文章编号:1000-5773(2007)04-0433-06

铁的冲击相变机制的分子动力学研究*

崔新林[1,2],祝文军[1],贺红亮[1],邓小良[1],李英骏[2]

(1. 中国工程物理研究院流体物理研究所冲击波物理与爆轰物理实验室,四川绵阳 621900;
2. 中国矿业大学(北京)力学与建筑工程学院,北京 100083)

摘要:用分子动力学方法模拟计算了在冲击波加载条件下,单晶铁中的结构相变(由体心立方结构 α 相到六角密排结构 ε 相),相互作用势采用铁的嵌入式原子势(EAM),单晶铁样品的尺寸为 28.7 nm×22.9 nm×22.9 nm,总原子数为 1.28×10^6 个。通过推动一个运动活塞对静止靶的作用来产生冲击压缩,加载方向沿单晶铁的[100]晶向。通过对原子位置的追踪,揭示了铁的冲击相变机制,计算结果表明相变机制包括两步:首先是在{011}面上的原子受到沿〈100〉晶向的压缩,使{011}面转化成正六角形密排面;然后是在{011}面上原子沿〈0-11〉晶向的滑移,完成由 bcc 结构到 hcp 结构的相变。同时发现滑移面只出现在与冲击波加载方向平行的(011)和(0-11)面上。

关键词:相变;冲击波;分子动力学

中图分类号:O521.23 **文献标识码**:A

1 引 言

许多材料在高温高压下会发生结构相变[1-2],铁或铁基合金在高温高压下也会出现马氏体相变。材料的结构变化,导致材料的性质也随之发生变化。铁是地球上丰度位列第四的元素,是地球地心(液态的内核和固态外核)的主要化学成分,大量的实验研究表明地核的主要成份是铁或铁基合金[3-4]。铁有丰富的结构相变,在高温高压条件下铁会由最初的体心立方结构 α 相转化成为六角密排结构 ε 相或面心立方结构 γ 相。对铁的结构相变的研究在凝聚态物理、材料物理、地球物理等方面一直是重要的研究课题,受到人们的广泛关注。

铁的冲击相变也是冲击波物理的重要研究课题,它揭示了凝聚态物质在冲击波压缩条件下的结构和物态变化规律。应力导致的铁 $\alpha\rightarrow\varepsilon$ 的相变是最著名的高压相变之一,由 Minshall 等[5]在 1955 年首先报导,随后 Bancraft 等[6]测量出铁中由体心立方到六角密排结构相变的临界应力约为 13 GPa,并且给出了铁的冲击波压缩 Hugoniot 曲线。之后人们对铁的冲击相变进行了广泛深入的研究,得到了大量关于冲击相变的认识[7-8]。Kadau 等[9]于 2002 年在 Science 上发表了一篇关于铁的冲击相变的文章,使用分子动力学模拟研究了单晶铁在冲击波加载条件下的相变,模拟得出的 Hugoniot 曲线与实验值吻合得很好,在模拟中还发现了双波结构,在弹性波后有一个相变波。在 2005 年他又在 Phy. Rev. B 上给出了更详细的分子动力学计算结果[10],指出了冲击相变的阈值应力显著依赖于晶向的取向,并且讨论了熔化相变。最近对多晶铁的分子动力学模拟结果[11]进一步展示了铁在冲击波加载条件下的相变。但是对于铁在冲击加载下的相变过程,Kadau 等人的分子动力学模拟结果并没有给出详细的讨论。铁

* **收稿日期**:2007-03-21;**修回日期**:2007-04-26

基金项目:国家自然科学基金 NSAF 联合基金重点项目(10476027);中国工程物理研究院科学技术基金(20050105);973 项目(2005cb221500)

