

# 动态压缩下马氏体相变力学性质的微观研究<sup>\*</sup>

邵建立<sup>†</sup> 秦承森 王 裴

(北京应用物理与计算数学研究所, 北京 100088)

(2007 年 9 月 10 日收到, 2008 年 4 月 23 日收到修改稿)

使用分子动力学方法, 模拟了活塞以恒定加速运动从一端压缩单晶铁(沿 001 晶向)发生马氏体相变的微观过程. 根据模拟结果将上述压缩过程分为弹性压缩、晶格软化、相变(bcc 至 hcp)、超应力松弛和高压相弹性压缩五个阶段, 对各阶段的原子滑移规律和应力变化特征做了详细分析. 分析得出应力超过约 10 GPa 时, 开始出现弹性常数软化行为; 层错结构(fcc)和李晶界为新相形核的两种缺陷, 前者更为稳定. 相变后粒子首先进入超应力松弛状态(即沿加载方向的偏应力呈现负值), 在应力超过约 36 GPa 粒子转变为高压相弹性压缩状态.

关键词: 分子动力学, 单晶铁, 相变, 动态压缩

PACC: 7115Q, 6250, 6470K

## 1. 引 言

很多金属在压力驱动下可以发生晶体结构的转变, 即基体原子集体有规律的近程迁移而使材料完成的无扩散的结构转变, 这通常被称为马氏体相变. 由于相变的发生将强烈影响或改变材料的物理和力学性质, 因此正确认识相变行为是把握材料静态和动态物性的一个关键问题. 铁在静高压或冲击高压下可以发生典型的马氏体相变, 几十年来这一直是高压和冲击波物理中十分关注的问题<sup>[1-9]</sup>. 1956 年, Bancroft 等<sup>[1]</sup>在铁的冲击实验中观察到三波结构; 1962 年, Johnson 等<sup>[2]</sup>由冲击实验给出了铁在压力-温度相图中的三相点. 之后, 人们进行了大量关于铁的冲击实验研究<sup>[3-6]</sup>, 对铁相变的宏观表现有了较多了解. 此外, 人们对相变的理论探索也一直持续, 如近年来的一些工作中, Boettger 和 Wallace<sup>[7]</sup>研究了铁冲击相变过程的亚稳态及动力学行为, 给出一个描述冲击相变的唯象模型; Yano 和 Horie<sup>[8]</sup>使用二维离散元方法在晶粒尺度上研究了准静态加载和冲击加载下铁的相变行为; Caspersen 等<sup>[9]</sup>基于多尺度模型分析了剪应力对相变的贡献或影响.

然而至今, 实验和理论研究均未能对相变过程的微观本质进行很好的描述. 大多实验为传统测量,

难以在高应变率下直接测量相变的细致过程; 相变微观机理研究还不成熟. 有关相变形核机理、动力学性质、相变阈值以及相变前后的全应力状态等诸多问题还没有统一的清晰认识. 随着近年来计算机技术的飞速发展, 分子动力学(MD)方法迅速兴起, 并被广泛应用到材料物性和动力学性质的研究领域中, 其中冲击相变等复杂问题的微观模拟研究也已成为可能. 2002 年, Kadau 等实现了铁冲击相变的微观模拟<sup>[10]</sup>; 之后, 关于铁相变问题的微观模拟研究相继展开<sup>[11-14]</sup>; 且在 2005 年, Kalantar 等<sup>[15]</sup>用 X 射线衍射的方法直接观察了铁的相变过程, 证明了 Kadau 等人采用 MD 对铁冲击相变微观过程模拟的正确性. 这些研究工作使人们对相变过程的本质和规律有了进一步认识.

本文以单晶铁为研究对象, 用 MD 方法研究了一维动态加载下马氏体形核过程及相变前后的力学响应, 详细讨论了相变前的晶格软化和相变后的超应力松弛状态. 通过原子的滑移状态对上述现象进行了微观解释.

## 2. 势模型与模拟方法

### 2.1. 势模型

原子间相互作用势是经典分子动力学模拟的物

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金委员会与中国工程物理研究院联合基金(批准号:10476027)及中国工程物理研究院科学技术发展基金(批准号:2007A09001, 2008B0101008)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: shao-jianli@iapcm.ac.cn

理基础,对材料物性的深入研究往往依赖于高精度势函数的确立.然而物质的势函数不仅依赖于物质组成,还依赖于其具体结构和形态,因此,人们需要针对研究的特定问题选择合适或者有效的势函数.

