数与温度的变化关系。在本课题组前期工作的基础上, 设计了内加热的样品组装方式, 采用大幅度增压结合中值定理的方法测量铝在 297~494 K 和氯化钠在 312~608 K 温度范围内的 γ 参数, 讨论温度对铝和氯化钠 γ 参数的影响。

1 实验方法

γ 参数测量实验在快速增压装置上进行^[19], 使用的高压模具为端面直径 26 mm 的硬质合金平面对顶压砧, 样品组装详见图 1。封垫兼传压介质由上、下两片叶蜡石组成。样品为直径 4 mm、厚 1 mm 的氯化钠(成都科龙化工试剂厂, 纯度 99.995%)和铝(上海阿拉丁生化科技股份有限公司, 纯度 99%)圆片。将两片样品叠放在叶蜡石中心孔即样品腔内。石墨片放在内、外两层云母片中间, 并用铜箔连接, 用于加热样品。位于石墨片和样品中间的云母片的作用是电绝缘和阻止快速增压过程中样品的热量损失。位于石墨片和压砧中间的云母片的作用是电绝缘和绝热。K 型热电偶(NiCr-NiSi 材质)安放

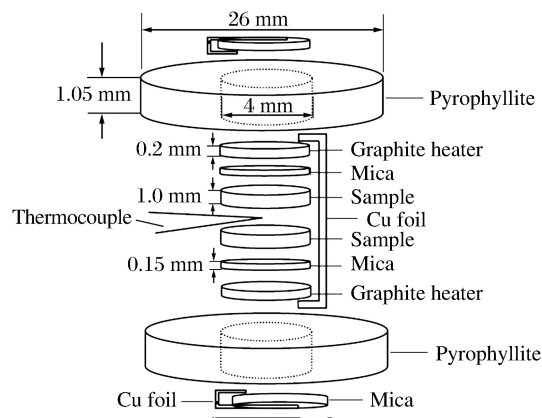


图1 样品组装示意

Fig. 1 Diagram of sample assembly

在两片样品中间,用于测量样品温度。使用记录仪 (GRAPHTEC GL900) 同时记录快速增压过程中的油压和样品温度信号。利用铋在 2.55 GPa 的相变点对样品腔内的压力进行标定,通过标定的公式将油压换算成样品腔内的压力。铝和氯化钠的标定结果依次为 (其中 p_{oil} 表示油压)

$$p(\text{GPa}) = -0.18149 + 0.20170p_{oil}(\text{MPa}) \quad (4)$$

$$p(\text{GPa}) = -0.15154 + 0.16840p_{oil}(\text{MPa}) \quad (5)$$

实验过程中先将样品加热到一定温度,然后实施快速增压,记录快速增压过程中样品的温升曲线和压力变化曲线,采用(6)式计算出中点压力及温度(p_m, T_m)对应的 γ 值

$$\gamma = (K_s/T_m)(\Delta T/\Delta p)_s \quad (6)$$

本研究主要讨论温度对 γ 参数的影响,为了避免压力不同引起 γ 值变化,快速增压实验设置的起始压力和压力上限是相同的,使不同温度下测量的 γ 值对应的压力 (即快速增压的中点压力) 尽量一致。样品铝和氯化钠的中点压力分别为 $p_m = (2.17 \pm 0.17)$ GPa 和 $p_m = (1.46 \pm 0.08)$ GPa。

2 实验结果与讨论

本研究测量了 6 个不同温度下铝的 γ 参数,分别在室温及 331、380、391、443、479 K 下对样品铝进行快速增压,记录在快速增压和保压过程中样品的温度、压力随时间的变化曲线。实验过程中,热电偶测量点位于样品铝中心,热电偶温度上升的主要原因是样品经绝热压缩后温度上升,通过热传导使热电偶测量点的温度上升,因此热电偶测量的温度为样品的温度。热电偶直径为 0.2 mm,由于测温点的质量小,可以忽略绝热压缩引起的热电偶温升效应。此外,本研究使用的是 NiCr-NiSi 材质的 K 型热电偶,关于压力对其测量温度的影响,普遍认为这种热电偶的性质与 NiCr-NiAl 材质的 K 型热电偶十分接近,在 700 °C 以下 NiCr-NiAl 热电偶的压力效应可以忽略不计^[30-31]。本实验的温度在 700 °C 以下,因此未考虑压力对热电偶测量温度的影响。

图 2(a) 为室温下快速增压过程中记录的样品铝的温度、压力随时间变化曲线,可以看出,压力和温度在数十毫秒内上升到最高点。在随后的保压过程中,尽管压力不变,温度却随着时间不断下降,温度下降曲线在各点的一阶导数反映了体系因热传导而引起的降温速率。原理上,通过实验记录的温升曲线 $T(t)$ 和升压曲线 $p(t)$ 可以得出 $T(p)$ 曲线,但由于增压时间比较短,温度上升比压力稍滞后,导致 $T(p)$ 曲线的准确性受影响,因此我们没有采用对 $T(p)$ 曲线求导的方法获得 $\partial T/\partial p$,而使用中值定理的方法计算中点压力和温度对应的 γ 值^[19]。为了使计算结果更加符合绝热压缩过程,数据处理过程中采用了温度修正,即分析保压过程中的降温曲线,提取出热传导引起的样品温度下降信息,通过积分推算出升温过程中由于热量散失而引起的温度差,然后对升温曲线进行温度补偿^[20]。实验记录的温升曲线和修正后的温升曲线如图 2(b) 所示,修正后的温度值比实验记录的温度值略高,并且其差值随着温度的升高而增大。根据压力上升曲线及修正后的温升曲线,分别得出 $\Delta p = 3.27$ GPa 和 $\Delta T = 20$ K,如表 1 所示,其中 T_1 、 T_2 分别为起始温度和终点温度。绝热体积弹性模量 K_s 的取值参考了 Sutton 和 Schmunk 等的实验结果,即常温常压下 $K_s = 76.4$ GPa、 $dK_s/dp = 5.19$ 、 $dK_s/dT = -0.0475$ GPa/K^[32-33],推算获得中点压力、温度 (2.30 GPa、297 K) 下 $K_s = 88.16$ GPa,最后代入(6)式计算出铝的 γ 值为 1.82 (见表 1)。

图 2(c) 给出了 380 K 温度下快速增压过程中 $T(t)$ 和 $p(t)$ 测量曲线。与常温下 (见图 2(a)) 相比,压力到达最高点比温度到达最高点的时间滞后得更多,我们推测这是由于高温状态下样品的散热比常温时快。对温升曲线进行修正时,其温度范围为从起始温度 (即 380 K) 到最高温度。修正前、后的温升曲线如图 2(d) 所示,与常温下快速增压过程的温度修正曲线 (见图 2(b)) 相比,高温下温升曲线的温度修正幅度更大。根据压力上升曲线及修正后的温升曲线,分别得出 $\Delta p = 3.68$ GPa 和 $\Delta T = 26$ K。绝热体积弹性模量 K_s 参考了 Sutton 和 Schmunk 等的实验结果,即常温常压下 $K_s = 76.4$ GPa、 $dK_s/dp = 5.19$ 、 $dK_s/dT = -0.0475$ GPa/K^[32-33],推算获得中点压力、温度 (2.0 GPa、393 K) 下 $K_s = 82.04$ GPa,最后代入(6)式计算出对应的 γ 值为 1.48。采用相同的数据处理方法得到其他 4 组实验对应的 γ 值,实验参数及结果如表 1 所示。

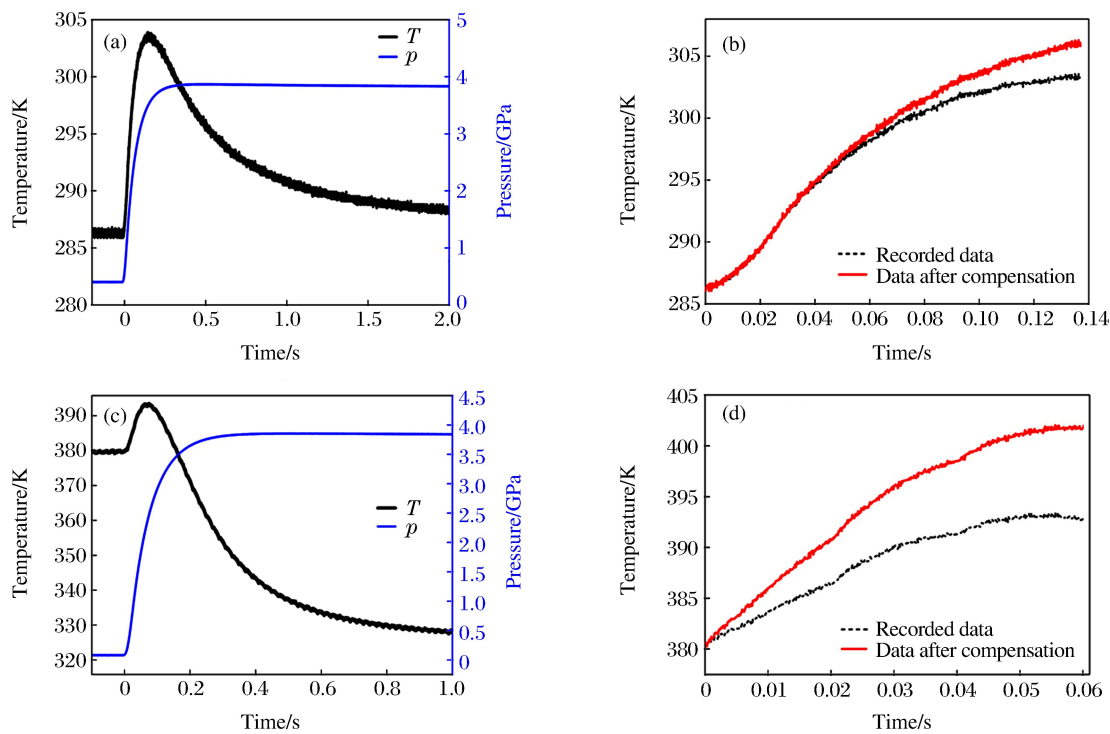


图 2 室温下快速增压过程中样品铝的压力、温度随时间变化曲线(a),以及修正前、后的温升曲线(b);
380 K 温度下快速增压过程中样品铝的压力、温度随时间变化曲线(c),以及修正前、后的温升曲线(d)
Fig.2 $T(t)$, $p(t)$ curves of Al during rapid compression at room temperature (a) and the recorded and corrected $T(t)$ curves (b);
 $T(t)$, $p(t)$ curves of Al during rapid compression at 380 K (c) and the recorded and corrected $T(t)$ curves (d)

表 1 样品铝的实验参数及 γ 值
Table 1 Experimental parameters and γ values of Al

No.	T_1 / K	T_2 / K	T_m / K	Δp / GPa	p_m / GPa	$K_s^{[32-33]}$ / GPa	$\frac{\Delta T}{\Delta p} / (K \cdot GPa^{-1})$	γ
1	287	307	297	3.27	2.30	88.16 ± 0.21	6.12 ± 0.14	1.82 ± 0.05
2	331	357	344	3.68	2.17	85.25 ± 0.20	7.07 ± 0.16	1.75 ± 0.04
3	380	406	393	3.68	2.00	82.04 ± 0.20	7.07 ± 0.16	1.48 ± 0.04
4	391	417	404	3.64	2.10	82.04 ± 0.20	7.14 ± 0.16	1.45 ± 0.04
5	443	469	456	3.49	2.23	80.24 ± 0.19	7.45 ± 0.17	1.31 ± 0.03
6	479	509	494	3.46	2.19	78.23 ± 0.19	8.67 ± 0.20	1.37 ± 0.03

如前所述,为了研究温度对铝 γ 参数的影响,我们使不同温度下的快速增压实验对应的中点压力尽量一致,即 $p_m = (2.17 \pm 0.17)$ GPa。由于快速增压实验设备(含油压系统、压力和温度传感器等)自身精度的限制,使实验结果存在误差。过去在相同设置下多次重复实验所记录的数据表明,压力增幅和温度增幅的相对误差分别为 4.4% 和 2.1%。压标物质铈的 I—II 相变压力为 (2.55 ± 0.006) GPa,即相对误差为 0.24%^[34]。误差分析时,考虑了压力误差对绝热体积弹性模量 K_s 的影响,忽略了温度误差对 K_s 的影响。综合以上因素,得出 K_s 、 $\Delta T/\Delta p$ 、 γ 误差线,如表 1 所示。图 3(a)和图 3(b)分别给出了 2.17 GPa 压力下铝的 $\Delta T/\Delta p$ 和 γ 参数随温度的变化曲线,其中: $\Delta T/\Delta p$ 值随着温度的升高而增加; γ 值随着温度的升高先减小后小幅增大,表现为波动的变化趋势。图 3(b)还给出了文献报道的铝 γ 值在常压下随温度的变化数据。由于压力对铝 γ 值的影响较大^[18,35],不同压力下获得的 γ 值不同,本研究主要对比温度对铝 γ 参数的影响。结合文献报道^[12,14,23] 和实验结果,我们认为保持压力不变、在低于 500 K 的温度范围内,随着温度的升高铝的 γ 值表现为波动性,与温度不存在明显的变化关系。但值得

注意的是在 297~456 K 温度范围内,铝 γ 值与温度有较明显的负相关性,减小幅度的约为 0.23/100 K。与压力误差引起的 γ 参数变化量相比,该值不能忽略,后续工作中将结合理论计算探讨这种负相关性的机理。热压和热能可以分解为晶格振动和电子热运动的贡献,相应地 γ 参数也可以分解为晶格 γ 参数和电子热运动 γ 参数两部分。100 K 以下铝 γ 参数的低温数据也出现负相关性,一般认为这可能是由于温度对金属铝价电子热运动贡献的影响^[14]。