作者简介:崔新林(1982—),男,博士研究生,主要从事材料在高应变率加载下的相变研究. E-mail:xinlincui@163.com

通讯作者:贺红亮(1963—),男,研究员,博士生导师,主要从事高压材料科学与力学研究. E-mail:honglianghe@263.net

的相变机制一直是人们争论的焦点[12-13]，Wang 等[14]使用扩展的 X 射线吸收精细结构光谱(Extended X-Ray Absorption Fine Structure，EXAFS)指出了铁在高压下可能的相变机制，但是他的讨论是针对铁在静高压下的实验结果。2005 年 Hawreliak 等[15]用原位的 X 射线方法研究了单晶铁在冲击波加载条件下的衍射谱，分析了铁在冲击波加载条件下的相变机制。但是对于铁在冲击波加载条件下相变的动态微观过程以及相变机制仍然缺乏完整的认识，铁的冲击相变机制仍然需要深入的研究。

在冲击波加载条件下铁的相变过程在皮秒时间内就可以完成[15]，在如此短的时间内通过实验观察相变微观过程是非常困难的，而对样品进行事后观察也无法了解相变的动态过程，只能通过对样品中残留下的痕迹间接地推测中间过程。近年来由于高速大容量并行计算技术的发展，分子动力学方法在研究材料塑性变形、断裂相关的领域获得了广泛的应用[16]，它可以给出不同时刻材料内部清晰的原子图像和速度矢量等信息，通过这些信息并做相应的处理后，就能清晰地观察到材料内部的变形过程，以及材料在冲击波作用下的动态演化过程。

本工作通过分子动力学模拟的方法，研究了单晶铁在冲击波加载条件下的相变过程，重点分析了铁从 bcc 结构到 hcp 结构的相变，对铁的冲击相变机制进行了细致探讨，揭示了铁在冲击波加载条件下结构相变的动态微观过程。

2 模拟方法

在模拟计算中，采用 Voter-Chen[17]提出的 EAM[18-19]势，其适用性已经得到了验证。EAM 势认为，体系的能量包含对势和嵌入势两部分

$$E_{\mathrm{tot}}=\sum_{i<j}^{N}\varphi(r_{ij})+\sum_{i}^{N}F(\overline{\rho_i}) \tag{1}$$

等式右边第一项是对势，它是 i 和 j 原子之间距离的函数，第二项是嵌入势，它是在 i 原子处由其它所有原子产生的电子密度的函数。

模拟计算时的 x、y、z 三个坐标轴分别为[100]、[010]、[001]晶向，通过推动 x 方向边界处的一个运动活塞对静止靶的作用来产生冲击压缩，通过改变活塞的速度可以得到不同的冲击压缩应力。冲击波沿 x 方向传播，与活塞作用靶界面对称的靶的另一个边界为自由边界，在 y 和 z 方向上采用周期性边界条件，以减少表面对模拟结果的影响。单晶铁样品的尺寸为 28.7 nm×22.9 nm×22.9 nm，模拟的总原子数为 1.28×10^6 个。在计算中每个步长的物理时间取为 1 fs，总的模拟时间为 6 ps。模拟使用自主开发的 LZ-parallel MD 程序。由于碰撞过程十分短暂，可以认为整个系统是绝热的，模拟体系的初始温度设为 0 K。

3 计算结果和讨论

3.1 相变的判据

在模拟计算中，会生成大量的数据，对生成的数据进行处理，就能得到所需要的模拟结果。处理如此大量的数据是一个十分纷繁复杂的过程，需要特殊的研究方法，此处我们使用键对分析技术[20]，根据每个原子与周围近邻原子的成键关系来标识每个原子，判断原子所处的晶体结构。通过键对分析技术，我们可以判别出发生结构相变的原子与未发生结构相变的原子，由此判断出样品中相结构的变化；其次对发生结构相变的原子，再通过径向分布函数来进一步识别，径向分布函数可以提供冲击波后相结构变化的一些有用信息(图 1)，通过对比理想密排结构原子和未出现结构相变原子以及没有受到冲

