

铁冲击相变的分子动力学研究*

邵建立[†] 王 裴 秦承森 周洪强

(北京应用物理与计算数学研究所, 北京 100088)
(2006 年 9 月 21 日收到, 2007 年 2 月 1 日收到修改稿)

用分子动力学方法模拟了单晶铁(Fe)在一定初始温度下冲击相变(α 相 $\rightarrow\epsilon$ 相)的微观过程,结果显示温度会导致冲击相变压力阈值降低.基于此微观过程,对加卸载波系的传播规律进行了相应计算和分析,结果表明在卸载过程中逆相变波(ϵ 相 $\rightarrow\alpha$ 相)相对于波前以当地纵波声速传播,而相对波后以亚声速传播,这可由卸载压力-密度曲线给出相应解释,计算了不同初态的卸载压力-密度状态曲线,并给出了逆相变带的分布,其分布规律显示了卸载过程逆相变的滞后现象.

关键词: 分子动力学, 多体势, 冲击波, 相变

PACC: 7115Q, 6250, 6470K

1. 引 言

冲击相变是冲击波物理的重要组成部分之一,它探索和揭示物质在冲击下结构和物态变化的临界现象和规律.材料的冲击相变特性强烈影响其动力学响应:一方面,材料相变后的物理、力学性质与初相有本质不同;另一方面,相变会改变冲击波在介质中的波形.长期以来,已进行了大量的冲击相变的实验研究,但理论模型和微观机理比较欠缺.从原子水平理解相变机理,建立与宏观模型的联系,成为冲击相变研究的重要前沿问题之一.

冲击波现象的原子尺度模拟早在 20 世纪 60 年代末就已开始^[1-4],随计算机技术的迅速发展以及多体势的出现^[5-10],诸多复杂的冲击波现象(包括冲击相变)也开始了原子模拟研究^[11-17].1991 年,Robertson^[11]模拟了冲击波分裂现象,这是用分子动力学方法研究冲击压缩下多形性相变的开端.2002 年,Kadau^[13]报道了冲击波导致马氏体相变的微观结构研究,对相变的相关问题作了细致地分析.最近,崔新林等人^[17]研究了孔洞对相变机理的影响,详细分析了冲击波压缩下单晶铁中微孔洞诱导相变的微观过程.这些工作加深了人们对冲击相变过程的微观认识.

本文在实现 Fe 冲击相变微观模拟的同时,首次由统计方法给出加卸载波系的传播和相互作用过程及卸载路径和逆相变带分布.通过对加卸载过程的波系传播和相互作用过程的分析,获得了逆相变波速特征及两相中纵波声速随密度的变化规律,通过统计不同冲击压力的卸载压力-密度状态曲线,对卸载波系的传播规律给出相应解释,同时还得到了卸载过程的逆相变带分布以及逆相变发生的规律.

2. 计算模型与方法

原子之间的相互作用势能 U 的准确表述是进行分子动力学模拟的基础,其直接影响到模拟结果的准确性.本文采用 Voter-Chen 型 Fe 的 EAM 势函数^[18],该势函数可以很好地描述高压下 Fe 的力学性质和结构相变行为,其形式可写为

$$U_{\text{tot}} = (1/2) \cdot \sum_{i, j (i \neq j)} \phi(r_{ij}) + \sum_i F(\bar{\rho}_i), \quad (1)$$

式中 r_{ij} 是原子 i 与原子 j 之间距离, ϕ 表示两体相互作用势, F 表示将原子 i 埋入在电子密度为 $\bar{\rho}_i$ 的位置上所必需的能量,

$$\bar{\rho}_i = \sum_{j (j \neq i)} \rho(r_{ij}). \quad (2)$$

两体势部分采用 Morse 势,

$$\phi(r) = D_M \cdot \{1 - \exp[-\alpha_M \cdot (r - R_M)]\}^2 - D_M, \quad (3)$$

* 国家自然科学基金 NSAF 联合基金重点项目(批准号:10476027)资助的课题.