Voter-Chen 在 1989 年给出了铁的嵌入原子法 (EAM) 势函数形式和相关势参数<sup>[16]</sup>, 势函数的形式为

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

其中两体势  $\phi(r)$  和密度  $\rho(r)$  的形式分别为

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

$$\rho(r) = r^6 \cdot [\exp(-\beta \cdot r) + 2^9 \cdot \exp(-2 \cdot \beta \cdot r)], \quad (3)$$

相关参数介绍和确定可见参考文献 [11, 16]. 该势函数的嵌入能部分是由数值拟和实验值给定, 用到的参量为: 平衡晶格常数  $a = 2.87 \text{ \AA}$ , 结合能  $E_c = 4.28 \text{ eV}$ , 体积模量  $B = 1.73 \times 10^{12} \text{ dyn/cm}^2$  ( $1 \text{ dyn} = 10^{-5} \text{ N}$ ). 该势函数很好地描述了高压下铁的相变和力学行为, 近年来, 人们采用此势函数已成功研究了高压下铁相变的诸多问题<sup>[10-14]</sup>, 因此本文亦采用此势函数来研究单晶铁在动态加载过程的相变力学行为.

## 2.2. 模拟方法

模拟的初始模型设为  $x \times y \times z$  ( $11.3 \text{ nm} \times 11.3 \text{ nm} \times 113 \text{ nm}$ ) 的长方体铁单晶 (总原子数为 64 万), 其中  $x, y, z$  轴分别沿 [100] [010] [001] 晶向. 首先在  $x, y, z$  三个方向施加周期性边界条件, 并采用速度标定法<sup>[17]</sup> 设置初始温度为 60 K, 通过调节晶格常数使初态稳定在零压 (此时  $a = 2.8725 \text{ \AA}$ ). 令系统在上述 NVT 系综下演化 4 ps, 以使原子充分弛豫至平衡态. 原子运动方程的积分方法采用速度 Verlet 算法<sup>[18]</sup>, 计算时间步长取 0.001 ps.

将  $z$  方向的周期性边界改为自由边界, 自由弛豫 2000 步后开始对系统动态加载. 加载方法采用动量反射边界条件, 即令活塞以恒定加速度  $0.1 \text{ nm/ps}^2$  从一端沿  $z$  方向压缩样品, 从而可获得在单晶铁中沿  $z$  方向传播的一维压缩波; 由于简单波传播过程可近似为绝热过程, 因此加载过程中不再对系统进行温度调节. 需要指出, 本文只给出动载下均匀形核的相变过程, 故没有设置初始缺陷, 且在  $x, y$  方向施加了周期性边界条件, 即相当于加载波在无限大样品的平板中传播; 关于考虑晶体中缺陷以及样品的边界等因素的相变过程, 则需要另行给出计算

模型和相关研究.

本文相变过程的微观描述由原子的最近邻原子数 (即配位数, 本文取距离各原子  $2.75 \text{ \AA}$  以内的原子数) 的变化来给出; 当铁原子由 bcc 结构变到 hcp 结构, 其相应最近邻原子数也由 8 变为  $12$ <sup>[10, 13]</sup>. 对于加载应力及偏应力波形的计算, 我们以每层 (001) 晶面为一个统计单元, 计算了其全应力状态 (本文取压应力为正值)<sup>[19, 20]</sup>

$$P_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \left( \sum_i m_i v_{i\alpha} v_{i\beta} + \sum_i \sum_{j>i} r_{ij} f_{ij\beta} \right), \quad (4)$$

式中右边第一项、第二项分别表示原子的动量流和维里项对应应力张量的贡献, 其中  $\alpha, \beta$  表示坐标轴,  $i$  为原子标号.

## 3. 结果分析

对本文模拟结果的分析发现, 沿 [001] 晶向加载下, 相变前存在晶格软化行为, 即纵向应力  $\sigma_z$  约为 10 GPa 时, 弹性常数  $E$  (由每层 (001) 晶面的应力  $\sigma_z$  及其纵向应变  $\epsilon_z$  的关系得出,  $E = \partial\sigma_z / \partial\epsilon_z$ ) 达到相变前的最大值  $E_m$ , 在继续加载下  $E$  逐渐减小至相变发生; 本文记相变粒子数分别超过 8% 和 91% 的 (001) 晶面为相变开始点  $T_s$  和结束点  $T_f$ ; 发现粒子相变后的纵向偏应力转变为负值, 并在应力  $\sigma_z$  超过约 36 GPa 时 (记  $S_0$  点) 恢复为正值. 因此, 以  $E_m, T_s, T_f$  和  $S_0$  点为依据, 可将沿 [001] 晶向进行应变加载下单晶铁的马氏体相变过程分为五个阶段, 如图 1(a) 所示: 弹性压缩  $p'_b$ 、晶格软化  $p''_b$ 、相变  $T_s - T_f$ 、超应力松弛  $p'_h$  和高压相弹性压缩  $p''_h$ .