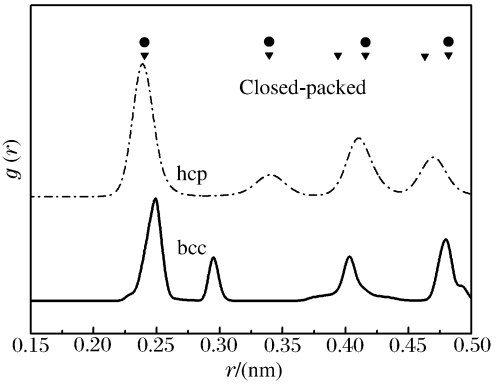


图 1 不同结构的径向分布函数

Fig. 1 Radial distribution function of different structures

击波作用的原子的径向分布函数,说明原子结构的变化是从 bcc 结构到密排结构的相变;进一步的分析,观察出现结构相变区域的放大图(图 2),从原子的堆跺序列上可以看出标识 hcp 结构的 ABABAB 堆跺序列。

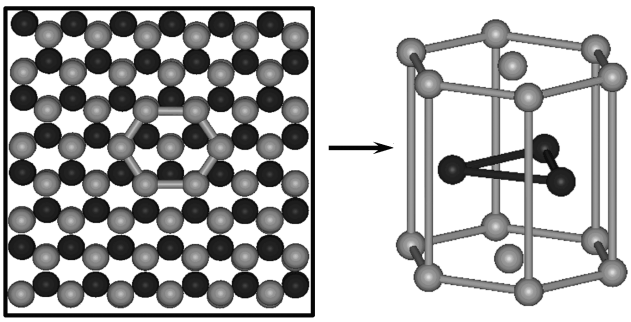


图 2　相变原子的区域放大图

Fig. 2　The enlarged picture of the phase transformation zone

3.2　相变机制

关于铁在高压下由 bcc 结构到 hcp 结构的相变机制,人们曾经提出了一系列假设,指出可能的相变机制,归纳起来相变机制大约分为有三种。机制一是由 Mao 等[21]在 1967 年用 X 射线衍射研究 bcc 和 hcp 结构铁的晶格参量与压力的关系时提出的,他指出相变机制分为两步:第一步是 bcc 结构的〈100〉晶向被压缩和〈01-1〉晶向被拉伸,使{011}面转化为正六角形密排面;第二步是在{011}面上的原子沿〈0-11〉晶向滑移,完成由 bcc 到 hcp 的结构相变。更复杂的机制是借用 Burgers 等[22]在 1934 年用 X 射线衍射研究锆的高温淬火时提出的观点,称之为机制二,指出相变机制的第一步是在{-112}面上的原子受到沿〈-11-1〉晶向的剪切和在〈1-1-2〉晶向上受到压缩,剪切的作用使晶格旋转了大约 5°,使{011}面转化成正六角形密排面;第二步同机制一的第二步。此外,机制三也是由 Burgers 等[22]提出的,指出相变机制分为三步:第一步同机制二的第一步,包括剪切和压缩;第二步是通过剪切首先获得了一个中间态的 fcc 结构;随后是第三步通过在{011}面上沿〈01-10〉晶向的滑移由中间态的 fcc 结构转化为 hcp 结构。不同于前面两种机制,机制三增加了一个额外的相,指出由 bcc 结构首先转化为中间态的 fcc 结构,随后进一步相变转化为 hcp 结构。Wang 等[14]指出从物理观点来看机制三更符合能量最低转化原理,同时通过用 EXAFS 方法得到的 c/a 的值的判断,指出在相变初期,c/a 的值非常接近于 fcc 结构,而与 hcp 结构的 c/a 差距较大,所以推断机制三更符合静高压下铁由 bcc 结构到 hcp 结构的相变过程。然而在动态冲击波加载条件下,相变机制可能会完全不一样,相变机制可能有新的推论。在冲击波加载条件下,冲击波产生的应力瞬时加载于样品上,在这种一维高应变率加载条件下,原子重新排列由最初的 bcc 结构转化为 hcp 结构,相变过程非常短暂,在几皮秒时间内就完成了。而在静高压条件下样品受到的压力是缓慢增加的,是一个准平衡过程,相变过程所需要的时间比冲击波加载下相变所需要的时间长,原子重新排列的方式与冲击波加载一维应变率条件下的可能不同。Hawreliak 等[15]用原位 X 射线衍射技术研究了铁在冲击波加载条件下的相变机制,由此判断出铁在冲击波加载条件下的相变机制。他指出在冲击波加载条件下的相变机制可能与机制一比较相似,只是第一步只有沿〈100〉晶向的压缩,而没有沿〈0-11〉晶向的拉伸,第二步同机制一是滑移阶段。Hawreliak 等[15]虽然用原位 X 射线衍射技术研究了铁在冲击波加载条件下的相变机制,但是对铁的冲击相变的动态微观过程仍然缺少全面的认识,相变机制中滑移面与加载方向的关系也需要进一步的探讨。