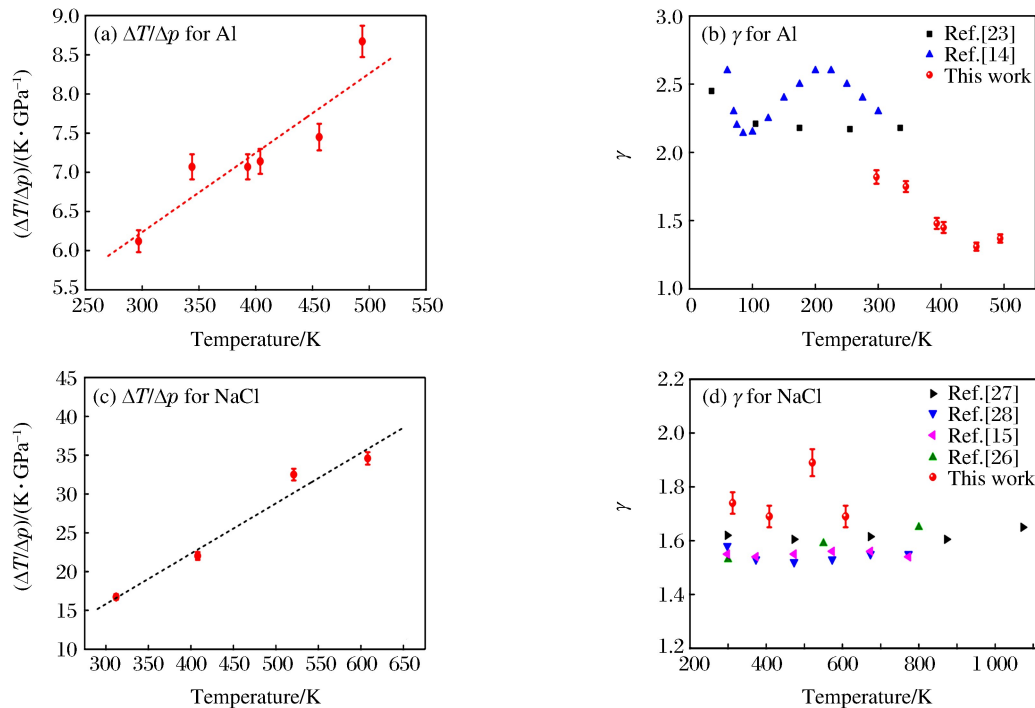


图 3 样品铝及氯化钠的 $\Delta T/\Delta p$ 、 γ 随温度变化关系

Fig. 3 Temperature dependence of $\Delta T/\Delta p$ and γ for Al and NaCl

类似地,我们测量了不同温度下氯化钠的 γ 值,分别在 291、385、488 和 566 K 下对氯化钠样品进行快速增压实验。记录快速增压过程中样品的温度、压力上升曲线,中点压力为 (1.46 ± 0.08) GPa。图 4(a) 和图 4(c)分别是在室温和 488 K 下施加快速增压时,记录的样品温度、压力随时间的变化曲线 $T(t)$ 和 $p(t)$ 。与图 4(a)相比,图 4(c)中压力到达最高点比温度到达最高点的时间滞后得更多,可能是由于高温状态下样品的散热比常温时快。参照保压过程中样品温度下降曲线,对增压过程中的温升曲线进行温度修正。两组实验修正前、后的温升曲线分别如图 4(b)和图 4(d)所示。与图 4(b)相比,高温下温升曲线(见图 4(d))的温度修正幅度更大。根据压力上升曲线及修正后的温升曲线分别计算出 Δp 和 ΔT ,代入(6)式计算得到 1.46 GPa 下 332 K 和 553 K 对应的 γ 值分别为 1.74、1.89。绝热体积弹性模量 K_s 参考了 Spetzler 等的计算结果,即常温常压下 $K_s = 25.2$ GPa、 $dK_s/dp = 5.25$ 、 $dK_s/dT = -0.01113$ GPa/K^[26],推算获得相应的 K_s 值。不同温度下 4 组实验数据及计算得到的 γ 值如表 2 所示,采用与铝相似的误差分析方法,给出了 K_s 、 $\Delta T/\Delta p$ 、 γ 误差线,如表 2 和图 3(c)、图 3(d)所示。

图 3(c)和图 3(d)分别给出了氯化钠的 $\Delta T/\Delta p$ 、 γ 参数随温度的变化关系。图 3(c)中 $\Delta T/\Delta p$ 值随着温度的升高而增大,与 Boelher 等^[27]报道的常压下 $\Delta T/\Delta p$ 值随温度的变化趋势是一致的。图 3(d)中,随着温度的升高 γ 值在 1.74 附近波动,与温度没有明显的变化关系。图 3(d)还给出了文献报道的氯化钠 γ 参数随温度变化的结果。由于压力对氯化钠的 γ 值影响较大^[15],不同压力下获得的 γ 值不同^[15,26],本研究主要对比温度对氯化钠 γ 参数的影响。关于温度对 γ 值的影响,本研究结论与文献报道^[15,26-28]基本一致,即当压力一定时,在 312~608 K 范围内氯化钠的 γ 值随温度的变化而波动,但与温度没有明显的变化关系,由此推测温度对氯化钠 γ 参数的影响比较弱。

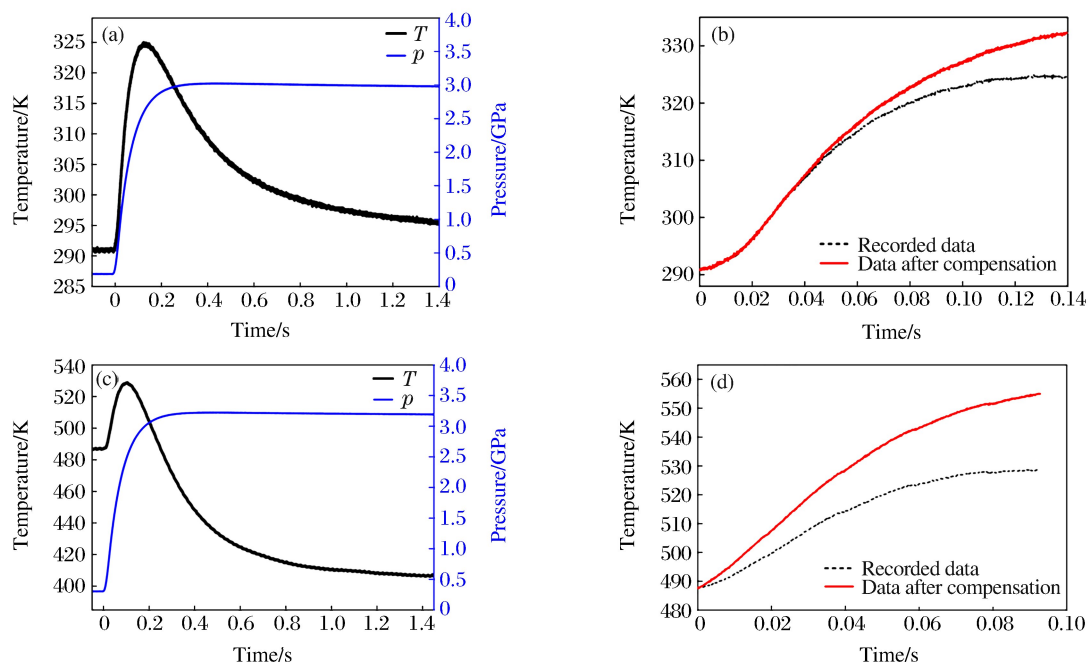


图 4 室温下快速增压过程中氯化钠样品的压力、温度随时间变化曲线(a),以及修正前、后的温升曲线(b); 488 K 温度下快速增压过程中氯化钠样品的压力、温度随时间变化曲线(c),以及修正前、后的温升曲线(d)

Fig. 4 $T(t), p(t)$ curves of NaCl during rapid compression at room temperature (a) and the recorded and corrected $T(t)$ curves (b); $T(t), p(t)$ curves of NaCl during rapid compression at 488 K (c) and the recorded and corrected $T(t)$ curves (d)

表 2 样品氯化钠的实验参数及 γ 值

Table 2 Experimental parameters and γ value of NaCl

No.	T_1 / K	T_2 / K	T_m / K	Δp / GPa	p_m / GPa	$K_s^{[26]}$ / GPa	$\frac{\Delta T}{\Delta p}/(K \cdot GPa^{-1})$	γ
1	291	332	312	2.45	1.43	32.54 ± 0.08	16.73 ± 0.38	1.74 ± 0.04
2	385	431	408	2.09	1.42	31.42 ± 0.08	22.01 ± 0.51	1.69 ± 0.04
3	488	553	521	2.00	1.46	30.41 ± 0.07	32.50 ± 0.75	1.89 ± 0.05
4	566	649	608	2.40	1.54	29.70 ± 0.07	34.58 ± 0.80	1.69 ± 0.04

根据 Grüneisen 参数的基本定义式 $\gamma = V(\partial p / \partial E)_V$, 内能 E 通常正比于温度 T , γ 参数提供了一座连接压力 p 和温度 T 的桥梁, 相应地 γ 也应该是压力 p 和温度 T 的函数。高温高压条件下 γ 参数的测量方法大多是通过测量热力学参数的间接测量, 不同的理论模型推导出的 γ 参数计算公式适用于不同类型的固体材料和不同的物理过程。本研究采用快速增压法测量不同温度下的 γ 参数, 探索高温高压下 γ 参数的演变过程, 对研究物质的高温高压状态方程有一定的参考价值。关于 γ 参数与温度的相关性, 今后还需要在更宽的温度范围内展开研究。

3 结 论

采用快速增压方法分别在 297~494 K 和 312~608 K 温度范围内研究了温度对铝和氯化钠 γ 参数的影响。在平面对顶压砧模具上设计了内加热的样品组装方式, 测量了不同温度下快速增压过程中样品的温升曲线及压力变化曲线。利用保压过程中样品温度下降曲线, 对温升曲线进行了温度修正, 使所得结果更接近绝热压缩过程。实验中发现, 快速增压的起始温度越高, 压力到达最高点比温度到达最高点的时间滞后得越多, 温升曲线的温度修正幅度越大, 推测其原因是高温状态下样品的散热更快。实验结果表明, 铝和氯化钠在实验温度范围内、中点压力分别为 2.17 GPa 和 1.46 GPa 下, 其 $\Delta T / \Delta p$ 值随着温度的升高而增加, γ 参数随着温度的升高表现为波动的变化趋势, 与温度没有明显的变化关系。

参考文献:

- [1] 经福谦. 实验物态方程导引 [M]. 第 2 版. 北京: 科学出版社, 1999: 25-29.
JING F Q. Introduction to experimental equation of state [M]. 2nd ed. Beijing: Science Press, 1999: 25-29.
- [2] 吴强. 金属材料高压物态方程及 Grüneisen 系数的研究 [D]. 绵阳: 中国工程物理研究院, 2004: 69-79.
WU Q. Studies on equation of state and Grüneisen parameter for metals at high pressures and temperatures [D]. Mianyang: China Academy of Engineering Physics, 2004: 69-79.
- [3] 谢鸿森. 地球深部物质科学导论 [M]. 北京: 科学出版社, 1997: 104-110.
XIE H S. Introduction to earth interior material science [M]. Beijing: Science Press, 1997: 104-110.
- [4] 汤文辉, 张若棋. 物态方程理论及计算概论 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2008: 1-306.
TANG W H, ZHANG R Q. Introduction to theory and calculation of equation of state [M]. Beijing: Higher Education Press, 2008: 1-306.
- [5] IRVINE R D, STACEY F D. Pressure dependence of the thermal Grüneisen parameter, with application to the Earth's lower mantle and outer core [J]. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 1975, 11: 157-165.
- [6] 张万箱. 固体的特征频率及系数的普遍表达式 [J]. *物理学报*, 1984, 33(8): 1120-1128.
ZHANG W X. General expressions of the characteristic frequency and Grüneisen coefficient for solids [J]. *Acta Physica Sinica*, 1984, 33(8): 1120-1128.
- [7] QUARENI F, MULARGIA F. The validity of the common approximate expressions for the Grüneisen parameter [J]. *Geophysical Journal International*, 1988, 93: 505-519.
- [8] VASCHENKO V Y, ZUBAREV V N. Concerning the Grüneisen constant [J]. *Soviet Physics-Solid State*, 1963, 5: 653-655.
- [9] VŮCADLO N L, PRICE G D. The Grüneisen parameter—computer calculations via lattice dynamics [J]. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 1994, 82(3): 261-270.
- [10] ANDERSON O L. The Grüneisen ratio for the last 30 years [J]. *Geophysical Journal International*, 2000, 143(2): 279-294.
- [11] WU Q, JING F Q, LI X Z. Behaviour of Grüneisen parameter at high pressure and temperature inferred from shock compression data [J]. *Applied Physics Letters*, 2002, 19(4): 528-530.
- [12] GAUSTER W B. Low-temperature Grüneisen parameters for silicon and aluminum [J]. *Physical Review B*, 1971, 4(4): 1288-1296.
- [13] BOEHLER R, RAMAKRISHNAN J. Experimental results on the pressure dependence of the Grüneisen parameter; a review [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1980, 85(B12): 6996-7002.
- [14] BANDYOPADHYAY J, GUPTA K P. Low temperature lattice parameters of Al and Al-Zn alloys and Grüneisen parameter of Al [J]. *Cryogenics*, 1978, 18(1): 54-55.
- [15] BIRCH F. Equation of state and thermodynamic parameters of NaCl to 300 kbar in the high-temperature domain [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1986, 91(B5): 4949-4954.
- [16] 王筑明, 谢鸿森, 郭捷, 等. 高压下铝的 Grüneisen 参数的实验测量 [J]. *高压物理学报*, 1998, 12(1): 54-58.
WANG Z M, XIE H S, GUO J, et al. Measurement of Grüneisen parameter of aluminium at high pressure [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 1998, 12(1): 54-58.
- [17] BOEHLER R, GETTING I C, KENNEDY G C. Grüneisen parameter of NaCl at high compressions [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1977, 38(3): 233-236.
- [18] RAMAKRISHNAN J, BOEHLER R, HIGGINS G H, et al. Behavior of Grüneisen parameter of some metals at high pressures [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1978, 83(B7): 3535-3538.
- [19] HONG S M, CHEN L Y, LIU X R, et al. High pressure jump apparatus for measuring Grüneisen parameter of NaCl and studying metastable amorphous phase of poly (ethylene terephthalate) [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2005, 76(5): 053905.
- [20] 陈丽英. 快速大幅度增压法测量 NaCl 的 Grüneisen 参数 [D]. 成都: 西南交通大学, 2006.
CHEN L Y. Measuring Grüneisen parameter of NaCl by double-quick and larger range compression [D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2006.
- [21] HUANG D H, LIU X R, SU L, et al. Measuring Grüneisen parameter of lead by pressure-jump method [J]. *Chinese Physics Letters*, 2007, 24(8): 2441-2443.
- [22] HUANG D H, LIU X R, SU L, et al. Measuring Grüneisen parameter of iron and copper by an improved pressure-jump method [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2007, 40: 5327-5330.
- [23] TOLPADI S. Isobaric and isochoric Grüneisen parameters of Al and Cu [J]. *Solid State Communications*, 1975, 16(7): 937-939.

