第 13 卷 第 4 期 高 压 物 理 学 报 Vol.13,No.4
1999 年 12 月 CHINESE JOURNAL OF HIGH PRESSURE PHYSICS Dec.,1999

文章编号：1000-5773(1999)04-0295-06

液态 N_2、CO 冲击压缩特性研究

施尚春，董 石，黄 跃

（中物院流体物理研究所冲击波物理与爆轰物理实验室，绵阳 621900）

刘福生，孙 悦

（四川大学高温高压物理研究所，成都 610065）

摘要：介绍利用液氮致冷技术实现低温靶的冷却及样品气体的液化，并通过二级轻气炮对液态气体加载进行平面冲击压缩，实验分别测得 10～57GPa 一次冲击压缩下液氮和液态 CO 的 Hugoniot 关系数据。这些实验数据结果显示，33GPa 以上比其以下更容易压缩，这种现象本质是氮发生离解相变消耗内能的一种表现形势。液态在 20GPa 以下表现为一种稳定的压缩过程，而在其以上则伴随有较为复杂的化学反应现象产生。此外，实验研究还发现，20GPa 以下 N_2 和 CO 两种分子液体的冲击压缩特性非常相似。

关键词：液氮；液态 CO；Hugoniot；冲击压缩

中图分类号：O347.5 **文献标识码**：A

1 引 言

在计算炸药爆轰 CJ(Chapman Jouguet)状态时需要知道爆轰产物气体的状态方程，对其进行的理论研究和实验研究近 20 年来一直受到该领域学者的重视[1～3]。炸药在爆轰过程中，CJ 状态时产物气体的密度可以达到 $2g/cm^3$ 以上，而这时产物气体的冲击压缩特性又是不可能实验测定的。为了能使选用的爆轰产物状态方程更接近 CJ 状态下的真实情况，且具有更明确的物理意义，因此分别研究爆轰产物各成份气体在高密度下的冲击压缩特性便成了近年来各国科学家所采用的思路。

美国 Livermore 实验室的 M.Ross 和 F.H.Ree 早在 1980 年就发表了他们对 Ar、Xe、N_2、O_2、CO_2、CH_4 以及 CO 等气体的高密度状态所进行的理论研究[4]，他们将这些双原子(或多原子)分子看成是在各自的自由度范围内彼此独立、行为相同、相互间的作用以配对的方式进行着的粒子。分别考虑各分子的传播、振动、转动，电子激发能以及分子间配对相互作用叠加势便得到所研究的包含 N 个相同分子的分区势函数。

实验研究的主要方法是分别对爆轰产物各个组分气体进行冲击压缩状态下的 Hugoniot 关系、电导率、温度、光谱等参数的实验测量，结合理论分析研究模型，计算出各组元的状态方程，进而运用混合法则计算炸药爆轰的 CJ 参数。

由于氮是一种相对简单的双原子分子，广泛存在于自然界中，它可形成许多种化合物，在化工炸药中氮是其主要化合成分之一，因此，氮也是在高压下研究得最详尽的材料之一。人们

收稿日期：1998-08-20；修订日期：1999-05-17

作者简介：施尚春(1957—)，男，副研究员.

经过充分的研究发现，氮在液态和固态情况下均可经历相变，在稠密高温液体状态下氮分子将发生离解[5,6]。

人们对液氮进行了大量的冲击压缩实验研究并结合理论计算分析后认为，液氮的分子结构相可持续到压力 30GPa、温度 7000K、密度 2g/cm^3 这样的状态。理论计算知液氮的能量迁移传播到振动自由程上的弛豫时间约 0.5ns。而在通常状态方程实验中冲击波速度测量的时间分辨率不小于 1ns，因此实验的 p-V 曲线与理论计算的应该相一致，实际情况也是如此[4,6,7]。

对于液氮的相变过程，首先是观察它的一次冲击压缩 Hugoniot 线而注意到的，当压力大于 30GPa 时，液氮的压缩系数增加（即 p-V 线开始“软化”），而当压力达到 60GPa 以上时，压缩系数又减小（p-V 线“硬化”）[8]。

在研究高含碳炸药（如 TNT、TATB）爆轰产物状态方程时，必须解决 C、O 体系反应平衡问题，特别是对产物中碳组分的研究至关重要，液态 CO 在冲击波作用下会发生分解反应，其产物由液态 CO_2、CO、O_2、O 以及凝聚态 C 组成，当液态 CO 冲击压缩从 10GPa 到 50GPa 以上状态时，体系温度可以从 2000K 到高达 10000K 以上，在这样的温度变化范围 C 已经历了凝聚态和液态两个相域。80 年代初，Nellis 等人发表过 CO 的实验 Hugoniot 数据，由于上面提到的冲击压缩 CO 体系的复杂性，他们给出的实验数据点显然是太少了，还不能揭示出该体系的变化规律。