我们用分子动力学模拟的方法重现了铁在冲击波加载条件下由最初的 bcc 结构到 hcp 结构的相变过程,通过分析相变原子的滑移历史,描绘出了铁的冲击相变机制。在计算模拟的过程中对发生相变的原子进行编号,从冲击波出现开始,对编号的原子追踪,观察相变的全过程,并确定原子的滑移路径,分析原子结构变化的方式,得到冲击相变机制。

在模拟中发现,当冲击波加载方向沿[100]晶向时,原子的滑移只是出现在与冲击加载方向平行的(011)和(0-11)面上,在其余的 4 个{011}面上并没有出现滑移。模拟得到的冲击相变机制分为两步:第一步是(011)和(0-11)面上的原子受到沿[100]晶向的压缩,原子间的距离变短,而在[01-1]晶向上没有受到拉伸,原子间的距离没有发生变化,通过压缩使 bcc 结构的(011)和(0-11)两个面变成正六角形的密排面;第二步是在(011)和(0-11)面上原子分别朝[0-11]和[011]晶向的滑移,滑移面的交替滑移,使密排面出现了标识 hcp 结构的 ABABAB 堆跺序列,完成由 bcc 结构到 hcp 结构的相变。

对编号的原子进行追踪,得到每个时刻的原子位置图,图 3 是在冲击应力为 21 GPa 时,时间分别为

0、3、4、5 ps 等不同时刻 (011)面上的原子位置快照图，显示在冲击应力的作用下，由最初的 bcc 结构到 hcp 结构相变的动态微观过程，体现冲击波加载条件下的相变机制。计算编号原子间的距离变化，可以得到在相变机制中原子受到的压缩和拉伸情况。图 4 是原子 3 和原子 5 以及原子 2 和原子 7 之间距离随时间的变化曲线，原子 3 和原子 5 的连线沿[100]晶向，原子 2 和原子 7 的连线沿[0-11]晶向。在 2ps 左右的时候，冲击波传到原子 3 和原子 5 所在的位置，从图上可以看出由于受到冲击应力的作用，原子在[100]晶向受到压缩，原子 3 和原子 5 之间的距离在 2 ps 左右受到压缩而迅速变短，在 2.7 ps左右基本稳定，之后距离的微小变化是由于原子在滑移阶段的不稳定造成的，说明原子滑移前在[100]晶向受到了压缩使晶格距离变短。而原子 2 和原子 7 之间的距离在原子开始滑移之前并没有出现变化，原子间的距离保持为常值，原子在[0-11]晶向没有受到拉伸。在 2.7 ps 左右时，编号的这一组原子完成了相变机制的第一步，由于 bcc 结构的(011)面受到压缩转化成了正六角形密排面。在 2.7 ps之后原子开始滑移，如图 3 所示，黑色原子与灰色原子分别表示间隔一层的(011)面，在冲击波的作用下，不同层的原子开始沿[0-11]晶向交替滑移，不同层的(011)面会出现一个相对位移，如第二层上的原子 8 原来处于原子 1 和原子 2 连线投影的中间，而在原子滑移后，不同层间原子的相对距离发生了变化，在原子通过滑移寻找新的能量稳定状态的过程中，当原子 8 滑移到原子 1、2、4 组成的三角形投影的中心时，原子间的能量达到了另一个稳定状态，原子停止滑移，形成了另一种新的结构——六角密排结构，完成了由 bcc 结构到 hcp 结构的相变。这就是冲击波加载条件下的相变过程。