[†] E-mail: shao_jianli@iapcm.ac.cn

式中三个参数 D_M, R_M, α_M 分别描述势能深度, 原子间最小距离, 势能随原子间距离的变化规律. 密度 $\rho(r)$ 的形式为

$$\rho(r) = r^6 \cdot [\exp(-\beta \cdot r) + 2^9 \cdot \exp(-2 \cdot \beta \cdot r)], \quad (4)$$

其中 β 为可调参数. 势函数中各参数取值见文献 [18]. 嵌入能 F 则通过拟和 Fe 的晶格常数, 结合能, 体积模量的实验值来具体确定 [19].

计算模型为 $11.53 \text{ nm} \times 11.53 \text{ nm} \times 51.87 \text{ nm}$ 的单晶 Fe (α 相), 计算的原子数为 576000 个, 初始温度设为 279 K, 初始压力设为零压. 沿 [001] 方向产生冲击波, 并在 [100] 和 [010] 方向采用周期性边界条件以减少边界效应带来的影响. 本文中冲击波的产生采用“动量反射”的方法 [12], 也就是令活塞以一定速度 (即波后粒子速度) 沿 [001] 方向压缩初始样本来产生冲击波.

数值模拟使用自行编制的三维并行分子动力学程序. 运动方程的积分采用速度 Verlet 算法 [20], 计算步长为 1 fs. 本文计算模型中原子间为短程作用, 因此程序中采用 Verlet 和元胞联合列表方法 [21] 来提高计算效率并节约内存. 并程序是基于 MPI 消息传递并行程序设计平台, 并行算法采用区域分解方法 [22]. 对于本文模型的计算, 在某大型机上采用 10 个处理器, 计算时间 (计算到 8ps) 约十几个小时, 并行效率在 60% 以上.

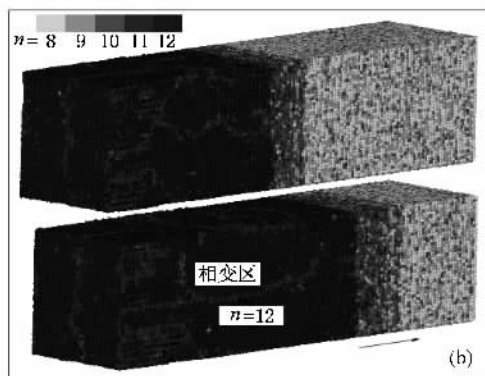
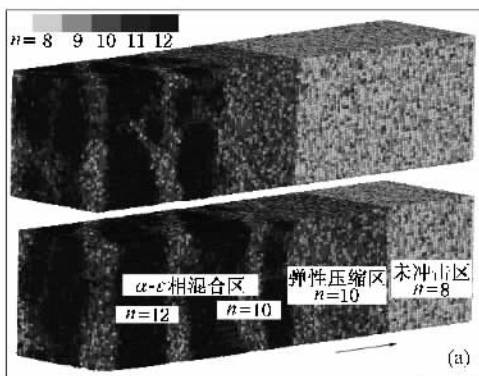


图 1 双波结构 (a) $U_p = 0.45 \text{ km/s}$; (b) $U_p = 0.65 \text{ km/s}$

3.2. 加卸载波系

由前面分析可知, 当活塞速度为 0.65 km/s 时, 在单晶 Fe 中出现典型的双波结构. 图 3 给出了该双波结构在加卸载过程中几个不同时刻的速度波形, 图中 U_{par} 和 X 分别为垂直于冲击波方向各层原