- [24] HUZAN E, ABBISS C P, JONES G O. Thermal expansion of aluminium at low temperatures [J]. Philosophical Magazine, 1961, 6(62): 277-285.
- [25] SINGH V P, HEMKAR M P. Dynamical study for the Grüneisen parameters in FCC metals [J]. Journal of Physics F: Metal Physics, 1977, 7(5): 760-768.
- [26] SPETZLER H, SAMMIS C G, O'CONNELL R J. Equation of state of NaCl; ultrasonic measurements to 8 kbar and 800 °C and static lattice theory [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1972, 33(9): 1727-1750.
- [27] BOEHLER R. Adiabats $(\partial T/\partial P)_s$ and Grüneisen parameter of NaCl up to 50 kilobars and 800 °C [J]. Journal of Geophysical Research, 1981, 86(B8): 7159-7162.
- [28] CAI L C, CHEN Q F, CUI S X, et al. The Grüneisen parameter of NaCl at high pressures and temperatures: a molecular dynamics study [J]. Chinese Physics Letters, 2005, 22(2): 514-516.
- [29] CUI S X, CAI L C, HU H Q, et al. Melting behavior and the Grüneisen parameter of NaCl at high pressures: a molecular dynamical study [J]. International Journal of Modern Physics B, 2010, 24(3): 331-341.
- [30] CHENG V M, ALLEN P C, LAZARUS D. Pressure coefficient of thermoelectric power of platinum/platinum-10% rhodium and Chromel/Alumel thermocouples [J]. Applied Physics Letters, 1975, 26(1): 6-7.
- [31] 陈丽英. 快速增压发测量物质的等熵压缩曲线及 W-J 参数 [D]. 成都: 西南交通大学, 2014.
- CHEN L Y. Measuring of the isentropic compression curve and W-J parameter via a pressure jump method [D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2014.
- [32] SUTTON P M. The variation of the elastic constants of crystalline aluminum with temperature between 63 K and 773 K [J]. Physical Review B, 1953, 91(4): 816-821.
- [33] SCHMUNK R E, SMITH C S. Pressure derivatives of the elastic constants of aluminum and magnesium [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1959, 9(2): 100-112.
- [34] 张书霞. 高温高压合成实验所用传压介质的研究 [D]. 成都: 四川大学, 2006.
- ZHANG S X. A study on pressure medium for high pressure and high temperature experiment [D]. Chengdu: Sichuan University, 2006.
- [35] ZHANG T, WU M Q, HE M, et al. A study and comparison of calculating Grüneisen parameter using different methods [J]. Advanced Materials Research, 2011, 146/147: 1102-1107.

Effect of Temperature on Grüneisen Parameters of Aluminum and Sodium Chloride by Rapid Compression Method

WANG Junlong, LIU Xiuru, ZHANG Linji, HE Zhu, HONG Shiming

(School of Physical Science and Technology, Key Laboratory of Advanced Technologies of Materials, Ministry of Education of China, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China)

Abstract: In this work, we measured the Grüneisen parameter γ of aluminum in 297–494 K under 2.17 GPa and the γ of sodium chloride in 312–608 K under 1.46 GPa, based on the Grüneisen differential equation $\gamma = (K_s/T)(\partial T/\partial p)_s$ (where K_s is the adiabatic elastic bulk modulus), combining the rapid compression method with the mean value theorem. A setup for internal heating was designed to produce high temperature in the sample chamber and the rapid compression on sample at different temperatures was carried out in a Bridgman anvil by a self-made rapid compression apparatus. The curves of temperature and pressure rise of the sample were recorded during rapid compression. For compensating the heat loss due to heat conduction, the temperature-rise curve was modified according to the cooling rate of the sample during the pressure-holding process. The temperature-rise curve after compensation is closer to that of adiabatic compression. It was found that for aluminum under 2.17 GPa and sodium chloride under 1.46 GPa, the $\Delta T/\Delta p$ increases with the increasing temperature while the Grüneisen parameters fluctuate, showing no obvious relationship with temperature in the experimental temperature range.

Keywords: Grüneisen parameter; high temperature high pressure; rapid compression; NaCl; Al

纯铁相变和层裂损伤的数值模拟^{*}

种 涛^{1,2}, 唐志平¹, 谭福利², 王桂吉², 赵剑衡²

(1. 中国科学技术大学近代力学系, 安徽 合肥 230027;

2. 中国工程物理研究院流体物理研究所, 四川 绵阳 621999)

摘要: 基于 Hayes 多相状态方程、非平衡相变速率模型、非平衡损伤演化模型和含损伤的本构关系, 建立了同时考虑相变和损伤的数值模拟方法。利用该方法对纯铁的对称碰撞实验进行了数值模拟, 分析了纯铁的相变和层裂损伤的相互作用。结果表明, 纯铁材料中发生相变时, 等厚样品中才会发生层裂, 并且数值计算的样品自由面速度、层裂位置与实验结果吻合。

关键词: 相变; 层裂; 多相状态方程; 对称碰撞实验

中图分类号: O521.2; O346.4

文献标识码: A

相变是材料动力学研究的重要领域之一, 动高压下材料的相变对材料的动态响应特性有着重大的影响: 一方面, 相变后材料具有和初始材料不同的物理、力学性质, 实质上已经成为一种新材料; 另一方面, 相变会强烈地改变介质中应力波波形, 造成波阵面的三波结构。层裂是冲击载荷下材料最常见的一种破坏模式, 与材料内部应力波的演化过程密切相关。因此, 研究相变对层裂行为的影响以及相变和层裂之间的联系是目前材料冲击动力学研究中的热点问题。

1957 年, Bancroft 等^[1]在冲击实验中观察到铁的双波结构(P1 波和 P2 波), 这也是首次通过实验观察到金属的固-固多形相变。随后, Barker 等^[2]对铁进行了大量的冲击压缩相变实验, 采用高精度的 VISAR (Velocity Interferometer System for Any Reflector) 测速装置得到了铁后表面的速度剖面, 并利用非平衡态相变速率方程对相变过程进行分析, 得出该相变的弛豫时间为 $0.06 \sim 0.18 \mu\text{s}$ 。Voltz 等^[3]首次设计完成了纯铁在不同压力条件下的对称碰撞实验, 并通过理论分析得到了相变与层裂的相互关联。唐小军等^[4]利用纯铁的对称碰撞实验发现了“反常”二次层裂的存在, 并指出该现象是由冲击相变引起的。张林^[5]从实验、数值模拟和回收分析方面对延性材料在冲击加载下的动态损伤和结构相变进行了比较系统的研究, 发现当对单相采用 Mie-Grüneisen 状态方程、对混合相采用质量分数加权平均进行描述时, 数值模拟与实验结果吻合较好, 但未讨论相变速率的影响。陈永涛等^[6-7]从应力波相互作用的角度分析了“反常”二次层裂的形成原因, 指出纯铁材料的冲击相变和卸载逆转变及引发的稀疏冲击波是导致“反常”二次层裂的物理机制。裴晓阳等^[8]开展了铁的相变及其对层裂影响的数值模拟工作, 其思路是利用损伤度分别对多相状态方程和屈服应力进行修正, 其计算结果和实验基本吻合。

在以上工作基础上, 本研究通过开展同时考虑 Hayes 多相状态方程、非平衡相变速率模型、损伤演化速率和弹塑性转变的一维流体动力学数值模拟研究, 对铁的对称碰撞进行数值计算, 分析铁冲击相变与层裂损伤之间的相互影响。

^{*} 收稿日期: 2017-02-20; 修回日期: 2017-03-26

基金项目: 国家自然科学基金委重大科研仪器设备研制专项(11327803); 国家自然科学基金(11502252, 11302204); 四川省青年科技创新研究团队专项计划项目(2016TD0022); 科学挑战专题(JCKY2016212A501)

作者简介: 种 涛(1986—), 男, 博士, 主要从事动高压实验加载技术和材料动力学行为研究。

E-mail: maoda318@163.com

通信作者: 赵剑衡(1969—), 男, 博士, 研究员, 主要从事强激光破坏机理、爆轰物理、冲击动力学、超高速发射和超高压加载技术研究。E-mail: jianh_zhao@caep.cn

1 数值模拟方法

1.1 含相变的本构关系

Hayes^[9]建立了具有 N 个转变相的动态相变本构模型,该模型是在研究铋的冲击相变时提出的。由于铋的相变以体积变化为主,形状变化较小,因此这一本构关系只考虑了静水压力的影响,没有考虑偏应力的影响,不适用于以形状变化为主的相变。基于 Hayes 的工作,郭扬波等^[10]建立了同时考虑静水压和偏应力对相变影响的临界准则。以此临界准则为基础,通过假定各相处于当地的力和热平衡状态,可以建立描述动态压缩下混合相变形过程的三维增量型相变本构方程如下

$$\dot{p} = K_{\xi}(\dot{\epsilon}^V - \Delta\epsilon^V\dot{\xi} - \alpha_{\xi}\dot{T}) \quad (1)$$

$$\dot{s}_{ij} = \begin{cases} 0 & \sigma_e > Y^C \\ 2\mu_{\xi}(\dot{\gamma}_{ij} - \Delta\gamma_{ij}\dot{\xi}) & \sigma_e \leq Y^C \end{cases} \quad (2)$$

$$\dot{T} = -\frac{T\Delta\eta\dot{\xi} + A_0 s_{ij}\dot{\gamma}_{ij}}{c_{p,\xi}} \quad (3)$$

式中: p 为压力, ϵ^V 为体应变,“ $\cdot$ ”表示对时间求导; T 为温度; ξ 为新相质量分数; γ_{ij} 为偏应变率; $\Delta\epsilon^V$ 、 $\Delta\gamma_{ij}$ 和 $\Delta\eta$ 分别为相变引起的体应变间断、偏应变间断和熵增; K_{ξ} 、 α_{ξ} 、 μ_{ξ} 和 $c_{p,\xi}$ 分别为新相质量分数 ξ 时的体模量、体积膨胀系数、剪切模量和定压比容; σ_e 为有效应力; Y^C 为屈服应力; s_{ij} 为偏应力; A_0 为材料的塑性应变能转换为热的系数,对于等温过程, $A_0 = 0$,对于绝热过程, $A_0 = 0.9$ ^[11]。该本构方程给出了静水压、偏应力、温度变化率与体应变、偏应变、各相含量的变化率之间的关系,可以较好地描述材料在动态加载下的相变过程。材料多相状态方程主要的物性参数如表 1 所示,其中体膨胀系数和定压比容相变对数值计算影响较小,因而可以忽略其在相变前、后的变化。

表 1 材料多相状态方程参数^[5,11-12]

Table 1 Material parameters of the multi-phase equation of state^[5,11-12]

Phase	K_{ξ}/GPa	α_{ξ}	μ_{ξ}/GPa	$c_{p,\xi}/(\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1})$	$\Delta\epsilon^V$	A_0
$\alpha\text{-Fe}$	176.0	3.6×10^{-5}	77.5	440	0.03	0.9
$\epsilon\text{-Fe}$	181.0	3.6×10^{-5}	79.5	440		

相变速率方程为

$$\dot{\xi} = \frac{H}{rk_B T} \frac{G_1 - G_2}{\tau} \quad (4)$$

$$H = \begin{cases} 1 - \xi & G_1 - G_2 \geq D_{12} \\ 0 & -D_{21} < G_1 - G_2 < D_{12} \\ \xi & G_1 - G_2 \leq -D_{21} \end{cases} \quad (5)$$

式中: k_B 为 Boltzmann 常数; r 为单位体积中的原子数; τ 为相变弛豫时间,决定了建立相变平衡所需要的时间; H 为相变的空位; G_i 为 i 相的 Gibbs 自由能; D_{12} 和 D_{21} 为 1 相到 2 相相变和逆相变的能障。由相变速率方程可知,相变速率与相变驱动力成正比,而与松弛时间成反比,与可供其生长的空间成正比。本研究中相变弛豫时间取为 30 ns。

求解相变速率方程需要已知各相的 Gibbs 自由能,而 Gibbs 自由能则可以通过 Helmholtz 自由能(F)得到。当给定比容 v 和温度 T 时,铁的 Helmholtz 自由能可采用 Wallace^[13] 基于晶格动力学理论得到的表达式进行计算,即

$$F(v, T) = \phi_0(v) + F_H(v, T) + F_A(v, T) + F_E(v, T) \quad (6)$$

式中: $\phi_0(v)$ 为冷能; F_H 和 F_A 为晶格的热振动自由能,下标“H”和“A”分别表示其谐振分量和非谐振分量; F_E 为电子热激发自由能。各项的具体表达式和参数见文献[14]。

1.2 损伤演化方程及含损伤的 Johnson-Cook 本构模型

损伤理论中首先引入损伤度这一内变量,定义为空穴体积与总体积之比。采用袁福平^[15]推导的损伤演化方程,即

$$\dot{D} = [N(1-D)^2 + aD(1-D)] \left(\frac{\sigma_s}{\sigma_0} - 1 \right)^\lambda \quad (7)$$

式中: D 为损伤度, N 为空穴成核损伤因子, a 为空穴长大损伤因子, σ_s 为层裂处拉应力, σ_0 为空穴成核和长大的阈值应力, λ 为损伤率对相对阈值应力的依赖指数。

假设材料发生宏观层裂的极限损伤值为 D_c ,层裂条件可写为

$$D = D_c \quad (8)$$

当损伤达到极限损伤时,材料发生层裂。

改进型 Johnson-Cook 含损伤热黏性模型^[16] 为

$$\bar{\sigma} = [A + B(\bar{\epsilon}^p)^n] (1 + C \ln \dot{\epsilon}^*) (1 - T^{*m}) (1 - D) \quad (9)$$

$$\dot{\epsilon}^* = \begin{cases} \dot{\epsilon}^p / \dot{\epsilon}_0 & \dot{\epsilon}^p \leq \dot{\epsilon}_{lim}^p \\ \dot{\epsilon}_{lim}^p / \dot{\epsilon}_0 & \dot{\epsilon}^p > \dot{\epsilon}_{lim}^p \end{cases}, \quad T^* = \frac{T - T_r}{T_m - T_r} \quad (10)$$

式中: A 、 B 、 C 、 n 和 m 为物性参数, $\bar{\epsilon}^p$ 、 $\dot{\epsilon}^p$ 和 $\dot{\epsilon}_{lim}^p$ 分别为等效塑性应变、等效塑性应变率和等效塑性应变率极限, $\dot{\epsilon}_0$ 为参考应变率, T_r 和 T_m 分别为室温和材料熔化温度。该模型各参数物理意义明确,通用性较好。

表 2 改进型 Johnson-Cook 模型参数^[16]

Table 2 Parameters of corrected Johnson-Cook model^[16]

Material	A/GPa	B/GPa	C	n	m	N	a	σ_0/GPa	λ	D_c
Fe	0.792	0.55	0.014	0.26	1.03	0	7.6×10^5	3.5	2.9	0.25

2 数值模拟结果及分析

陈永涛等^[6]在一级轻气炮上进行了 2 发纯铁样品的等厚对称碰撞实验,其中样品和飞片尺寸均为 $\varnothing 95.0 \text{ mm} \times 6.28 \text{ mm}$ 。第 1 发实验中,飞片速度为 455 m/s,加载压力约 8.9 GPa;第 2 发实验中,飞片速度为 848 m/s,加载压力约 17.5 GPa。实验利用 VISAR 测速装置记录了样品自由面速度剖面,并利用软回收装置回收受试样品。