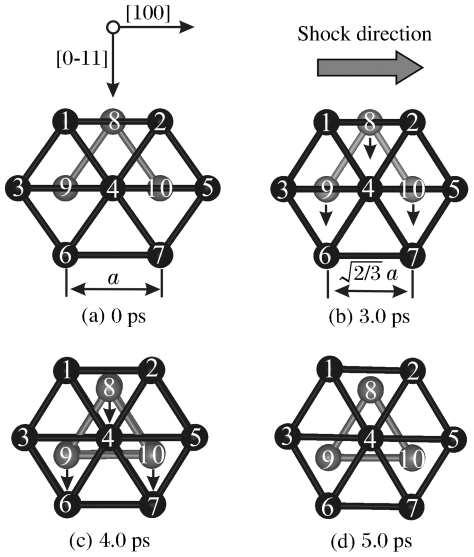


图 3 冲击应力为 21 GPa 时，(011)面上不同时刻的原子快照图
(原子的位移历史反映出由最初的 bcc 结构到 hcp 结构的相变机制)

Fig. 3 The snapshots of the (011) plane at a pressure of 21 GPa
(The traces of the atoms show the phase transformation mechanism from the bcc to hcp structure)

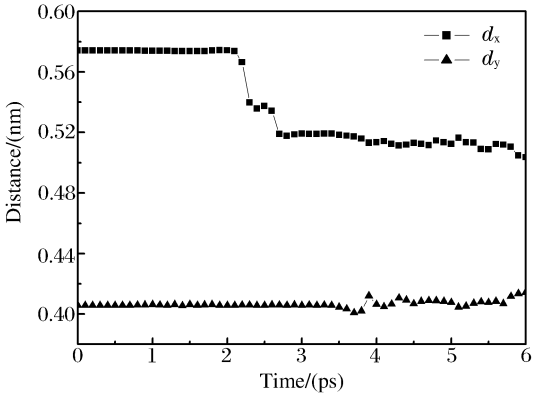


图 4 冲击加载过程中分别沿[100]晶向和[0-11]晶向的两个原子距离的变化曲线
(d_x 表示原子 3 和原子 5 的距离，d_y 表示原子 2 和原子 7 的距离)

Fig. 4 The distance between two atoms along the [100] and [0-11] direction under shock loading, respectively
(d_x shows the distance between the atom 3 and atom 5, d_y shows the distance between the atom 2 and atom 7)

在冲击波加载下，原子由于受到冲击波应力的作用而开始出现滑动，寻找能量最低的状态。对于体心立方结构而言，{011}面是原子密排面，在这个面上原子滑移所需要的势垒最低，原子最容易在{011}面上滑移。因此相变的过程是原子在{011}面上受到压缩，晶格间距发生变化，首先使{011}面转化为正六边形，然后在{011}面上原子通过滑移寻找能量最低的状态，最终完成相变过程，这就是相变机制的物理机理。

通过相变机制可以进一步解释滑移面与加载晶向的关系，相变过程首先是压缩阶段，然后才是滑移阶段，当冲击波加载方向沿[100]晶向时，在压缩阶段，冲击波产生的最大应力沿[100]晶向，从宏观力学