3. 结果分析

3.1. 双波结构

图 1 给出活塞速度分别为 0.45 km/s 和 0.65 km/s 在单晶 Fe 中形成双波结构的微观过程, 其中每个原子是否已发生相变可由其在 2.75 \AA 以内的邻近原子数 n 判断 [见文献 13]. 图中 $n=8$ 的区域对应未冲击状态, $n=10$ 对应单向压缩状态, $n=12$ 对应相变后的状态, $n=11$ 则表示相变颗粒 (“亚晶粒”) 的边界状态, 可以看到由于温度的影响各状态下的 n 值有一定涨落. 此计算结果与文献 [13] 中结果是一致的. 图 2 给出了多次模拟得到的单晶 Fe 的冲击波波速 U_s -波后粒子速度 U_p 关系, 以及相应的压力 P -体积 V Hugoniot 曲线, 其中 V_0 为初始比容. 模拟结果显示冲击压力 P 在 14.1 — 33 GPa (A 点到 C 点) 时形成双波结构 (弹性波与相变波), 冲击压力超过 33 GPa 时相变波与弹性波汇合成稳定的冲击波 (其中冲击压力在 14.1 — 20.6 GPa (A 点到 B 点) 之间时, 弹性波后出现 α - ϵ 相混合区. 本文模拟的冲击相变压力阈值 14.1 GPa , 比 Kadou 低温下的结果 15 GPa [13] 要低了 0.9 GPa , 见图 1(b), 这说明初始温度升高可使冲击相变的压力阈值降低, 这与实验测得 Fe 的相图结果是一致的 [23].

子的平均速度和位置. 将速度平均量 (或压力等平均量) 的传播轨迹, 即波系中各波的运动轨迹可画成加卸载过程的波系图, 如图 4 所示. 两图中 E_1 为加载产生的右行弹性压缩波; F 为右行相变 ($\alpha \rightarrow \epsilon$) 波; E_1^* 为弹性压缩波 E_1 在自由表面反射形成的左行弹性稀疏波; R 为 E_1^* 与相变波 F 相互作用投射

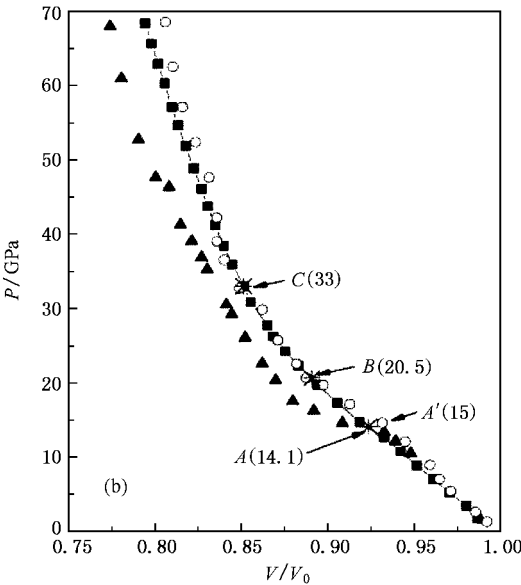
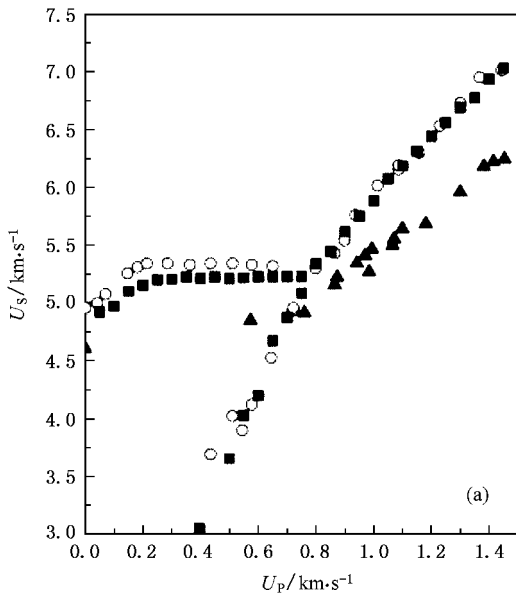


图 2 冲击 Hugoniot 关系(实心三角形为多晶 Fe 实验数据,空心圆为 Kadou 计算结果,实心四边形为本文计算结果) (a) U_s-U_p 关系 (b) $P-V$ 曲线