国内在对炸药产物气体冲击压缩状态方程方面的实验研究工作是从最近两三年开始的。先后开展了 H_2O+C_2、N_2、CO、CO_2 等液态样品的冲击压缩实验研究和理论研究。本文就液态 N_2、CO 的实验研究结果作一报导。

2 实验原理及方法

2.1 实验原理

液态气体冲击压缩特性的实验研究是基于 Rankine-Hugoniot 关系，实验测出相应的热力学参数，根据下列关系

$$p - p_0 = \rho_0(u_s - u_0)(u_p - u_0) \tag{1}$$

$$v = v_0[1 - (u_p - u_0)/(u_s - u_0)] \tag{2}$$

$$E - E_0 = \frac{1}{2}(p + p_0)(v_0 - v) \tag{3}$$

确定相应的状态方程，式中：p_0、p 分别为初态压力和终态压力，ρ_0 为介质初始密度，u_s 为冲击波速度，u_0、u_p 分别为介质初态粒子速度和冲击波阵面后的粒子速度，v_0、v 分别为初态特征体积和终态特征体积（其中 $v_0 = 1/\rho_0$），E_0、E 分别为初态特征内能和终态特征内能。在一次冲击压缩情况中有：$u_0 = 0$，$p_0 \ll p$，$E_0 \ll E$，所以（1）~（3）式可以近似表示为

$$p = \rho_0 u_s u_p \tag{4}$$

$$v = v_0(1 - u_p/u_s) \tag{5}$$

$$E = \frac{1}{2}\rho(v_0 - v) \tag{6}$$

通常情况 ρ_0 及 v_0 为已知的，实验的任务是要测得冲击压缩状态中的冲击波速度 u_s 和粒子速度 u_p。

2.2 实验方法

实验装置见图 1。利用二级轻气炮将弹丸上装载的撞击片(分别为 Al、Cu、W 三种材料)加速到预定之速度,并与样品盒前面的加载板(Al 材料制做)相碰撞,由此产生的平面冲击波向液态样品中入射,用磁感应法测出弹丸碰撞前的飞行速度 W_f[12]。用同轴探针测出样品中的冲击波速度 u_s,由于飞片和加载板材料的 Hugoniot 数据均为已知,通过阻抗匹配法计算出液体样品中的粒子速度 u_p,根据界面两边压力相等[13],有关系式

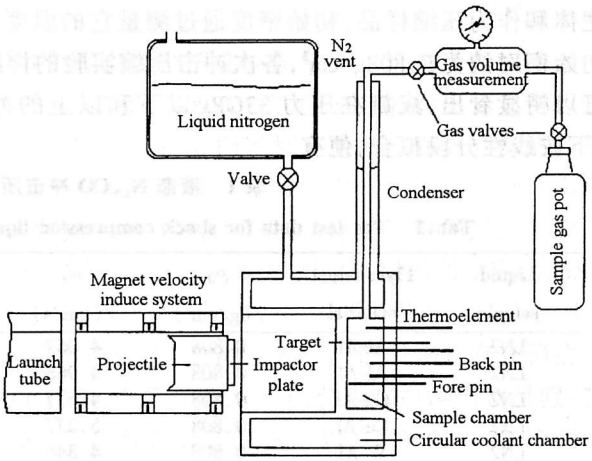

图 1　液态气体冲击压缩实验装置示意图

Fig.1　Scheme of cryogenic equipment for shock compression liquid gas

$$\rho_0 u_s u_p = \rho_0[c_{01} + \lambda_1(2u_{p1} - u_p)] \cdot (2u_{p1} - u_p) \tag{7}$$

式中 ρ_0、u_s、u_p 分别代表液体样品的初始密度、冲击波速度和粒子速度;ρ_{01}、c_{01}、λ_1、u_{p1}分别代表加载板的初始密度、声速、Hugoniot 关系实验常数和粒子速度。解(7)式便得到

$$u_p = \frac{B \pm \sqrt{(-B)^2 - 4AC}}{2A} \tag{8}$$

其中

$$A = \lambda_1$$

$$B = c_{01} + \frac{\rho_{01}}{\rho_0} u_s + 4\lambda_1 u_{p1}$$

$$C = 2c_{01} u_{p1} + 4\lambda_1 u_{p1}$$

实验中如果飞片和加载板属于同一种已知材料(对称碰撞),则

$$u_{p1} = w_f/2 \tag{9}$$

式中 w_f 为飞片撞击速度。

如果飞片和加载板不属于同一种材料(非对称碰撞),但 Hugoniot 参数均已知,则 u_{p1}可以通过非对称碰撞关系式

$$u_{p1}^2(\rho_{0f}\lambda_f - \rho_{01}\lambda_1) - u_{p1}(\rho_{0f}c_{0f} + 2\rho_{0f}\lambda_f w_f + \rho_{01}c_{01}) + \rho_{0f}w_f(c_{0f} + \lambda_1 w_f) = 0 \tag{10}$$