首先我们来分析低压相的力学响应. 由图 1(b) 所示的纵向应力  $\sigma_z$  传播至不同时刻的波形可以看到, 传播初期  $\sigma_z$  在低压相中的波形近似成直线形状, 而当压缩波传播至 10.4 ps 时, 此波形呈现出明显的梯形形状, 这表明粒子在临近相变应力状态时, 其纵波声速有所减小. 为了清楚说明这一现象, 我们根据不同时刻的应力波形, 给出不同密度或应力状态的传播规律, 并将此传播近似视为以各点声速传播, 如图 2 所示. 图中显示低压相中纵波声速存在一个最大值, 即 A 点 ( $\rho/\rho_0 = 1.046, \sigma_z = 10 \text{ GPa}, \rho_0$  为初始密度) 所处的状态, 高压相初始形成时的声速比 A 点明显要低, 但随密度或压力增加而很快增大. 图 2 所示的声速的变化特征表明了马氏体相变前晶格或纵向弹性常数  $E$  的软化行为. 当然, 由于本文中

样品经历近似绝热路径的加载,无法在这里讨论温度以及加载速率等条件对晶格软化规律的影响,这

些问题还有待进一步研究给出说明.

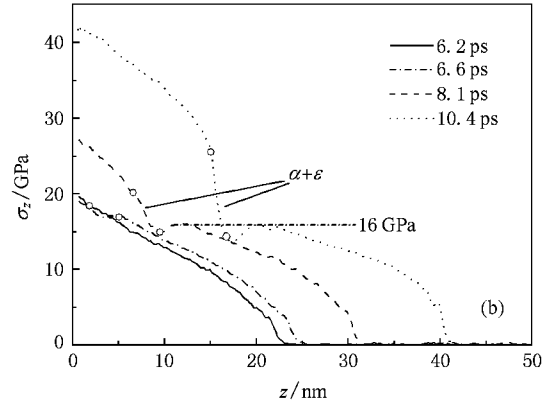
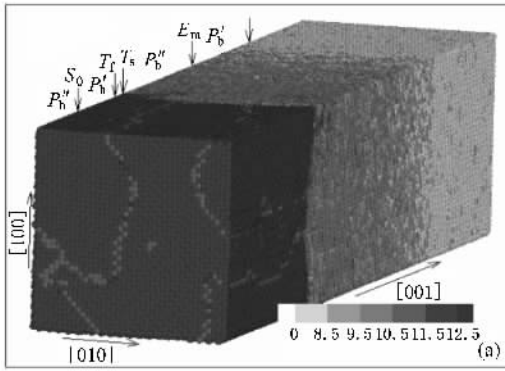