利用第 1 节中建立的方法对陈永涛等^[6]的实验进行了数值模拟,两次计算模型及参数完全相同。在同时考虑相变和损伤的条件下,计算结果和实验结果的比较如图 1(a)所示。分析可知,第 1 发实验中,其冲击加载压力约为 8.9 GPa,小于铁的相变压力 13.0 GPa,样品中无冲击相变发生。根据应力波传递规律可知,对于对称碰撞,碰撞结束后飞片速度为零,靶样品以飞片初始速度平飞,且靶样品中有等宽的塑性波来回振荡。图 1(a)中实验和计算结果与理论预测相吻合,第 2、3 个振荡应力波的时间宽度与第 1 个加载方波基本相等($T_{10} \approx T_{11} \approx T_{12}$),说明第 1 发实验中,最终飞片厚度和初始厚度相同,无层裂损伤产生。第 2 发实验中,其冲击加载压力约为 17.5 GPa,大于样品的相变压力,样品在加载过程中发生相变。由应力波理论可知,由于塑性波、相变波及后表面反射的稀疏波相互作用,靶样品中将发生层裂损伤。由图 1(a)可知,同时考虑相变和损伤得到的计算结果与实验结果基本吻合,再现了弹塑性转变、相变和层裂损伤一系列物理过程,并且计算所得相变压力约为 12.9 GPa,与文献[1]吻合。层裂后飞片厚度为 $h = C_0 T_2 / 2$, T_2 约为 $0.87 \mu\text{s}$,计算得飞片厚度 $h = 2.02 \text{ mm}$ 。层裂强度与速度差 Δu 相关^[16],通过计算可得,层裂强度为 1.36 GPa。

在不考虑相变、仅含损伤条件下,计算结果和实验结果的比较如图 1(b)所示。可以看出:对于飞片速度为 455 m/s 实验,计算和实验结果吻合良好;而对于 848 m/s 实验,计算与实验结果差异很大,计算结果显示样品无层裂产生,说明铁的对称碰撞过程中,层裂损伤的产生和相变有着密切的联系。

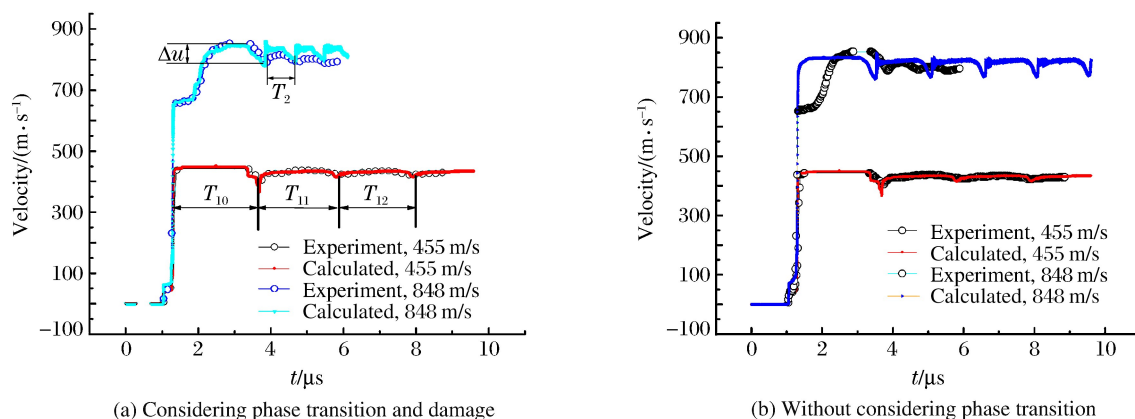


图1 纯铁样品自由面速度随时间的变化
Fig. 1 Free surface velocities of iron vs. time

3 结 论

通过对对称碰撞中纯铁相变和层裂的数值模拟,获得以下几点结论:

- (1) 基于 Hayes 多相状态方程、非平衡相变速率模型、损伤演化模型和含损伤的 Johnson-Cook 模型,对纯铁的对称碰撞实验进行了数值模拟,计算与实验结果基本吻合;
- (2) 当冲击加载压力小于纯铁的相变压力时,无相变和层裂损伤发生,只是简单的速度传递;
- (3) 当冲击加载压力大于纯铁的相变压力时,纯铁样品中发生相变,在相变波的影响下靶样品中发生层裂损伤,层裂强度约 1.36 GPa。

参考文献:

- [1] BANCROFT D, PETERSON E L, MINSHALL S. Polymorphism of iron at high pressure [J]. Journal of Applied Physics, 1956, 27(3): 291-298
- [2] BARKER L M, HOLLENBACH R E. Shock wave study of the $\alpha \rightleftharpoons \epsilon$ phase transition in iron [J]. Journal of Applied Physics, 1974, 45(11): 4872-4887.
- [3] VOLTZ C, ROY G. Study of spalling for high purity iron below and above induced $\alpha \rightleftharpoons \beta$ phase transition [C]// Shock Compression of Condensed Matter. New York: AIP Conference Proceeding, 2003: 511-514.
- [4] 唐小军, 胡海波, 李庆忠, 等. HR2 钢及几种铁基材料的冲击相变行为 [J]. 爆炸与冲击, 2006, 26(2): 115-120.
TANG X J, HU H B, LI Q Z, et al. Experimental studies on shock-induced phase transition in HR2 and other Fe-based materials [J]. Explosion and Shock Waves, 2006, 26(2): 115-120.
- [5] 张林. 延性材料冲击响应: 动态损伤与断裂、结构相变的新模型 [D]. 绵阳: 中国工程物理研究院, 2005.
- [6] 陈永涛, 唐小军, 李庆忠, 等. 纯铁材料的冲击相变与“反常”层裂 [J]. 爆炸与冲击, 2009, 29(6): 637-641.
CHEN Y T, TANG X J, LI Q Z, et al. Phase transition and abnormal spallation in pure iron [J]. Explosion and Shock Waves, 2009, 29(6): 637-641.
- [7] 陈永涛, 唐小军, 李庆忠. Fe 基 α 相合金的冲击相变及其对层裂行为的影响研究 [J]. 物理学报, 2011, 60(4): 046401.
CHEN Y T, TANG X J, LI Q Z. Phase transition and influence of phase transition on spall in α phase Fe-based alloy [J]. Acta Physica Sinica, 2011, 60(4): 046401.
- [8] 裴晓阳, 贺红亮, 李平, 等. 铁的冲击相变及其对层裂影响的数值模拟研究 [C]// 第九届全国冲击动力学学术会议. 焦作, 2009.
- [9] HAYES D B. Wave propagation in a condensed medium with N transforming phases: application to solid-I-solid-

- II-liquid bismuth [J]. Journal of Applied Physics, 1975, 46(8): 3438-3443.
- [10] 郭扬波, 唐志平, 徐松林. 一种考虑静水压力和偏应力共同作用的相变临界准则 [J]. 固体力学学报, 2004, 25(4): 417-422.
- GUO Y B, TANG Z P, XU S L. A critical criterion for phase transformation considering both hydrostatic pressure and deviatoric stress effects [J]. Acta Mechanica Solida Sinica, 2004, 25(4): 417-422.
- [11] 唐志平. 冲击相变 [M]. 北京: 科学出版社, 2008.
- [12] 徐锡申, 张万箱. 实用物态方程理论导引 [M]. 北京: 科学出版社, 1986.
- [13] WALLACE D C. Thermodynamics of crystals [M]. New York: John Wiley and Sons, 1972.
- [14] 种涛, 王桂吉, 谭福利, 等. 磁驱动准等熵压缩下铁的相变 [J]. 中国科学: 物理学, 力学, 天文学, 2014, 44(6): 630-636.
- CHONG T, WANG G J, TAN F L, et al. Phase transition of iron under magnetically driven quasi-isentropic compression [J]. Scientia Sinica: Physica, Mechanica & Astronomica, 2014, 44(6): 630-636.
- [15] 袁福平. 复合应力波的传播特性和工程效应研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2002.
- [16] 曹结东. 含损伤热粘塑性本构数值算法和铝锂合金动态响应研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2006.

Numerical Simulation of Phase Transition and Spall of Iron

CHONG Tao^{1,2}, TANG Zhiping¹, TAN Fuli², WANG Guiji², ZHAO Jianheng²

(1. Department of Modern Mechanics, University of Science and Technology
of China, Hefei 230027, China;

2. Institute of Fluid Physics, CAEP, Mianyang 621999, China)

Abstract: Based on the Hayes multi-phase equation of state, non-equilibrium phase transition rate and damage evolution rate equation, and the constitutive relation of materials, the numerical simulation method considering the phase transition and damage was proposed and then used to analyze the interaction between phase transition and spall of iron in the symmetric impact experiment of iron. The results show that it is only when the phase transition of pure iron occurs that spall emerges. In addition, the free surface velocities and the spall positions of the sample are in agreement with the experimental results.

Keywords: phase transition; spall; multi-phase equation of state; symmetrical impact experiment

磁驱动斜波加载下铋的 I - II - III 相变实验^{*}

种涛^{1,2}, 谭福利², 王桂吉², 赵剑衡², 唐志平¹

(1. 中国科学技术大学近代力学系, 安徽 合肥 230027;

2. 中国工程物理研究院流体物理研究所, 四川 绵阳 621999)

摘要:设计了一套与磁驱动斜波加载实验装置 CQ-4 配套的样品预设温度系统, 温度范围为室温至 180 °C。利用此装置联合双源光外差测速系统, 完成了不同初始温度下铋的斜波压缩相变实验, 并在单发实验中获得了同时含有 I - II 和 II - III 两次相变信息的速度剖面。实验结果显示, 随着铋的初始温度从室温提高到 148 °C, I - II 相变和 II - III 相变起始对应的特征拐点速度分别从 251.6 和 275.7 m/s 下降到 239.4 和 259.7 m/s。

关键词:斜波压缩; 初始温度; 相变; 铋; 速度剖面

中图分类号: O521.2

文献标识码: A

铋在低压区有着复杂的固-固、固-液相变。常温常压下, 铋为 hR2 结构(I 相); 约 2.55 GPa 时, 转变为 mC4 结构(II 相); 而 II 相相区很窄, 约 2.7 GPa 铋进入 III 相; 在 7.7 GPa 附近, 由 III 相转变为 bcc 结构(V 相); 另外, 铋还存在固-液反常熔化相变。因结构复杂、物理性质特殊, 铋一直是相变动力学研究以及构建多相状态方程的典型材料。为了深入认识铋的相变特性, 前人做了大量工作, 并取得了重要进展。Bridgman^[1-3]、Bundy^[4] 和 Homan^[5] 利用静高压方法给出了铋的相图、相变引起的比容间断及声速变化等特性。其中, III 相区的认识存在争议: 有学者指出在这一相区还存在两次相变^[6], 即应为 3 个相区, 但后续研究又否定了这一结论^[7]。目前, 普遍将该压力区间划分为 III 相区, 而将原来提出的两个固体相分别称为 III 相和 III' 相^[3]。之后 McMahon 等^[8-10] 通过静高压加载结合衍射分析, 提出了 Bi-III 相的非公度结构。Duff 等^[11] 和 Larson^[12] 利用由电探针技术测得的铋的冲击相变速度剖面, 分析得出静压和动压相变压力差异归因于强度的结论, 并首次在动态冲击实验中观测到 7 GPa 附近的相变。Asay^[13] 和谭叶^[14] 利用高精度速度测试技术 VISAR (Velocity Interferometer System for Any Reflector), 对铋的冲击相变特性展开较系统的研究。但是, 由于冲击加载时间极短(纳秒量级), 可以认为物质从初始态直接跳跃到终态。研究铋在低压下复杂的相变过程存在一定的局限性, 因此此前的动态加载实验大多只能观测到一次相变, 冲击相变实验加载段几乎不可能分辨 I 相到 III 相的细节, 从速度剖面上看似似乎只有一次相变。

准等熵加载(斜波压缩)过程对应热力学中的一个连续过程(加载时间为百纳秒量级)。在这连续过程中应力-应变关系对材料动力学响应的微小变化非常敏感, 据此可有效观测波传播过程中的扰动(材料细微响应), 因此斜波压缩技术在相变研究中具有明显优势^[15-16]。谭叶^[14]、Bastea 等^[17] 和 Smith 等^[18] 采用熔融石英飞片、磁驱动和激光驱动 3 种斜波加载实验方法开展铋的相变特性研究, 均观测到

^{*} 收稿日期: 2018-01-29; 修回日期: 2018-03-19

基金项目:国家自然科学基金委重大科研仪器设备专项(11327803); 四川省青年科技创新研究团队专项计划项目(2016TD0022); 科学挑战专题(JCKY2016212A501)

作者简介: 种涛(1986—), 男, 博士, 主要从事动高压加载技术和材料动力学行为研究。

E-mail: maoda318@163.com

通信作者: 赵剑衡(1969—), 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 主要从事强激光破坏机理、爆炸物理、冲击动力学、超高速发射和超高压加载技术研究。E-mail: jianh_zhao@caep.cn

2 GPa 附近的相变。Hu 等^[19]利用高时间分辨 X 射线衍射(XRD)技术观测到激光冲击加载实验中铋卸载段(等熵过程)的多次相变(V-III-II-I 相变),而加载段则只观测到 I 相和 V 相,铋是直接从 I 相转变到 V 相还是由于 XRD 的时间分辨率不够未观测到其他相仍有待验证。Nguyen 等^[20]采用密度梯度飞片斜波加载技术开展了铋的凝固相变研究,并在加载段观测到多次相变信息,但是密度梯度飞片撞击技术产生的斜波加载在初始段有一个小的冲击,之后的相变信息也不清晰。

综上所述,虽然已经对铋进行了大量的动态压缩实验,但是由于实验技术、实验设计等原因,在加载段尚未得到清晰、完整的多次相变过程。本研究利用中国工程物理研究院流体物理研究所自行研制的 4 MA 磁驱动斜波加载装置(CQ-4)及其配套的变温系统,开展不同初始温度下纯铋的斜波加载实验,探讨铋的 I-II 和 II-III 相变。

1 实验加载原理与负载区设计

1.1 磁驱动斜波加载实验原理

CQ-4 装置主要由储能电容器、调节电流波形的峰化电容器和负载区 3 部分组成。储能电容器、峰化电容器及能量传输系统组成一个大电流脉冲发生器。当充电电压为 85 kV 时短路放电,可在负载区输出上升沿约 500 ns、峰值约 4.2 MA 的光滑脉冲电流^[21];当脉冲电流经过平行的 U 形负载区电极回路(见图 1)时,会在上、下电极之间产生强磁场,磁场再与导体中的电流相互作用产生洛伦兹力;由于电流的趋肤效应,电流沿上、下极板的内表面流过,因此洛伦兹力也集中在极板的内表面,即形成磁压力;磁压力沿极板厚度方向传播,之后作用到极板外表面的样品。两极板内表面受到的磁压力^[22]为

$$p_m = \frac{1}{2} \mu_0 j^2 K = \frac{1}{2} \mu_0 \left(\frac{i}{w} \right)^2 K \quad (1)$$