求解得到,式中 ρ_{0f}、c_{0f}、λ_f 分别代表飞片的初始密度、声速、Hugoniot 关系实验常数。最后由下式得到液体样品中相应的冲击波压力 p

$$p = \rho_0 u_s u_p \tag{11}$$

3 实验结果

3.1 液氮冲击压缩实验结果

由于液氮在科研和生产中大量使用，易于贮藏和保管，因此我们在实验中直接用液态氮冷却靶体和作为压缩样品，初始密度通过测量它的温度计算得出，在实验误差范围测得的液氮样品初始密度约为 0.808g/cm^3，各次冲击压缩实验的详细数据见表 1，并绘制在图 2 中，从这些结果可以明显看出，液氮在压力 33GPa 以下和以上的冲击压缩特性是不一样的，如果在 33GPa 上、下按线性分段拟合，便有

表 1 液态 N_2、CO 冲击压缩实验数据

Tab.1 The test data for shock compression liquid nitrogen and carbon monoxide

Liquid sample	Flyer-target material	ρ_0 /(g/cm^3)	w_f /(km/s)	Pressure /(GPa)	u_s /(km/s)	u_p /(km/s)
LN2	Al-Al	0.808	4.057	14.456	5.836	3.232
LN2	Al-Al	0.808	4.968	21.306	6.890	3.827
LN2	Cu-Al	0.808	4.677	31.422	8.10	4.800
LN2	Cu-Al	0.808	5.277	37.923	8.761	5.356
LN2	W-Al	0.808	4.846	41.040	8.900	5.707
LN2	W-Al	0.808	5.356	47.575	9.463	6.222
LN2	W-Al	0.808	5.476	50.047	9.800	6.520
LN2	W-Al	0.808	6.029	56.812	10.145	6.931
LN2	Al-Al	0.808	4.417	16.826	6.288	3.500
LN2	Cu-Al	0.808	4.073	25.048	7.197	4.494
LCO	Cu-Al	0.807	2.895	15.208	6.052	3.108
LCO	Al-Al	0.807	4.400	17.942	6.456	3.410
LCO	Cu-Al	0.807	3.689	20.048	6.283	3.951
LCO	Al-Al	0.807	4.186	14.227	5.218	3.372
LCO	Cu-Al	0.807	3.233	17.114	6.094	3.473
LCO	Cu-Al	0.807	3.720	20.357	6.331	3.978
LCO	Cu-Al	0.807	4.722	29.579	7.420	4.932
LCO	W-Al	0.807	4.88	38.44	8.169	5.824

$$u_s = 1.246 + 1.435u_p \quad (0 \sim 33\text{GPa}) \tag{12}$$

$$u_s = 3.753 + 0.914u_p \quad (33 \sim 60\text{GPa}) \tag{13}$$

将(12)、(13)两式拟合线分别绘制在图 2 中，可以非常清楚地看出两段直线的斜率差别很大。

3.2 液态 CO 冲击压缩实验结果

由于 CO 具有很强的毒性，常压下，温度低于 130K 才开始液化，出于安全起见，通常均以气体状态贮存和运输。实验中所需的液态 CO 是通过图 1 中的双层波纹管冷凝器获得的，即当液氮把靶体冷却到与液氮平衡的温度后，部分液氮进入双层管外管内，继续冷却内管，当内管管壁也冷到接近 80K 时向内管充入 CO 气体，CO 气体便在这段管壁上迅

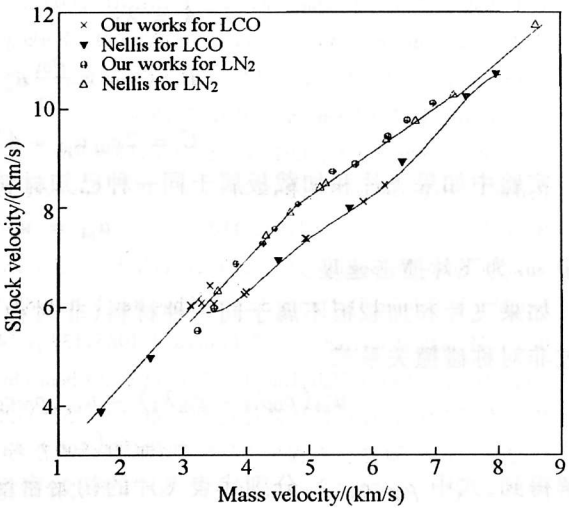

图 2 液态 N_2、CO 冲击压缩实验 Hugoniot 关系曲线

Fig.2 The Hugoniot curve for shock compression liquids N_2 and CO

速冷凝成液体，并在重力的作用下进入样品盒。液态 CO 的初始密度 ρ_0 由热电偶最后测得的温度计算得到，表 1 列出了液态 CO 各次实验的具体参数和 u_s、u_p 实测结果，为便于分析，我们将这些实验结果与 Nellis 等人发表的结果绘制在同一个坐标图中（见图 2），可以发现，液态 CO 在 20GPa 上、下的压缩情况有明显不同，低于 20GPa 时可以用下面直线拟合式表示