看来此时只有(011)和(0-11)面最容易被压缩成正六角形密排面,而其余的 4 个{011}面则比较难压缩,所以在压缩阶段只有(011)和(0-11)面被压缩成正六角形密排面,在接下来的第二步中也只有这两个面出现滑移。如此的相变机制导致了在冲击波加载方向沿[100]晶向时,只有与加载方向平行的(011)和(0-11)面上出现了滑移。

对比人们曾经提出的三种相变机制模型,我们模拟得到的冲击波加载条件下的相变机制与 Mao 等[21]提出的相变机制一比较相似,只是第一步中只有压缩而没有拉伸;其次与 Hawreliak 等[15]的原位 X 射线衍射结果相比,我们的研究详细获得了冲击相变的动态微观过程,并且指出了滑移面与冲击波加载方向的关系。

4　结　论

采用分子动力学模拟的方法,研究了在冲击波加载条件下单晶铁由体心立方结构到六角密排结构的相变过程,使用键对分析技术等方法对原子进行了标识,对相变原子编号,通过对编号原子位置的追踪,展现了铁的冲击相变的动态微观过程,揭示了铁的冲击相变机制,指出铁的相变机制包括两步:首先是在{011}面上的原子沿〈100〉晶向的压缩,使{011}面转化成正六角形密排面;然后是在{011}面上原子沿〈0-11〉晶向的滑移,完成由 bcc 结构到 hcp 结构的相变。同时发现滑移面只是(011)和(0-11)面,通过相变机制解释了滑移面与冲击加载晶向的关系。

感谢中国工程物理研究院计算机研究所张亚林在程序并行编制过程中提供的帮助。

References:

[1] Erskine D J, Nellis W J. Shock-Induced Martensitic Phase Transformation of Oriented Graphite to Diamond [J]. Nature, 1991, 349: 317-319.

[2] Dubrovinsky L S, Saxena S K, Lazor P, et al. Experimental and Theoretical Identification of a New High-Pressure Phase of Silica [J]. Nature, 1997, 388: 362-365.

[3] Brich F. Elasticity and Constitution of the Earth's Interior [J]. J Geophys Res, 1952, 57: 227-236.

[4] Jephcoat A, Olson P. Is the Inner Core of the Earth Pure Iron [J]. Nature, 1987, 325: 332-335.

[5] Minshall S. Properties of Elastic and Plastic Waves Determined by Pin Contactors and Crystals [J]. J Appl Phys, 1955, 26: 463-469.

[6] Bancroft D, Peterson E L, Minshall S. Polymorphism of Iron at High Pressure [J]. J Appl Phys, 1956, 27: 291-298.

[7] Yaakobi B, Boehly T R, Meyerhofer D D, et al. EXAFS Measurement of Iron bcc-to-hcp Phase Transformation in Nanosecond-Laser Shocks [J]. Phys Rev Lett, 2005, 95: 075501-1-4.

[8] Boettger J C, Wallace D C. Metastability and Dynamics of the Shock-Induced Phase Transition in Iron [J]. Phys Rev B, 1997, 55: 2840-2849.

[9] Kadau K, Germann T C, Lomdahl P S, et al. Microscopic View of Structural Phase Transitions Induced by Shock Waves [J]. Science, 2002, 296: 1681-1684.

[10] Kadau K, Germann T C, Lomdahl P S, et al. Atomistic Simulations of Shock-Induced Transformations and Their Orientation Dependence in bcc Fe Single Crystal [J]. Phys Rev B, 2005, 72: 064120-1-14.

[11] Kadau K, Germann T C, Lomdahl P S, et al. Shock Waves in Polycrystalline Iron [J]. Phys Rev Lett, 2007, 98: 135701-1-4.

[12] Bassett W A, Huang E. Mechanism of the Body-Centered Cubic-Hexagonal Close-Packed Phase Transformation in Iron [J]. Science, 1987, 248: 780-783.