式中: j 为线电流密度; i 为加载电流; w 为极板宽度; μ_0

为真空磁导率; K 为实际磁压力与理论磁压力之比,与极板构型、上下极板间隙、电极材料等相关。

1.2 实验负载区设计

磁驱动斜波加载实验设计的最终目标是:在满足实验加载压力的前提下,保证一维应变加载,且在实验关注的时间和空间范围内样品中未形成冲击波。首先,上升沿约 500 ns、峰值约 1.5 MA 的脉冲电流从电极板内表面流过,电极内表面烧蚀甚至形成等离子体;电极板并非理想导体,存在磁扩散现象,由图 1 可知,极板上下对称,可保证极板上下对称位置的加载历史相同,但是极板左右并不对称,导致磁场的横向分布不均匀,加载压力在横向不同位置出现差异。其次,样品的侧向稀疏作用会缩小其一维加载区域,理论上样品横向尺寸越大,中心一维区域越大;然而由(1)式可得,加载压力与极板宽度的平方成反比,样品横向尺寸应不大于极板宽度。第三,由于应力波在传播过程中出现汇聚现象,为了避免在样品中形成冲击波,实验中极板和样品的总厚度应尽量小,然而为了减小极板内表面的烧蚀以及样品后表面的反射稀疏波的影响,极板和样品不能太薄。为了解决以上问题,本课题组通过三维数值模拟和实验验证开展了大量工作,实验负载区的具体设计方法参考文献[23]。基于以上工作,可以保证加载均匀性^[23-24]。

压力和温度是材料相变动力学研究中最关键的两个因素。由于磁驱动加载实验负载区极端的电磁环境和较小的温升效应,现阶段还无法实时测量样品温度,本研究采用预设样品温度方法研究温度对铋低压相变的影响。升温实验的负载区布局见图 2(a),安装就绪的负载区实物见图 2(b)。极板选择电导率高、在实验压力范围内物性简单的标准材料纯铝,铝极板上方依次为蓝宝石垫层、铋样品和窗口(或自

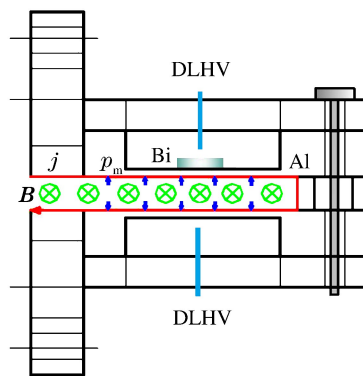


图 1 磁压加载原理及实验布局

Fig. 1 Schematic of the magnetically driven ramp wave loading experiments

由面),相应的尺寸列于表 1。受负载区空间以及极板和样品尺寸的限制,只能用小尺寸、热功率较高的加热元件。另外,预加热实验中极板和样品的温度接近,为保证上、下电极板间绝缘,现阶段预加热温度应小于 180 ℃。基于以上因素,加热元件采用陶瓷加热片,尺寸为 $\varnothing 23\text{ mm}\times 2\text{ mm}$,功率为 50 W。温度测量及控制系统采用岛电 SRS12,热电偶使用铠装 Pt100,直径为 0.5 mm,工作范围为 73~2 000 K,测量精度为 0.1 K。为了减小极板温升,本实验在极板与样品之间增设了蓝宝石垫层。

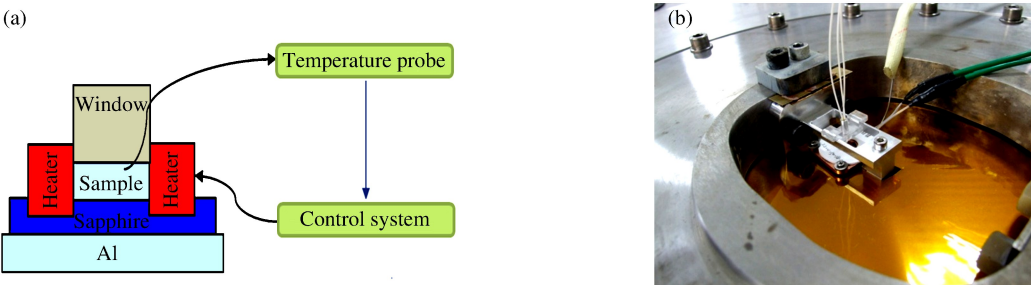


图 2 升温实验负载区布局
Fig. 2 Layout of loading area in heating experiment

为了减少干扰因素,直接测量样品后表面的自由面速度。具体的实验条件列于表 1,其中 T_0 为初始温度。基于双源光外差测速技术(Dual Laser Heterodyne Velocimetry, DLHV)^[25] 的无接触激光测速具备频率上下变换的功能。若将频率向上变换使条纹细分,可提高短历程低速测量的时间分辨率和测量精度,测量小于 1 m/s 的超低速度时具有优于 1 ns 的时间分辨率和优于 1% 的测量精度。另外,DLHV 具有很好的抗电磁干扰能力,适用于本实验。

表 1 实验条件
Table 1 Experimental conditions

Exp. No.	$T_0/^\circ\text{C}$	Position	Material	Dimension
Shot 342	100	Plate	Al	10.0 mm $\times$ 30.0 mm $\times$ 0.971 mm
		Sample	Bi	$\varnothing 7.9\text{ mm}\times 1.178\text{ mm}$
		Bedding	Sapphire	10.0 mm $\times$ 28.0 mm $\times$ 0.800 mm
Shot 343	148	Plate	Al	10.0 mm $\times$ 30.0 mm $\times$ 1.001 mm
		Sample	Bi	$\varnothing 7.9\text{ mm}\times 1.131\text{ mm}$
		Bedding	Sapphire	10.0 mm $\times$ 28.0 mm $\times$ 0.798 mm
Shot 344	25	Plate	Al	10.0 mm $\times$ 30.0 mm $\times$ 0.983 mm
		Sample	Bi	$\varnothing 7.9\text{ mm}\times 1.150\text{ mm}$
		Bedding	Sapphire	10.0 mm $\times$ 28.0 mm $\times$ 0.796 mm

结合以上实验设计和高精度 DLHV 技术,罗斌强等^[26]对此类实验结果的不确定度进行了分析,结果显示磁驱动平面斜波压缩是一种可靠的精密物理实验技术。

2 铋的斜波压缩实验结果与分析

图 3 显示了 3 个不同初始温度下铋斜波压缩相变实验得到的自由面速度剖面 and 铋的相图。从铋的自由面速度剖面(见图 3(a))可以看出,3 条速度剖面的整体趋势相同:随着加载压力的增加,铋首先进行弹塑性转变,之后在 240~320 m/s 速度区间内出现 I - II 和 II - III 相变对应的速度平台,并且在速度平台初始阶段存在一个较窄的“S”形速度波形。本实验的加载压力峰值约 5 GPa,速度剖面中无 III - V 相变,350 m/s 以上的速度平台是样品后表面稀疏波与加载应力波相互作用的结果。

以室温实验(Shot 344)结果为例进行深入分析,铋样品在约 251.6 m/s 处开始相变,约 275.7 m/s

处窄“S”波形结束。采用 Lagrange 正向数据分析方法近似计算不同自由面速度 u_f 对应的压力,即

$$p=\frac{1}{2}\rho_0\left(C_0+\frac{1}{2}\lambda u_f\right)u_f \tag{2}$$

式中: ρ_0 和 C_0 分别为铋的初始密度和声速, λ 为声速随粒子速度变化的系数。由(2)式可得 251.6 和 275.7 m/s 分别对应 2.53 和 2.81 GPa,相差 0.28 GPa。对比铋的相图(见图 3(b)):首先,可以确定 251.6 m/s(即 2.53 GPa)处的速度拐折对应 I-II 相变,与相界吻合;其次,窄“S”速度波形结尾处 275.7 m/s(即 2.81 GPa)正好与 II-III 相界对应,0.28 GPa 与相图中较窄的 II 相区宽度接近,因此 275.7 m/s 可能对应铋的 II-III 相变。由于现阶段除激光测速技术外无合适的实时测量手段,无法给出更多的实测信息,下一步将通过数值模拟解释实验结果。

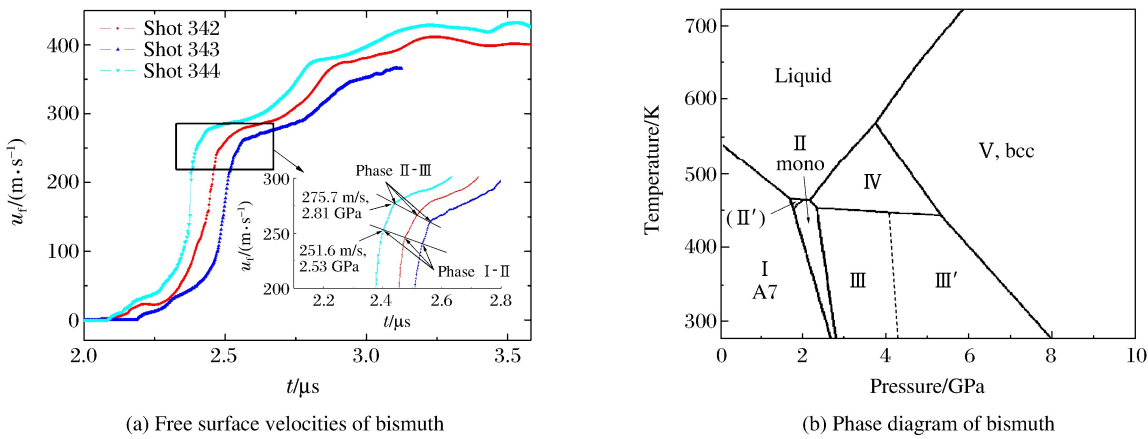


图 3 铋样品自由面速度剖面及相图
Fig. 3 Free surface velocities and phase diagram of bismuth

3 条速度剖面因初始温度不同存在一定的差异,如表 2 所示: I-II 相变起始对应的特征速度拐折随着温度的提高,从 251.6 m/s 减小到 239.4 m/s;窄“S”速度波形结尾对应的 II-III 相变特征速度也从 275.7 m/s 减小到 259.7 m/s。整体上看,随着初始温度的升高,铋 I-II 和 II-III 相变的起始压力减小,与相图趋势吻合。

表 2 两次相变对应的特征速度和压力

Table 2 Characteristic free surface velocities and pressures corresponding to the two phase transitions					
Exp. No.	$T_0/\text{℃}$	Characteristic velocity/ $(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$		Phase transition pressure/GPa	
		I-II	II-III	I-II	II-III
Shot 344	25	251.6	275.7	2.53	2.81
Shot 342	100	244.9	266.0	2.45	2.69
Shot 343	148	239.4	259.7	2.39	2.62

现阶段比较普适的相变临界条件为物质两相 Gibbs 自由能相等,之后物质趋向 Gibbs 自由能小的稳定结构。从铋 I、II 和 III 相的 Gibbs 自由能(可由铋的 Helmholtz 自由能^[14]转换)模型及其参数计算可得:随着铋初始温度的提高,当应变较小时,II 相的 Gibbs 自由能小于 I 相,对应 I-II 相变压力减小;与此类似,铋的 II-III 相变压力也随着初始温度的增加而减小。从微观的相变成核及生长角度分析,提高铋的初始温度,首先会增加样品中初始成核密度,其次铋的 I-II-III 相变引起的熵增为负,由唐志平^[27]提出的“形变诱导”相变临界判据可知,铋的相变压力随其初始温度的提高而降低。

3 结 论

通过对具有不同初始温度的铋进行斜波压缩相变实验,得到以下结论:设计完成与磁驱动斜波加载

装置 CQ-4 配套的预设样品初始温度系统,工作范围为常温至 180 °C,精度为 0.1 °C;获取了不同初始温度下铋的斜波压缩实验结果,在单发实验的加载段同时观测到 I-II 和 II-III 相变信息;随着铋的初始温度从室温提高到 148 °C, I-II 相变起始对应的特征拐点速度从 251.6 m/s 下降至 239.4 m/s,相应的压力从 2.53 GPa 降低至 2.39 GPa; II-III 相变起始对应的特征拐点速度也从 275.7 m/s 下降至 259.7 m/s,相应的压力从 2.81 GPa 减小至 2.62 GPa。

感谢中国工程物理研究院流体物理研究所吴刚、税荣杰、胥超、马骁和邓顺益在实验运行、维护和测试方面提供的巨大帮助!

参考文献:

- [1] BRIDGMAN P W. Polymorphism, principally of the elements, up to 50 000 kg/cm² [J]. *Physical Review*, 1935, 48(11):893.
- [2] BRIDGMAN P W. The resistance of 72 elements, alloys and compounds to 100 000 kg/cm² [J]. *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*, 1952, 81(4):165-251.
- [3] BRIDGMAN P W. Compressions and polymorphic transitions of seventeen elements to 100 000 kg/cm² [J]. *Physical Review*, 1941, 60(4):351.
- [4] BUNDY F P. Phase diagram of bismuth to 130 000 kg/cm², 500 °C [J]. *Physical Review*, 1958, 110(2):314.
- [5] HOMAN C G. Phase diagram of Bi up to 140 kbars [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1975, 36(11):1249-1254.
- [6] KOSSOWSKY R. Observations of the Bi III-IV and Bi IV-V transitions by measurements [J]. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 1966, 236(12):1746-1748.
- [7] PHILLIPS D, JURA G. The electrical resistance of bismuth from 25 to 90 kbars [J]. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 1967, 239(1):120-121.
- [8] MCMAHON M I, DEGTYAREVA O, NELMES R J, et al. Incommensurate modulations of Bi-III and Sb-II [J]. *Physical Review B*, 2007, 75(18):184114.
- [9] MCMAHON M I, DEGTYAREVA O, NELMES R J. Ba-IV-type incommensurate crystal structure in group-V metals [J]. *Physical Review Letters*, 2000, 85(23):4896-4899.
- [10] DEGTYAREVA O, MCMAHON M I, NELMES R J. High-pressure structural studies of group-15 elements [J]. *High Pressure Research*, 2004, 24(3):319-356.
- [11] DUFF R E, MINSHALL F S. Investigation of a shock-induced transition in bismuth [J]. *Physical Review*, 1957, 108(5):1207.
- [12] LARSON D B. A shock-induced phase transformation in bismuth [J]. *Journal of Applied Physics*, 1967, 38(4):1541-1546.
- [13] ASAY J R. Shock-induced melting in bismuth [J]. *Journal of Applied Physics*, 1974, 45(10):4441-4452.
- [14] 谭叶. 金属铋的冲击相变与多相物态方程研究 [D]. 绵阳:中国工程物理研究院, 2011.
- [15] 种涛, 王桂吉, 谭福利, 等. 磁驱动准等熵压缩下铁的相变 [J]. *中国科学:物理学 力学 天文学*, 2014, 44(6):630-636.
- CHONG T, WANG G J, TAN F L, et al. Phase transition of iron under magnetically driven quasi-isentropic compression [J]. *Scientia Sinica: Physica, Mechanica & Astronomica*, 2014, 44(6):630-636.
- [16] RIGG P A, GREEFF C W, KNUDSON M D, et al. Influence of impurities on the α to ω phase transition in zirconium under dynamic loading conditions [J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, 106(12):123532.
- [17] BASTEA M, BASTEA S, EMIG J A, et al. Kinetics of propagating phase transformation in compressed bismuth [J]. *Physical Review B*, 2005, 71(18):180101.
- [18] SMITH R F, EGGERT J H, SACULLA M D, et al. Ultrafast dynamic compression technique to study the kinetics of phase transformations in bismuth [J]. *Physical Review Letters*, 2008, 101(6):065701.