入 ϵ 相的左行弹性稀疏波,其波尾为左行逆相变($\epsilon \rightarrow \alpha$)波 F^* ; E_2 为 F 与 E_1 相互作用投射入 α 相的右行弹性压缩波; E_2^* 为 E_2 与自由表面相互作用反射的左行弹性稀疏波。

从图 4 可以看出或得出如下规律:1)相变波 F 在到达自由面之前将与弹性波 E_1 在自由面的卸载波 E_1^* 相遇,见图 4 中的 C 点,相遇后相变波 F 仅沿原方向透射一个弹性压缩波 E_2 ,使得相变波不能进入 C 点右边区域,因此该区域始终没有相变发

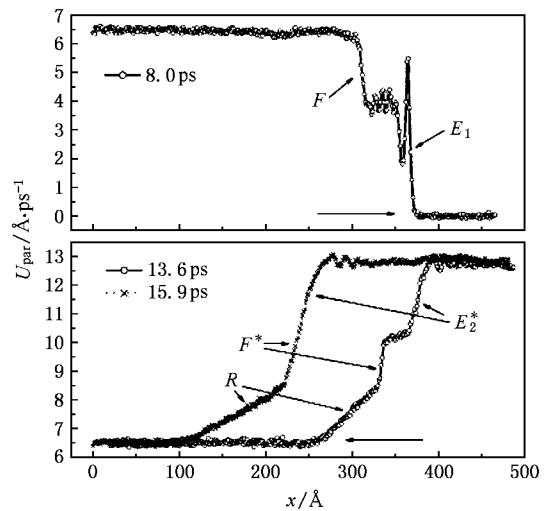


图 3 加卸载过程的粒子速度波形图

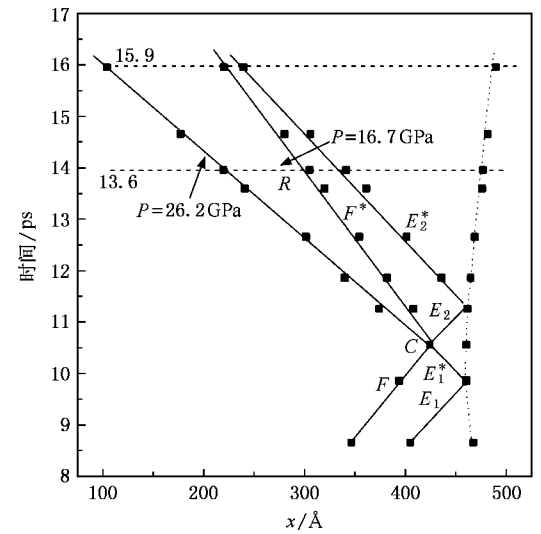


图 4 加卸载过程波系图

生.2)逆相变波 F^* 相对波前粒子以当地纵波声速 (4.10 km/s)传播,相对波后粒子则小于其纵波声速(即 E_2^* 速度 5.24 km/s),因此弹性稀疏波 E_2^* 最终会追上逆相变波 F^* ,使卸载波系从三波结构变为双波结构,即稀疏波后跟随一个逆相变波.3) ϵ 相中稀疏波 R 的波头速度 (5.88 km/s) 明显大于其波尾速度,因此稀疏波区很快展宽,而 α 相中的弹性稀疏波 E_2^* 波头与波尾几乎以同一纵波声速传播,这说明 ϵ 相中纵波声速随密度或压力状态变化较为敏感,而在 α 相中纵波声速则近似为一常数。

3.3. 卸载压力-密度曲线

本文中冲击波在自由面的卸载为一个弹性卸载

过程,即等熵过程(逆相变发生时伴有熵增),于是可以选择卸载过程某时刻原子在相空间的位形,统计出垂直于波方向的每层原子的平均压力 P -平均密度 ρ 值,这些 P - ρ 状态点便构成了卸载过程的 P - ρ 状态曲线.图 5 给出分别从冲击压力为 68.4, 54.7, 38.4, 24.3 GPa(分别对应图中 A, B, C, D)开始卸载的 P - ρ 卸载状态曲线,其中 ρ_0 为初始密度.同时由每个原子最邻近原子数 n 可以判断出每层原子所处的相,从而得到在每条卸载曲线上逆相变过程的起始和完成点,图中空心圆对应两相混合区.