图 1 铁单晶中的压缩波 (a) 微观结构 (b) 应力  $\sigma_z$  波形

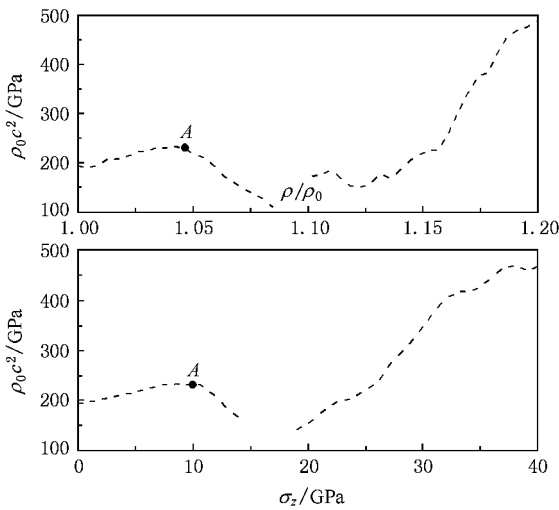


图 2 声速平方随应力或应变的变化

图 3 (a) 给出了相界面随加载时间的演化过程,实际只给出了从相变开始 5 个晶格常数内的相变原

子分布. 图中显示,在加载时间为 6.2 ps 时新相形核主要沿 (110) 或  $(\bar{1}\bar{1}0)$  晶面生长,形核的边界呈现出薄片状马氏体;由于加载速率的影响,新相初始形核时的纵向应力高达 18 GPa. 不过随着加载继续,相界面两边应力梯度加大,新相沿 (110) 或  $(\bar{1}\bar{1}0)$  的晶面生长的依赖性逐渐减弱,相界面趋于平滑,低压相纵向应力  $\sigma_z$  极大值稳定在 16 GPa;且由于相变使粒子体积减小,使得未相变粒子应力得以松弛,故相界面前形成了应力阱,见图 1(b). 追踪新相晶核生长过程发现,相变形成的晶体缺陷结构主要是孪晶界和层错 (fcc). 如图 3(b) 所示,新相核胚一般趋于 hcp 结构,而分别沿 (110) 和  $(\bar{1}\bar{1}0)$  晶面生长的两新相晶核相交必然形成孪晶,其交界面即为孪晶界;同时沿 (110) 或  $(\bar{1}\bar{1}0)$  晶面生长的两晶核相交则容易形成层错. 孪晶界往往随着加载时间而移动,而层错结构相对稳定,因此,层错结构的数量在一定程度上反映了新相的初始形核分布.

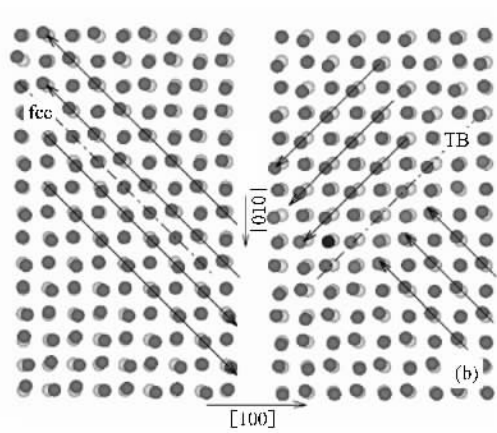
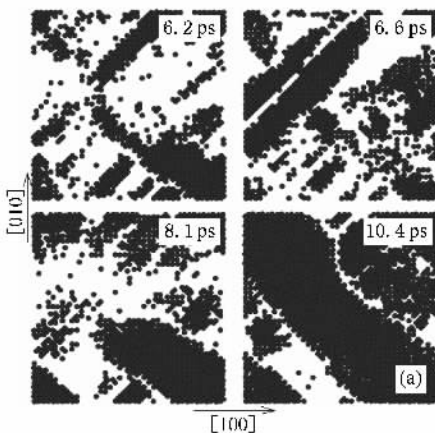


图 3 相变微观过程 (a) 相界面形状 (b) 新相颗粒边界

图 4 给出了偏应力波形随时间的演化规律. 可以看到, 在低压相中偏应力  $S_z$  一直为正值, 相变发生后, 粒子迅速进入  $S_z$  为负值的超应力松弛状态, 即纵向应力值小于横向应力. 随着应变的增加超应力松弛状态逐渐减弱, 当  $\sigma_z$  超过约 36 GPa 时, 材料转变为高压相的弹性压缩状态. 上述超应力松弛状态在文献 [11] 中也曾提及. 下面我们给出这一应力状态转变的微观结构分析.

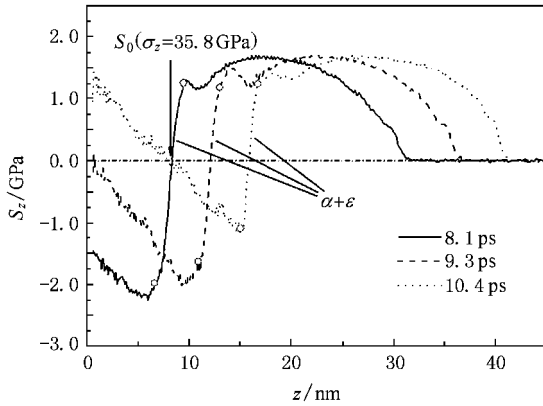


图 4 偏应力波形

对于本文所模拟的应变条件加载过程中, 相变形成核时并非直接形成理想的 hcp 密排结构, 而是以一种“纵向成拉伸形态”的高压相晶核迅速生长. 图

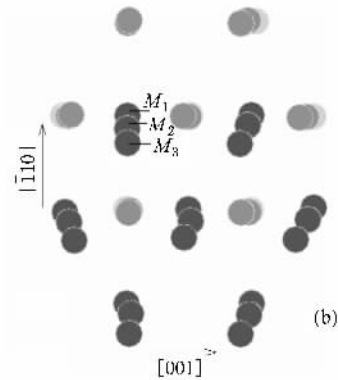
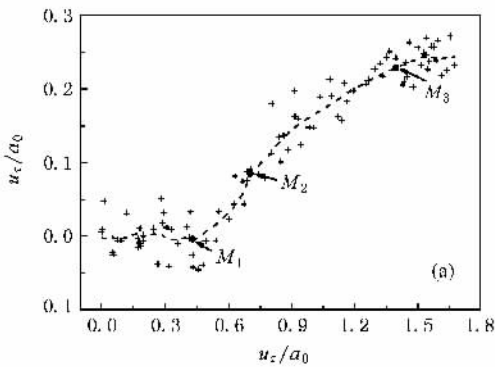