- [19] HU J, ICHIYANAGI K, DOKI T, et al. Complex structural dynamics of bismuth under laser-driven compression [J]. Applied Physics Letters, 2013, 103(16): 161904.
- [20] NGUYEN J H, ORLIKOWSKI D, STREITZ F H, et al. Specifically prescribed dynamic thermodynamic paths and resolidification experiments [J]. AIP Conference Proceedings, 2004, 706(1): 1225-1230.
- [21] WANG G J, LUO B Q, ZHANG X P, et al. A 4 MA, 500 ns pulsed power generator CQ-4 for characterization of material behaviors under ramp wave loading [J]. Review of Scientific Instruments, 2013, 84(1): 015117.
- [22] HALL C A, ASAY J R, KNUDSON M D, et al. Experimental configuration for isentropic compression of solids using pulsed magnetic loading [J]. Review of Scientific Instruments, 2001, 72(9): 3587-3595.
- [23] 种涛. 磁驱动准等熵压缩下铈的相变特性初步研究及电磁膨胀环模拟 [D]. 绵阳: 中国工程物理研究院, 2012.
- [24] 罗斌强, 谭福利, 赵剑衡. 磁驱动准等熵加载实验中加载压力均匀性分析 [C]//第九届全国爆炸力学学术会议论文集. 西宁, 2012.
- [25] 陶天炯, 翁继东, 王翔. 一种双源光外差测速技术 [J]. 光电工程, 2011, 38(10): 39-45.
TAO T J, WENG J D, WANG X. A dual laser heterodyne velocimetry [J]. Opto-Electronic Engineering, 2011, 38(10): 39-45.
- [26] 罗斌强, 张红平, 种涛, 等. 磁驱动斜波压缩实验结果的不确定度分析 [J]. 高压物理学报, 2017, 31(3): 295-300.
LUO B Q, ZHANG H P, CHONG T, et al. Experimental uncertainty analysis of magnetically driven ramp wave compression [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2017, 31(3): 295-300.
- [27] 唐志平. 冲击相变 [M]. 北京: 科学出版社, 2008.

I - II - III Phase Transition of Bismuth under Magnetically Driven Ramp Wave Loading

CHONG Tao^{1,2}, TAN Fuli², WANG Guiji², ZHAO Jianheng², TANG Zhiping¹

(1. *Department of Modern Mechanics, University of Science and Technology of China, Hefei 230027, China;*

2. *Institute of Fluid Physics, CAEP, Mianyang 621999, China*)

Abstract: In this study, we developed a sample pre-heating system with the temperature range from room temperature to 180 °C, matching with the magnetically driven apparatus CQ-4. The ramp wave compression experiments of bismuth under different initial temperatures (25–148 °C) were carried out, using this pre-heating system on CQ-4. The free surface velocity profiles, measured by a dual laser heterodyne velocimetry, show clearly two phase transitions of bismuth during the compression. Furthermore, with the initial temperature increasing from room temperature to 148 °C, the characteristic free surface velocities corresponding to the onsets of I - II and II - III phase transition decreases from 251.6 and 275.7 m/s to 239.4 and 259.7 m/s, respectively.

Keywords: ramp wave compression; initial temperature; phase transition; bismuth; velocity profile

用 PVDF 压力计研究未反应 JB-9014 钝感炸药的 Grüneisen 参数^{*}

刘俊明¹, 张旭², 赵康¹, 覃双¹, 裴红波², 张蓉²

(1. 中国工程物理研究院研究生部, 四川 绵阳 621999;

2. 中国工程物理研究院流体物理研究所, 四川 绵阳 621999)

摘要: 为了获得未反应 JB-9014 炸药的 Grüneisen 参数 Γ , 在火炮加载平台上对 JB-9014 炸药进行一维平面冲击实验。实验中, 将炸药样品安装于两个铜板之间, 两个 PVDF 压力计分别安装在炸药样品前表面和中部, 记录两个位置处的压力随时间的变化历程; 将圆形铜板作为飞片安装于弹托前表面, 利用火炮加速弹托, 使飞片以一定速度撞击样品装置前铜板, 前铜板中产生右行冲击波对炸药样品形成一次压缩; 随后冲击波在炸药样品/后铜板交界面发生反射, 产生左行冲击波对炸药样品形成二次压缩。假设炸药样品的 Grüneisen 参数 Γ 为常数, 计算不同 Γ 值下炸药样品前表面和中部压力随时间的变化历程, 将不同 Γ 下的计算值与实验值进行对比, 获得了 JB-9014 钝感炸药 Grüneisen 参数的最优值, 为 1.7。

关键词: JB-9014 炸药; PVDF 压力计; Grüneisen 参数; 最优值

中图分类号: O521.3

文献标识码: A

状态方程(Equation of State, EOS)是描述平衡态系统中物质各热力学状态量之间关系的函数表达式, 是材料微观作用势的宏观表现。经典状态方程有: 基于体弹模量与压力线性相关的 Murnaghan 状态方程^[1]、Birch 状态方程^[2]、Vinet 状态方程^[3]、托马斯-费米状态方程^[4]、Grüneisen 状态方程^[5]等。这些状态方程基于不同的简化模型和理论假设, 因而表达式各不相同, 适用于不同的材料和压力范围。

Grüneisen 状态方程是描述晶格热振动贡献的一种特性方程, 广泛应用于压缩曲线的数据处理中——基于 Grüneisen 状态方程, 从实测压缩曲线导出被测材料的状态方程, 或者进行等温压缩线与冲击压缩线之间的变换^[6]。Mie-Grüneisen 形式的状态方程为

$$p = p_c(v) + \frac{\Gamma(v)}{v}(e - e_c(v)) \quad (1)$$

式中: p 为压力, v 为比容, e 为内能, Γ 为 Grüneisen 系数, 下标“c”表示零温(绝对零度)状态。到目前为止, 人们已经对 Grüneisen 状态方程进行了大量研究, 取得了很多有价值的成果, 主要包括: 通过各种静高压和动高压实验测量状态方程参数^[7-9], 根据各种热力学关系式、原子或分子势能形式推演冷压和冷能表达式以及 Grüneisen 系数^[10-13], 提出经验函数形式以确定冷压、冷能和 Grüneisen 系数^[14-15], 利用分子动力学方法直接对状态方程参数进行数值计算分析^[16-17]。以往的研究结果显示, 直接测量 Grüneisen 系数的实验难度较大, 而通过理论分析获得的数据存在很高的分散性。一个可行的方法是将实验测量与数值计算相结合开展研究。Winter 等^[18]就在假设 Grüneisen 系数 Γ 为常数的基础上, 成功获得了有机硅弹性体的 Grüneisen 参数 Γ 的最优值。

* 收稿日期: 2018-03-12; 修回日期: 2018-03-23

基金项目: 国防科工局技术基础科研项目(JSZL2016212C001); 科学挑战专题(TZ2018001)

作者简介: 刘俊明(1990—), 男, 硕士研究生, 主要从事炸药状态方程研究. E-mail: 13521934162@163.com

通信作者: 张旭(1972—), 男, 博士, 研究员, 主要从事流体动力学研究. E-mail: caepzx@sohu.com

在炸药加载技术方面,近年来国际上主要采用气体炮加载,而我国多采用炸药透镜加载。相比于炸药透镜加载,火炮或气体炮加载的平面性更好,更易控制,也更易测量输入压力。在压力测试技术方面,常采用电磁速度计^[19-21]、锰铜压力计^[22-25]等。由于炸药不导电,因此常用于测量金属材料压力的电探针技术在测量炸药冲击 Hugoniot 关系中应用较少。聚偏二氟乙烯(PVDF)是由 $\text{CH}_2\text{-CF}_2$ 单体形成的链状高分子聚合物,PVDF 薄膜为半结晶高分子聚合物。1969 年 Kawai^[26] 首先发现 PVDF 薄膜经过机械拉伸和高电场极化后具有较强的压电性,自此人们开始关注 PVDF 薄膜的压电和热释电性能。拉伸和极化后的 PVDF 薄膜具有冲击阻抗低、机械弹性好、冲击电荷输出高、微米级厚度等特点,是最有前途的测量冲击压力的材料。

JB-9014 炸药是我国研制的以 TATB 为基的塑性黏结炸药,具有良好的安全性能,在武器工业中广泛应用。JB-9014 炸药由质量分数为 95% 的 TATB 和 5% 的黏结剂组成,典型装药密度为 1.895 g/cm^3 ,对应的爆速为 7.66 km/s 。本研究拟在火炮加载平台上利用冲击波反射技术对 JB-9014 炸药样品进行一维平面冲击实验,利用 PVDF 压力计记录炸药样品前表面和中部压力随时间的变化历程。在假设 JB-9014 炸药样品 Grüneisen 系数 Γ 为常数的基础上,将实验测量与数值计算相结合,以期获得 JB-9014 炸药样品 Grüneisen 参数 Γ 的最优值,为深入开展 JB-9014 炸药的冲击起爆和反应区结构研究以及爆轰数值模拟奠定基础。

1 实验

1.1 实验装置

实验在中国工程物理研究院流体物理研究所的 57 mm 口径火炮上进行。利用火炮对 JB-9014 炸药样品进行一维平面冲击实验,如图 1 所示,主要装置包括:火炮加载装置、飞片、激光测速环、样品装置靶、PVDF 压力计、缓冲板、示波器等。飞片尺寸为 $\varnothing 50 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$,前、后铜板的尺寸分别为 $\varnothing 42 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 和 $\varnothing 42 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$,两个 JB-9014 炸药样品尺寸均为 $\varnothing 42 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$,PVDF 压力计尺寸为 $3.18 \text{ mm} \times 3.18 \text{ mm} \times 0.028 \text{ mm}$ 。样品装置靶通过支架安装在炮管正前方,安装时利用工装确保样品装置靶撞击面与炮管轴线垂直,飞片加载的平面性优于 10 ns 。实验前,对爆炸罐抽真空,使爆炸罐内压强小于 200 Pa ;激光测速探头通过爆炸罐上的光纤法兰与罐外仪器相连。

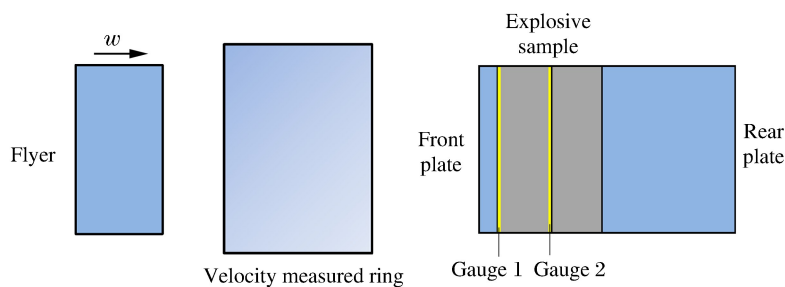


图 1 实验装置示意

Fig. 1 Illustration of experimental setup

1.2 实验原理

以冲击波到达炸药样品前表面时刻作为时间零点,样品中冲击波到达位置 x 随时间 t 的变化关系如图 2 所示。冲击波后炸药样品中的压力 p 随粒子速度 u 的变化关系如图 3 所示。飞片经火炮加速后以一定速度撞击样品装置前铜板,前铜板中产生右行冲击波传入炸药样品中,对样品形成一次压缩,波后炸药样品内的压力、比容、粒子速度、内能由初态值 p_0, v_0, u_0, e_0 变为 p_A, v_A, u_A, e_A ,即图 2(图 3)中 A 区域(A 点)状态;随后冲击波在炸药样品/后铜板交界面发生反射,样品内形成左行冲击波,对样品形成二次压缩,波后炸药样品中的压力、比容、粒子速度、内能由 p_A, v_A, u_A, e_A 变为 p_B, v_B, u_B, e_B ,即图 2(图 3)中 B 区域(B 点)状态;同理,可获得炸药样品处于图 2(图 3)中 C 区域(C 点)状态。

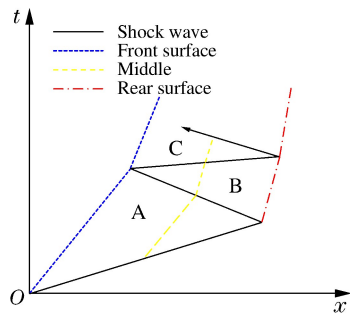


图 2 位置-时间关系
Fig. 2 $x-t$ relation

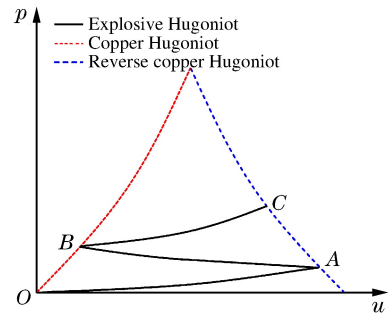


图 3 压力-粒子速度关系
Fig. 3 $p-u$ relation

1.3 实验结果与讨论

共进行 4 发实验,测量了飞片撞靶速度 w 在 0.6~1.1 km/s 范围内时炸药样品前表面和中部压力随时间变化历程。示波器采集的第 1 发实验的 PVDF 压力计测量结果如图 4 所示,实验数据处理结果如图 5 所示。可以看出,飞片经火炮加速后以一定速度撞击样品装置前铜板,前铜板产生的右行冲击波传入炸药样品中,对炸药样品形成一次压缩。压力计 1 和压力计 2 记录的信号先后迅速上升,紧接着都形成平坦的平台,对应的平台压力分别为右行冲击波后炸药样品前表面和中部截面压力(p_0 和 p_A),记冲击波到达炸药样品前表面和中部截面的时刻分别为 t_0 和 t_A ,其中 $t_0=0$ 。随后,冲击波在炸药样品/后铜板交界面发生反射,炸药样品中形成左行冲击波,对样品形成二次压缩,样品中部截面压力迅速上升,又形成一个平坦的平台,此平台压力即为左行冲击波后炸药样品中部截面压力(p_B),记左行冲击波到达样品中部截面的时刻为 t_B 。 t_A 、 p_A 、 t_B 、 p_B 的实验测量结果如表 1 所示,平台压力 p_A 、 p_B 为一段测量时间间隔内的压力平均值,在所选取的时间间隔内,压力幅值变化小于 5%。