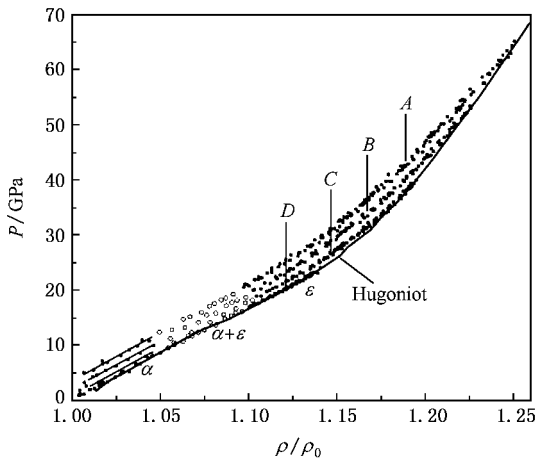


图 5 卸载 P - ρ 曲线(点线为卸载曲线,实线为 Hugoniot 曲线)

从图 5 中可以看到卸载曲线 D 对应的卸载逆相变的压力范围大约为 9.6—16.3 GPa,而前面计算得到加载过程冲击相变的压力范围为 14.1—20.6 GPa(见图 2b),这显示了卸载过程逆相变的滞后现象,比较图 5 中 4 条卸载曲线(逆相变带)还可以发

现随着初始冲击压力或温度的升高逆相变压力有所升高,也就是说卸载过程逆相变的滞后现象随着初始卸载压力或卸载温度的升高而减弱,这些结果和规律与实验中观察到的现象是一致的^[24].

图 5 中每条卸载曲线还显示出 ϵ 相中 P - ρ 曲线斜率随密度增大而增大,而 α 相中的 P - ρ 曲线斜率 K 则近似为一个常数,这说明 ϵ 相的体波声速($C_b^2 = K$)随密度增大而增大,而 α 相中体波声速近似为一常数,由此可推断出纵波声速也随密度的增加而增大(纵波声速与体波声速的关系 $C_l^2 = C_b^2 + \frac{4}{3} C_t^2$, C_t 为横波声速).因此,最终使得在 ϵ 相中稀疏波很快展宽,而在 α 相仅形成如图 4 所示的厚度可忽略的弹性稀疏波.

4. 结 论

通过上述微观模拟结果和相应宏观力学量的分析,得到以下结论:

1. 温度使加载过程中发生冲击相变的压力阈值降低;
2. 卸载过程中逆相变波相对波前粒子以当地纵波声速传播,而相对波后粒子则以亚声速传播,卸载波系最终形成双波结构,即稀疏波后跟随逆相变波;
3. 得到卸载过程逆相变带分布,其分布规律显示了逆相变滞后现象,且该滞后现象随初始卸载压力或温度升高而减弱.本文模拟仅考虑了冲击波沿单晶 [001] 方向加载的情况,上述结论对冲击加载方向的依赖性还需进一步研究.