[13] Kalantar D H, Belak J F, Collins G W, et al. Direct Observation of $\alpha \rightarrow \varepsilon$ Transition in Shock-Compressed Iron via Nanosecond X-Ray Diffraction [J]. Phys Rev Lett, 2005, 95: 075502-1-4.

[14] Wang F M, Ingalls R. Iron bcc-hcp Transition: Local Structure from X-Ray-Absorption Fine Structure [J]. Phys Rev B, 1998, 57: 5647-5654.

[15] Hawreliak J, Colvin J D, Eggert J H, et al. Analysis of the X-Ray Diffraction Single for the $\alpha \rightarrow \varepsilon$ Transition in

Shock-Compressed Iron:Simulation and Experiment [J]. Phys Rev B,2006,74:184107-1-16.

[16] Luo J,Zhu W J,Lin L B,et al. Molecular Dynamics Simulation of Void Growth in Single Crystal Copper under Uniaxial Impacting [J]. Acta Physica Sinica,2005,54:2791-2798. (in Chinese)
罗 晋,祝文军,林理彬,等. 单晶铜在动态加载下空洞增长的分子动力学研究 [J]. 物理学报,2005,54:2791-2798.

[17] Harrison R J,Voter A F,Chen S P. Embedded Atom Potential For bcc Iron [A]//Vitek V,Srolovitz D J. Atomistic Simulation of Materials:Beyond Pair Potentials [C]. New York:Plenum,1989:219-222.

[18] Daw M S,Baskes M I. Semiempirical,Quantum Mechanical Calculation of Hydrogen Embrittlement in Metals [J]. Phys Rev Lett,1983,50:1285-1288.

[19] Baskes M I. Modified Embedded-Atom Potentials for Cubic Materials and Impurities [J]. Phys Rev B,1992,46:2727-2742.

[20] Honeycutt J D,Andersen H C. Molecular Dynamics Study of Melting and Freezing of Small Lennard-Jones Clusters [J]. J Phys Chem,1987,91:4950-4963.

[21] Mao H K,Bassett W A,Takahashi T. Effect of Pressure on Crystal Structure and Lattice Parameters of Iron up to 300 kbar [J]. J Appl Phys,1967,38:272-276.

[22] Burgers W G. On the Process of Transition of the Cubic-Body-Centered Modification into the Hexagonal-Closed-Packed Modification of Zirconium [J]. Phys,1934,1:561-586.

Phase Transformation Mechanism of Single Crystal Iron from MD Simulation

CUI Xin-Lin[1,2], ZHU Wen-Jun[1], HE Hong-Liang[1],
DENG Xiao-Liang[1], LI Ying-Jun[2]

(1. *Laboratory for Shock Wave and Denotation Physics Research, Institute of Fluid Physics, CAEP, Mianyang* 621900, *China*;
2. *School of Mechanics and Civil Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing* 100083, *China*)

Abstract: Shock-induced phase transformation (body-centered cubic α phase to hexagonal close-packed ε phase) in single crystal iron has been investigated by means of molecular dynamics (MD) simulations using an embedded atom method (EAM) potential. The simulated dimension is 28.7 nm × 22.9 nm × 22.9 nm in size with 1.28×10^6 atoms. The shock wave is generated by using a piston impact on the sample along the [100] direction. By analyzing the motion history of atoms under shock compression, the phase transformation mechanism has been outlined. The simulation results show that the phase transformation mechanism contains two steps: the atoms on the {011} planes are compressed along the ⟨100⟩ direction to form a hexagon in the first step, and then the atoms on {011} planes in the ⟨0-11⟩ direction are slipped to create the hcp structure in the second step. The results also show that the slip planes are only the (011) and (0-11) planes which are parallel with the shock wave propagation.

Key words: phase transformation; shock wave; molecular dynamics