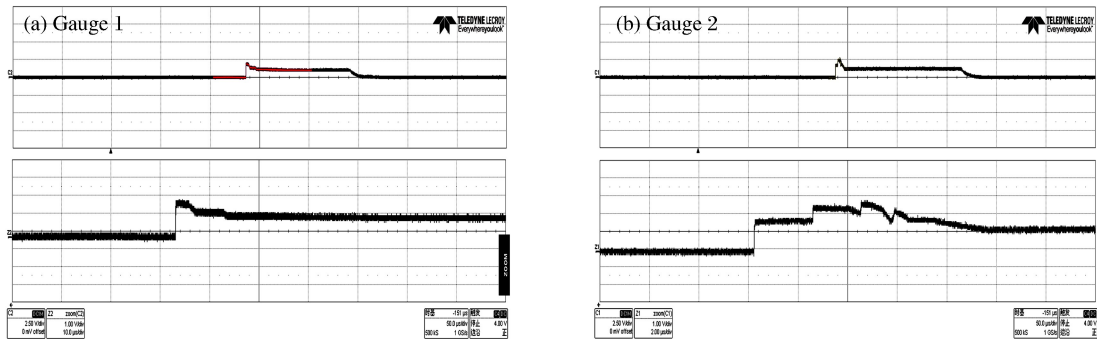


图 4 第 1 发实验中示波器记录的结果
Fig. 4 Results recorded by oscilloscope in the first experiment

表 1 压力计 2 记录的压强-时间关系

Table 1 Pressure-time relation recorded by Gauge 2

Exp. No.	Experimental data				Calculation data with $\Gamma=1.7$				d	
	$t_A/\mu s$	$t_B/\mu s$	p_A/GPa	p_B/GPa	$t_A/\mu s$	$t_B/\mu s$	p_A/GPa	p_B/GPa	Point A	Point B
Shot 1	1.467 0	3.833 0	3.512 7	5.720 0	1.403 0	3.772 8	3.617 5	5.719 9	0.053 9	0.021 9
Shot 2	1.324 0	3.423 6	4.880 0	8.130 0	1.283 0	3.469 3	5.102 8	8.125 0	0.054 1	0.006 6
Shot 3	1.250 0	3.222 0	6.064 0	10.511 0	1.200 0	3.243 7	6.580 0	10.494 5	0.091 5	0.003 1
Shot 4	1.209 0	3.046 0	6.750 0	14.421 3	1.201 0	3.162 9	7.217 0	11.514 3	0.076 9	0.255 2*

Note: Asterisk represents incorrect data which would be ignored.

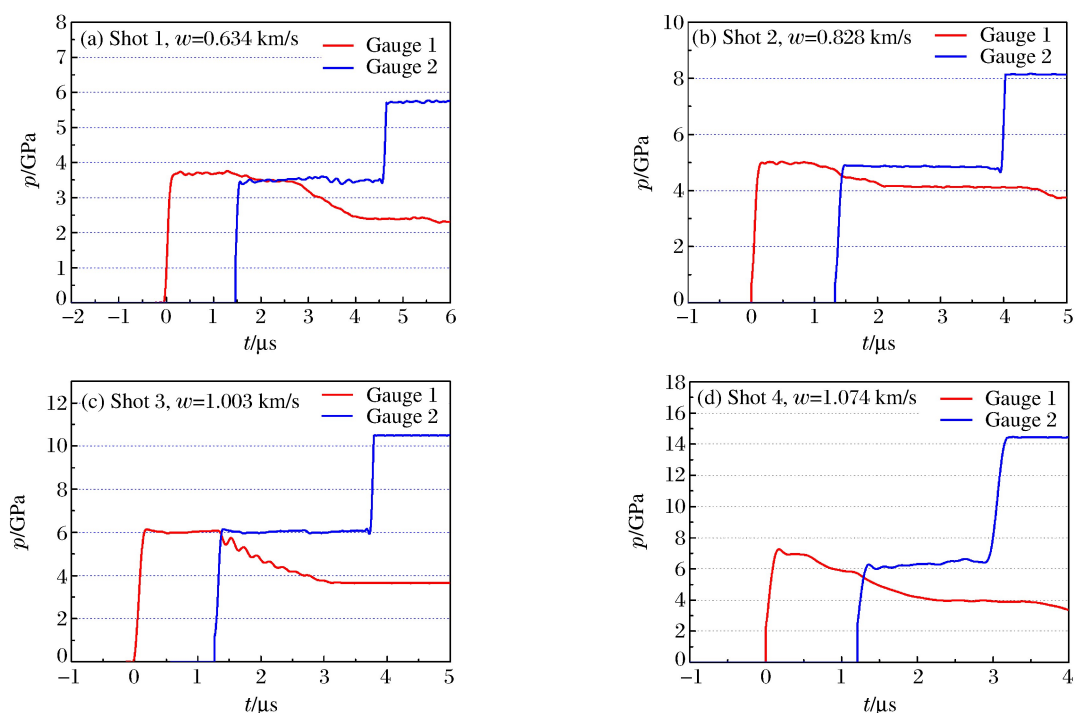


图5 不同撞击速度下炸药的压力-时间曲线

Fig. 5 Pressure-time curves of explosive under different impact velocities

在不考虑炸药样品波阻抗影响的情况下,应有 $p_0 = p_A$; 本实验测量发现 p_0 略大于 p_A , 符合实际情况。理论上, 炸药样品前表面和中部截面压力都会呈台阶式上升。然而, 实际测量发现: 样品前表面形成第一个压力平台后, 压力呈台阶式下降; 样品中部截面形成两个稳定压力平台后, 压力多数也呈台阶式下降。经计算分析, 冲击波在前铜板/炸药样品交界面处发生反射, 在前铜板中形成稀疏波, 由于稀疏波的作用, 使得样品前表面压力呈台阶式下降; 样品中部截面形成两个稳定压力平台后, 压力大多呈台阶式下降的影响因素较多, 应综合考虑前铜板中稀疏波和压力两重效应的影响, 受实验条件限制, 本研究不对此进行深入分析。

1.4 冲击 Hugoniot 线拟合

在炸药样品厚度 H 已知的情况下, 结合冲击波到达样品中部截面的时刻 t_A , 可求得炸药样品中冲击波速度 D_A

$$D_A = H/t_A \quad (2)$$

由凝聚介质冲击波关系式可知, 波后炸药样品中的粒子速度 u_A 可表示为

$$u_A = p_A/(\rho_0 D_A) \quad (3)$$

联立(2)式和(3)式可得

$$u_A = p_A t_A / (\rho_0 H) \quad (4)$$

由(2)式和(4)式可知, 只要测得炸药样品厚度 H 、时刻 t_A 以及波后炸药样品内压力 p_A , 即可求得冲击波速度 D_A 和波后粒子速度 u_A , 即炸药样品的 Hugoniot 数据。

大量实验表明, 在凝聚介质中冲击波速度 D 与其波后质点速度 u 之间在相当宽的速度(或压力)范围内存在线性关系^[5]

$$D = c_0 + \lambda u \quad (5)$$

式中: c_0 和 λ 为待定系数。

根据(2)式和(4)式计算得到 JB-9014 炸药样品中冲击波速度和波后粒子速度, 结果见表 2 中的 Shot 1~Shot 4; 相同工况下, 在同一火炮上利用正向和反向碰撞法^[27] 获得 JB-9014 炸药的冲击 Hugoniot

niot 数据(Shot 5~Shot 12^[28])。

表 2 冲击波速度-粒子速度关系

Table 2 Shock-wave velocity vs. particle velocity

Exp. No.	$u/(\text{km} \cdot \text{s}^{-1})$	$D/(\text{km} \cdot \text{s}^{-1})$	Exp. No.	$u/(\text{km} \cdot \text{s}^{-1})$	$D/(\text{km} \cdot \text{s}^{-1})$	Exp. No.	$u/(\text{km} \cdot \text{s}^{-1})$	$D/(\text{km} \cdot \text{s}^{-1})$
Shot 1	0.574 0	3.647 4	Shot 5 ^[28]	0.480 0	3.433 0	Shot 9 ^[28]	0.481 0	3.408 3
Shot 2	0.735 0	3.990 2	Shot 6 ^[28]	0.618 0	3.788 0	Shot 10 ^[28]	0.604 0	3.776 5
Shot 3	0.913 0	4.369 3	Shot 7 ^[28]	0.779 0	4.028 0	Shot 11 ^[28]	0.639 0	4.000 0
Shot 4	1.084 0	4.740 0	Shot 8 ^[28]	0.963 0	4.501 0	Shot 12 ^[28]	0.813 0	4.135 7

对 3 种方法获得的 JB-9014 炸药样品内的冲击波速度 D 和波后粒子速度 u , 采用正交回归直线拟合, 得到炸药在 3.2~9.7 GPa 压力范围内的冲击 Hugoniot 关系, 即 $D = (2.418\,77 \pm 0.044\,58) + (2.139\,61 \pm 0.059\,00)u$, 拟合结果如图 6 所示。

2 数值计算

由(1)式可知, 需要知道 $p_c(v)$ 和 $e_c(v)$ 才能使用 Grüneisen 状态方程。在实际应用中, 一种做法是利用冲击波的 Hugoniot 关系取代它们^[5]。设冲击波波阵面上的压力和内能分别为 p_h 和 e_h , 并满足 Hugoniot 关系式, 同时也满足状态方程(1)式, 即

$$p_h = p_c(v) + \frac{\Gamma(v)}{v}(e_h - e_c(v)) \quad (6)$$

(1)式与(6)式相减, 则 Grüneisen 状态方程转换为

$$p = p_h(v) + \frac{\Gamma(v)}{v}(e - e_h(v)) \quad (7)$$

其中, $p_h(v)$ 和 $e_h(v)$ 为

$$p_h(v) = c_0^2(v_0 - v)/[v_0 - \lambda(v_0 - v)]^2 \quad (8)$$

$$e_h(v) = p_h(v_0 - v)/2 \quad (9)$$

式中: 炸药样品的 Hugoniot 参数 c_0 和 λ 可通过实验测定, $c_0 = 2.418\,77 \text{ km/s}$, $\lambda = 2.139\,61$; v_0 为样品的初始比容。将(7)式与 Rankine-Hugoniot 关系联立, 可以获得任何初始状态下 p - v 形式的状态方程

$$p = \frac{p_h(v) + \frac{\Gamma}{v} \left[\frac{p_0}{2}(v_0 - v) + e_0 - e_h(v) \right]}{1 - \frac{\Gamma}{2}(v_0 - v)} \quad (10)$$

式中: p_0 和 e_0 为样品的初始压力和内能。

给定一个 Γ 值, 假设炸药样品处于图 3 中 A 点, 比容为 v_A , 则由(8)式可求得此时炸药样品中的压力 p_{A1} 为

$$p_{A1} = c_0^2(v_0 - v_A)/[v_0 - \lambda(v_0 - v_A)]^2 \quad (11)$$

炸药样品中的粒子速度 u_A 可表示为

$$u_A = u_0 + \sqrt{(p_{A1} - p_0)(v_0 - v_A)} \quad (12)$$

炸药样品处于 A 点状态的压力也可由前铜板的 Hugoniot 关系的镜像表示, 即

$$p_{A2} = [c_0^{\text{Cu}} + \lambda_{\text{Cu}}(w - u_A)](w - u_A)/v_0^{\text{Cu}} \quad (13)$$

式中: 铜的 Hugoniot 参数 $c_0^{\text{Cu}} = 3.94 \text{ km/s}$, $\lambda_{\text{Cu}} = 1.498$; 铜的初始比容 $v_0^{\text{Cu}} = 0.112 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。

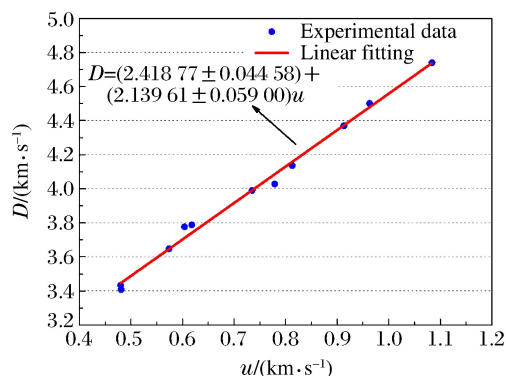


图 6 未反应 JB-9014 炸药的 D - u 关系

Fig. 6 D - u relation of unreacted JB-9014 explosive

联立(11)式、(12)式和(13)式,利用迭代计算,求得 $p_{A1}=p_{A2}$ 时的 v_A 。由(11)式和(12)式求得炸药样品处于 A 点状态的压强 p_A 和粒子速度 u_A ,由(2)式和(3)式可分别求得冲击波速度 D_A 和右行冲击波到达样品中部截面的时刻 t_A 。

假设炸药样品处于图 3 中 B 点状态,比容为 v_B ,以炸药样品处于 A 点状态作为初始状态,由(10)式可求得炸药处于 B 点状态的压强 p_{B1} 为

$$p_{B1} = \frac{p_h(v_B) + \frac{\Gamma}{v_B} \left[\frac{p_A}{2} (v_A - v_B) + e_A - e_h(v_B) \right]}{1 - \frac{\Gamma}{2} (v_A - v_B)} \quad (14)$$

炸药样品中的粒子速度 u_B 可表示为

$$u_B = u_A - \sqrt{(p_{B1} - p_A)(v_A - v_B)} \quad (15)$$

炸药样品处于 B 区域(B 点)状态下的压强也可由后铜板的 Hugoniot 关系表示,即

$$p_{B2} = (c_0^{\text{Cu}} + \lambda u_B) u_B / v_0^{\text{Cu}} \quad (16)$$

联立(14)式、(15)式和(16)式,利用迭代计算,求得 $p_{B1}=p_{B2}$ 时的 v_B 。由(14)式和(15)式求得炸药样品处于 B 状态的压强 p_B 和粒子速度 u_B 。

由冲击波在固壁上的反射原理,可得左行冲击波速度 D_B

$$D_B = \frac{(p_B - p_A)v_B}{u_B - u_A} + u_B \quad (17)$$

进而求得左行冲击波到达炸药样品中部截面的时刻 t_B 。

给定不同 Γ 值,可获得多组 t_A 、 p_A 、 t_B 、 p_B 的计算结果。 $\Gamma=1.7$ 时 t_A 、 p_A 、 t_B 、 p_B 的计算结果如表 1 所示。以单一量表征实验测量值与计算值之间的差异,定义 d

$$d = \sqrt{\left(\frac{\Delta p}{p_{\text{calc}}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta t}{t_{\text{calc}}} \right)^2} \quad (18)$$