$$u_s = 1.4138 + 1.4649u_p \quad (0 \sim 20\text{GPa}) \tag{14}$$

而在 20GPa 以上的范围，u_s-u_p 呈现出曲线关系，用 6 项式拟合可表示为

$$u_s = 144.57 - 134.49u_p + 5.67u_p^2 - 9.29u_p^3 + 0.84u_p^4 - 0.03u_p^5 \tag{15}$$

4　讨论与结论

（1）液氮在 0～60GPa 冲击压缩过程中存在相变过程，相变压力点在 33GPa 附近，压力大于 33GPa 压缩系数明显增加。结合 Ross 等人对 N_2 的理论研究[4]和我们对其电导率的测量结果进行分析[14]，认为液氮在冲击压缩到 33GPa 以上发生的相变是一种离解相变。

（2）液态 CO 在冲击压缩过程中，20GPa 以下仍保持较为稳定的分子结构状态。而在 20GPa 以上，CO 开始发生分解反应，并伴随着 C 的不同状态（Graphite，Diamond or Liquid）出现，其压缩过程变得非常复杂，就总体趋势而言压缩系数比 20GPa 以下的更大。

（3）从图 2 中我们可以发现另一个非常有趣的现象，即当 N_2 和 CO 都处于分子结构状态时（冲击压力小于 20GPa），它们的压缩规律非常相近，两段直线近似平行且趋于重合，(12)、(14)两式更是定量地反映了这种近似的程度，这一实验结果指出：N_2、CO 在液态分子体系中其分子间的相互作用势近似相等。

参考文献：

[1] Van Thiel M，Ree F H，Haselman L C. UCRL-ID-120096，1995.

[2] Mader C A. Numerical Modeling of Detonation [M]. Berkely，California：University of California Press，1979.

[3] Moor D S，Schmidt S C，Shaw M S，et al. J Chem Phys，1989，90(3)：1368.

[4] Ross M，Ree F H. J Chem Phys，1980，73：6146.

[5] Nellis W J，Holmes N C，Mitchell A C，et al. Phys Rev Lett，1984，53：1661.

[6] Radousky H B，Nellis W J，Ross M，et al。Phys Rev Lett，1986，57：2419.

[7] Ross M. J Chem Phys，1987，86：7110.

[8] Voskoboinikov M，Gogulya M F，Dolgobordodv Yu A. Sov Phys DOKL，1979，24：373.

[9] Reichlin R，Schiferl D，Martin S，et al. Phys Rev Lett，1985，55：1464.

[10] Bell P M，Mao H K，Hemley R J. Physica B，1986，139 & 140：16.

[11] Nellis W J，Radousky H B，Hamilton D C，et al. J Chem Phys，1991，94(3)：2244.

[12] 施尚春，陈攀森，黄跃，等. 高压物理学报，1991，5(3)：205～214.

[13] 经福谦，等，实验物态方程导引[M]. 北京：科学出版社，1986.

[14] 施尚春，董石，黄跃，等. 液氮冲击压缩电导率实验研究[J]. 高压物理学报，1999，13 增刊：248～252.

STUDY ON SHOCK COMPRESSION OF LIQUIDS NITROGEN AND CARBON MONOXIDE

SHI Shang-chun, DONG Shi, HUANG Yue

(*Laboratory for Shock Wave and Detonation Physics Research, Institute of Fluid Physics, CAEP, Mianyang* 621900, *China*)

LIU Fu-sheng, SUN Yue

(*Institute of High-Temperature High-Pressure Physics, Sichuan University, Chengdu* 610065, *China*)

Abstract: Dynamic equation-of-state for liquids N_2 and CO were measured in the shock pressure range of 10 ~ 57GPa, using a two-stage light-gas gun. The liquids were shocked from initial states near their saturation curves at 77.6K that their densities are about 0.808g/cm^3 and 0.807g/cm^3 for N_2 and CO, respectively. The Hugoniot data of liquid N_2 and CO are obtained. These results show that nitrogen has been dissociated in shock pressure above 30GPa. And, the carbon monoxide has a chemically non-reactive compressive process in shock pressure below 20GPa, but it has a chemically reactive complicated process in up to pressure 20GPa. In addition, both liquids N_2 and CO have the similar shock compression characteristics be low pressure 20GPa.

Key words: liquid nitrogen; liquid carbon monoxide; Hugoniot; shock-compression