[1] Tsai D H, Beckett C W 1966 *J. Geophys. Res.* **71** 2601
 [2] Paskin A, Dienes G J 1972 *J. Appl. Phys.* **43** 1605
 [3] Tasi J 1972 *J. Appl. Phys.* **43** 4106
 [4] Holian B L, Straub G K 1979 *Phys. Rev. Lett.* **43** 1598
 [5] Daw M S, Baskes M I 1983 *Phys. Rev. Lett.* **50** 1285
 [6] Daw M S, Baskes M I 1984 *Phys. Rev. B* **29** 6443
 [7] Finnis M W, Sinclair J E 1984 *Philos. Mag.* **A 50** 45
 [8] Li R W, Pan Z Y, Huo Y K 1996 *Acta Phys. Sin.* **45** 7 (in Chinese)[李融武、潘正瑛、霍裕昆 1996 物理学报 **45** 7]
 [9] Ackland G A, Bacon D J, Calder A F, Harry T 1997 *Philos. Mag.* **A 75** 713
 [10] Wang T, Zhou F X, Liu Y W 2002 *Chinese Phys.* **11** 139
 [11] Robertson D H, Brenner D W, White C T 1991 *Phys. Rev. Lett.* **67** 3132

[12] Holian B L, Lomdahl P S 1998 *Science* **280** 2085
 [13] Kadau K, Germann T C, Lomdahl P S, Holian B L 2002 *Science* **296** 1681
 [14] Wang F H, Yang C L, Li X J, Jing F Q 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 114 (in Chinese)[王藩侯、杨传路、李西军、经福谦 2000 物理学报 **49** 114]
 [15] Liang H Y, Wang X X, Wu H A, Wang Y 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2308 (in Chinese)[梁海弋、王秀喜、吴恒安、王宇 2002 物理学报 **51** 2308]
 [16] Chen J, Jing F Q, Zhang J L, Chen D Q 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2386 (in Chinese)[陈军、经福谦、张景琳、陈栋泉 2002 物理学报 **51** 2386]
 [17] Cui X L, Zhu W J, Deng X L, Li Y J, He H L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 5545 (in Chinese)[崔新林、祝文军、邓小良、李英骏、

- 贺红亮 2006 物理学报 55 5545]
- [18] Harrison R J , Voter A F , Chen S P 1989 *Embedded Atom Potential for bcc Iron in Atomistic Simulation of Materials Beyond Pair Potentials* (New York : Plenum Press) 219
- [19] Rose J H , Smith J R , Guinea F , Ferrante J 1984 *Phys. Rev. B* **29** 2963
- [20] Swope W C , Andersen H C , Berens P H , Wilson K R 1982 *J. Chem. Phys.* **76** 637
- [21] Auerbach D J , Paul W , lutz C , Bakker A F 1987 *J. Phys. Chem.* **91** 4881
- [22] Wang P , Hong T 2006 *Chinese J. Comput. Phys.* **23** 431 (in Chinese) [王 裴、洪 滔 2006 计算物理 **23** 431]
- [23] Johnson P C , Stein B A , Davis R S 1962 *J. Appl. Phys.* **33** 557
- [24] Wassermann E R , Acet M , Entel P , Pepperhoff W 1999 *Phys. Stat. Sol.* **82** 2911

Shock-induced phase transformations of iron studied with molecular dynamics *

Shao Jian-Li[†] Wang Pei Qin Cheng-Sen Zhou Hong-Qiang

(*Institute of Applied Physics and Computational Mathematics , Beijing 100088 , China*)

(Received 21 September 2006 ; revised manuscript received 1 February 2007)

Abstract

Molecular dynamics simulations are used to investigate the shock-induced phase transformation of iron at a certain initial temperature , which shows that the temperature lowers the threshold pressure of shock-induced phase transformation. Also , the evolution of the loading and unloading waves is calculated and analyzed , and it is found that the velocity of the inverse phase transformation wave (during ϵ phase \rightarrow α phase) equals the longitudinal sound speed of the wave front and is less than that of the wave rear. The pressure and density of unloading traces is also calculated , which affords a good explanation to the evolution of the unloading waves , and the phase transformation band of unloading is obtained , which shows the hysteresis in the reverse transformation.

Keywords : molecular dynamics , many body potential , shock wave , phase transformation

PACC : 7115Q , 6250 , 6470K

* Project supported by the National Natural Science Foundation NSAF (Grant No. 10476027).

[†] E-mail : shao_jianli @iapcm.ac.cn