式中: Δt 和 Δp 分别表示冲击波到达炸药样品中部的时刻和波后压强的实验测量值与计算值之间的差异。给定一个 Γ 值可以求得一组 d (见表 1),从而得到其平均值 d_{av} ,如表 3 所示。由 $d_{\text{av}}-\Gamma$ 曲线(见图 7)可知,当 $\Gamma=1.7$ 时, d_{av} 取最小值,表明 $\Gamma=1.7$ 时数值计算得到的压强随时间变化历程与实验结果最接近,即 1.7 最接近 JB-9014 炸药的实验 Γ 值。

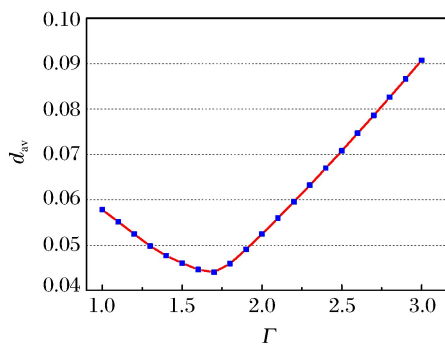


图 7 $d_{\text{av}}-\Gamma$ 关系

Fig. 7 $d_{\text{av}}-\Gamma$ relation

表 3 Γ 和 d_{av} 数据

Table 3 Γ and d_{av}

Γ	d_{av}	Γ	d_{av}	Γ	d_{av}	Γ	d_{av}	Γ	d_{av}
1.0	0.05781	1.4	0.04765	1.8	0.04592	2.2	0.05955	2.6	0.07467
1.1	0.05514	1.5	0.04603	1.9	0.04905	2.3	0.06322	2.7	0.07861
1.2	0.05244	1.6	0.04460	2.0	0.05244	2.4	0.06697	2.8	0.08261
1.3	0.04982	1.7	0.04401	2.1	0.05595	2.5	0.07079	2.9	0.08666

3 结 论

(1) 采用 PVDF 压力计测压法成功获得 JB-9014 炸药样品在 3.2~9.7 GPa 压力范围内的冲击 Hugoniot 数据,采用线性回归直线拟合,得到炸药样品的冲击 Hugoniot 关系式。更高压力下未反应

JB-9014 钝感炸药的 Hugoniot 关系有待进一步研究。

(2) 假设 JB-9014 炸药样品的 Grüneisen 参数 Γ 为常数,将实验测量与数值计算相结合,成功获得未反应 JB-9014 钝感炸药 Grüneisen 参数 Γ 的最优值 1.7。该方法为研究未反应钝感炸药 Grüneisen 参数 Γ 开辟了一种新的研究途径。

(3) 由于是第一次利用该方法研究 JB-9014 炸药样品的 Grüneisen 参数 Γ ,在实验方案设计方面仍存在些许欠缺,如未考虑前铜板中稀疏波的影响,致使炸药样品中最多只能形成两次稳定压缩。在今后的研究中,将从飞片设计、前铜板厚度、炸药样品厚度、测压技术等方面做进一步完善。

参考文献:

- [1] MURNAGHAN F D. Finite deformations of an elastic solid [J]. American Journal of Mathematics, 1937, 59(2): 235-260.
- [2] BIRCH F. Finite elastic strain of cubic crystals [J]. Physical Review, 1947, 71(11): 809-824.
- [3] VINET P, FERRANTE J, SMITH J R, et al. An universal equation of state for solids [J]. Journal of Physics C: Solid State Physics, 1986, 19(20): 467-473.
- [4] 经福谦. 实验物态方程导引 [M]. 2 版. 北京: 科学出版社, 1999.
- [5] 李维新. 一维不定常流与冲击波 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2003: 36-43, 212-213.
- [6] 王延飞. JOB-9003 炸药未反应状态方程研究 [D]. 绵阳: 中国工程物理研究院, 2016: 6-7.
- [7] BOEHLER R. Melting temperature, adiabats, and Grüneisen parameter of lithium, sodium and potassium versus pressure [J]. Physical Review B, 1983, 27(11): 6754-6762.
- [8] 王继海. 多项式形式 Mie-Grüneisen 物态方程及其等熵线 [J]. 爆炸与冲击, 1992, 12(1): 1-9.
WANG J H. Polynomial form of Mie-Grüneisen equation of state and its isentropes [J]. Explosion and Shock Waves, 1992, 12(1): 1-9.
- [9] 张婷, 毕延, 赵敏光. 静高压加载下 LY12 铝的超声测量与等温状态方程 [J]. 高压物理学报, 2005, 19(1): 35-40.
ZHANG T, BI Y, ZHAO M G. Ultrasonic measurement and isothermal equation of state for LY12Al under static pressures [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2005, 19(1): 35-40.
- [10] DUGDALE J S, MACDONALD D K C. The thermal expansion of solids [J]. Physical Review, 1953, 89(4): 832-834.
- [11] 吴强. 金属材料高压物态方程及 Grüneisen [D]. 绵阳: 中国工程物理研究院, 2004.
- [12] NAGAYAMA K. Cold potential energy function for solids based on the theoretical models for Grüneisen parameter [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1997, 58(2): 271-279.
- [13] KRIVTSOV A M, KUZ'KIN V A. Derivation of equations of state for ideal crystals of simple structure [J]. Mechanics of Solids, 2011, 46(3): 387-399.
- [14] STACEY F D, DAVIS P M. High pressure equations of state with applications to the lower mantle and core [J]. Physics of the Earth and Planetary Interiors, 2004, 142(3/4): 137-184.
- [15] PENG X, XING L, FANG Z. Comparing research on the pressure or volume dependence of Grüneisen parameter [J]. Physica B: Condensed Matter, 2007, 394(1): 111-114.
- [16] 崔守鑫, 蔡灵仓, 胡海泉, 等. 氯化钠晶体在高温高压下热物理参数的分子动力学计算 [J]. 物理学报, 2005, 54(6): 2826-2831.
CUI S X, CAI L C, HU H Q, et al. Molecular dynamics simulation for thermophysical parameters of sodium chloride solids at high temperature and high pressure [J]. Acta Physica Sinica, 2005, 54(6): 2826-2831.
- [17] COHEN R E, GULSEREN O. Thermal equation of state of tantalum [J]. Physical Review B, 2001, 63(22): 224101.
- [18] WINTER R E, WHITEMAN G, HAINING G S, et al. Measurement of equation of state of silicone elastomer [J]. AIP Conference Proceedings, 2004, 706(1): 679-684.
- [19] DICK J J, FOREST C A, RAMSAY J B, et al. The Hugoniot and shock sensitivity of a plastic-bonded TATB explosive PBX 9502 [J]. Journal of Applied Physics, 1988, 63(10): 4881-4888.

- [20] FU H, LI T, TAN D W, et al. Shock Hugoniot relation of unreacted heterogeneous explosives [J]. International Journal of Modern Physics B, 2011, 25(21): 2905-2913.
- [21] SHEFFIELD S A, GUSTAVSEN R L, ALCON R R, et al. High pressure Hugoniot and reaction rate measurements in PBX9501 [J]. AIP Conference Proceedings, 2004, 706(1): 1033-1036.
- [22] 于川, 池家春, 刘文翰, 等. JB-9001 钝感炸药冲击 Hugoniot 关系测试 [J]. 高压物理学报, 1998, 12(1): 72-77. YU C, CHI J C, LIU W H, et al. Shock Hugoniot relation of JB-9001 insensitive high explosive [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 1998, 12(1): 72-77.
- [23] 张旭, 池家春, 冯民贤. JB9014 钝感炸药冲击绝热线测量 [J]. 高压物理学报, 2001, 15(4): 304-308. ZHANG X, CHI J C, FENG M X. Hugoniot relation of JB9014 insensitive high explosive [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2001, 15(4): 304-308.
- [24] MILLETT J C F, BOURNE N K. The shock Hugoniot of a plastic bonded explosive and inert simulants [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2004, 37(18): 2613-2617.
- [25] MILNE A, LONGBOTTOM A, BOURNE N, et al. On the unreacted Hugoniots of three plastic bonded explosives [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2007, 32(1): 68-72.
- [26] KAWAI H. The piezoelectricity of poly (vinylidene fluoride) [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1969, 8(7): 975-976.
- [27] 谭叶, 俞宇颖, 戴诚达, 等. 反向碰撞法测量 Bi 的低压 Hugoniot 数据 [J]. 物理学报, 2011, 60(10): 106401. TAN Y, YU Y Y, DAI C D, et al. Measurement of low-pressure Hugoniot data for bismuth with reverse-impact geometry [J]. Acta Physics Sinica, 2011, 60(10): 106401.
- [28] 刘俊明, 张旭, 裴红波, 等. JB-9014 钝感炸药冲击 Hugoniot 关系测量 [J]. 高压物理学报, 2018, 32(3): 033202. LIU J M, ZHANG X, PEI H B, et al. Measurement of Hugoniot relation for JB-9014 insensitive explosive [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2018, 32(3): 033202.

Using PVDF Gauge to Study Grüneisen Parameter of Unreacted JB-9014 Insensitive Explosive

LIU Junming¹, ZHANG Xu², ZHAO Kang¹, QIN Shuang¹,
PEI Hongbo², ZHANG Rong²

(1. The Graduate School of CAEP, Mianyang 621999, China;

2. Institute of Fluid Physics, CAEP, Mianyang 621999, China)

Abstract: In order to obtain the Grüneisen parameter Γ of unreacted JB-9014 insensitive explosive, we carried out the one-dimensional plane impact experiment on JB-9014 explosive using a gun. In the experiment, the explosive sample was mounted between two copper plates, and two PVDF gauges were installed at the front and the middle of the explosive sample to record the variations of pressure versus time. The copper flyer was accelerated by a gun and then impacted the front copper plate at a certain speed. The right row shock wave was formed in the front copper plate, resulting in the first compression of the explosive sample and then reflected at the interface of the explosive sample and the rear copper plate, causing the second compression of the explosive sample. Supposing the Grüneisen parameter of the explosive sample was constant, we calculated the variations of pressure versus time at the front and the middle of the explosive sample with different Grüneisen parameters. Comparing these calculated values with the experimentally determined parameters enabled optimum values of the Grüneisen parameter to be identified.

Keywords: JB-9014 explosive; PVDF gauge; Grüneisen parameter; optimum value



《高压物理学报》2018 年主题专刊名录

- ❖ 氢
- ❖ 高压物性实验研究
- ❖ 高压物性第一性原理计算
- ❖ 高压合成新材料
- ❖ 高压地球科学
- ❖ 静高压实验技术
- ❖ 动高压实验技术
- ❖ SHPB 实验技术
- ❖ 高压下材料和结构的力学性能和动态响应
- ❖ 界面不稳定性
- ❖ 高压科学应用——炸药起爆及安全性
- ❖ 高压科学应用——水下爆炸
- ❖ 高压科学应用——侵彻与防护
- ❖ 高压科学应用——破片
- ❖ 高压科学应用——爆燃及燃烧
- ❖ 高压科学应用——高压食品科学

★ 获取地址：<http://www.gywlxb.cn/topics>

2018 年“高压物性实验研究”主题专刊引用信息

- ☆ 李晓阳,陆阳,晏浩. 高压下六方 TaSi₂ 晶体基于结构稳定性的电学输运性质 [J]. 高压物理学报,2018,32(2):021102.
LI X Y,LU Y,YAN H. Electrical transport properties of hexagonal TaSi₂ crystals based on structural stability under high pressure [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics,2018,32(2):021102.
- ☆ 古可民,晏浩,柯峰,等. 压力诱导的层状结构二碲化钛电输运性质、结构演变和振动性质的变化 [J]. 高压物理学报,2018,32(6):061101.
GU K M,YAN H,KE F,et al. Pressure-induced electrical transport anomaly,structure evolution and vibration change in layered material 1T-TiTe₂. Chinese Journal of High Pressure Physics,2018,32(6):061101.
- ☆ 邢莹莹,何涌. 高温高压合成翡翠的谱学特征初探 [J]. 高压物理学报,2018,32(6):061102.
XING Y Y,HE Y. Preliminary study of spectral characteristics of hthp synthetic jadeite [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics,2018,32(6):061102.
- ☆ 王君龙,刘秀茹,张林基,等. 快速增压法研究温度对铝和氯化钠 Grüneisen 参数的影响 [J]. 高压物理学报,2018,32(4):041301.
WANG J L,LIU X R,ZHANG L J,et al. Effect of temperature on Grüneisen parameters of aluminum and sodium chloride by rapid compression method [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics,2018,32(4):041301.
- ☆ 种涛,唐志平,谭福利,等. 纯铁相变和层裂损伤的数值模拟 [J]. 高压物理学报,2018,32(1):014102.
CHONG T,TANG Z P,TAN F L,et al. Numerical simulation of phase transition and spall of iron [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics,2018,32(1):014102.
- ☆ 种涛,谭福利,王桂吉,等. 磁驱动斜波加载下铋的 I-II-III 相变实验 [J]. 高压物理学报,2018,32(5):051101.
CHONG T,TAN F L,WANG G J,et al. I-II-III phase transition of bismuth under magnetically driven ramp wave loading [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics,2018,32(5):051101.
- ☆ 刘俊明,张旭,赵康,等. 用 PVDF 压力计研究未反应 JB-9014 钝感炸药的 Grüneisen 参数 [J]. 高压物理学报,2018,32(5):051301.
LIU J M,ZHANG X,ZHAO K,et al. Using PVDF gauge to study Grüneisen parameter of unreacted JB-9014 insensitive explosive [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics,2018,32(5):051301.

征 稿 简 则

《高压物理学报》是我国高压物理领域唯一的专业性学术刊物。征稿内容包括：动态及静态高压技术，人工合成新材料，高温高压下材料的力、热、光、电、磁等特性以及物质微观结构的研究，动态及静态高压研究中的测试技术，高温高压下的相变，高温高压物态方程，高压地学，材料动态断裂，冲击和爆轰现象等。《高压物理学报》接受中、英文稿件。

自1987年创刊以来，《高压物理学报》取得了较大成就。2001年，《高压物理学报》被科技部和国家新闻出版总署评为“中国期刊方阵”双效期刊。国际主要检索系统Scopus、JSTChina、CA长期收录《高压物理学报》发表的文章。由北京高校图书馆期刊工作研究会和北京大学图书馆编著的《中文核心期刊要目总览》连续七版把《高压物理学报》列为物理学类核心期刊。

《高压物理学报》一贯秉承服务科学、服务读者、服务作者的办刊理念，慎重对待每一篇来稿，尊重作者劳动。优秀稿件享有快速发表通道，重大创新性成果可在1个月甚至更短时间内刊出。欢迎广大专家学者向《高压物理学报》投稿！



官方网站：www.gywlxb.cn

官方邮箱：gaoya@caep.cn

联系电话：0816-2490042