图 5 原子的相变滑移过程 (a) 原子沿  $\bar{1}10$  晶向的相对滑移 (b) 新相密排面的形成、演化

## 4. 结 论

本文采用分子动力学方法成功模拟了活塞沿单晶  $[001]$  晶向加载下马氏体相变的微观过程, 并对粒子的相变过程进行了力学分析, 通过上述数值模拟和分析得出如下结论:

1. 沿单晶  $[001]$  晶向的动态压缩过程可分为

(a) 给出初始距离活塞 10 个晶格常数的一原子在相变过程的滑移轨迹, 其中  $u_x$  表示该原子相对相邻  $(110)$  晶面沿  $\bar{1}10$  晶向的滑移, 即图 5(b) 所示深色原子 (B 密排面) 相对浅色原子 (A 密排面) 在  $\bar{1}10$  晶向上的位置改变;  $u_z$  则为原子沿  $[001]$  晶向的滑移. 沿  $[001]$  晶向压缩下, 铁发生结构相变的微观机理为相邻两层  $(110)$  面沿  $\bar{1}10$  晶向的相对滑移或相邻两层  $(\bar{1}\bar{1}0)$  面沿  $110$  晶向的相对滑移<sup>[11]</sup> 而完成, 所以这里通过  $u_x$  来说明相变的进行过程. 图中  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_3$  对应该原子所在位置的  $\sigma_z$  分别为 13 GPa, 17.5 GPa, 35 GPa, 相应密排面的结构见图 5(b). 这表明相变前,  $\sigma_z$  达到 13 GPa 时, 原子尚未发生明显的横向相对滑移; 当纵向应力增加到 17.5 GPa 时, 原子滑移至  $M_2$  位置, 其配位数在此时被判断为 12. 本文统计结果显示, 在切向滑移幅度超过  $M_2$  的粒子数约为 8% 的位置, 相变已表现为迅速进行阶段, 并呈现出明显的相界面. 换句话说, 本文中的相变过程正是以类似  $M_2$  构型的晶核来完成的; 显然,  $M_2$  构型可视为新相晶核的“纵向成拉伸形态”, 因此相变后呈现出超应力松弛状态. 新相中的原子随着加载应力的增加继续横向滑移, 当原子滑移至  $M_3$  构型, 超应力状态消失.

五个阶段, 即弹性压缩、晶格软化、相变、超应力松弛和高压相弹性压缩.

2. 本文模拟显示了马氏体形成前的晶格软化现象, 对应本文加载过程开始晶格的软化现象约在 10 GPa 时开始发生.

3. 相变后粒子首先呈现出超应力松弛状态, 其原因在于马氏体相变是以一种“纵向成拉伸形态”的高压相晶核迅速生长来实现的.

4. 新相核胚一般趋于 hcp 结构, 孪晶界与层错结构均为核胚形核的界面, 孪晶界往往随着加载时间而移动, 而层错结构相对稳定, 因此相变后的层错数量可在一定程度上反映新相的初始形核分布.

5. 本文限于一定初始温度下沿[001]晶向的动载模拟给出上述分析和结论, 相关结论对温度、晶体缺陷以及晶体各向异性等诸多因素的依赖性目前还没考虑, 这些问题还有待进一步研究.

- 
- [ 1 ] Bancroft D , Peterson E L , Minshall S 1956 *J. Appl. Phys.* **27** 291
- [ 2 ] Johnson P C , Stein B A , Davis R S 1962 *J. Appl. Phys.* **33** 557
- [ 3 ] Jamieson J C , Lawson A W 1961 *J. Appl. Phys.* **33** 776
- [ 4 ] Takahashi T , Basset W A 1964 *Science* **145** 483
- [ 5 ] Barker L M , Hollenbach R E 1974 *J. Appl. Phys.* **45** 4872
- [ 6 ] Taylor R D , Pasternak M P , Jeanloz R 1991 *J. Appl. Phys.* **69** 6126
- [ 7 ] Boettger J C , Wallace D C 1997 *Phys. Rev. B* **55** 2840
- [ 8 ] Yano K , Horie Y 2002 *Int. J. Plasticity* **18** 1427
- [ 9 ] Caspersen K J , Lew A , Ortiz M , Carter E A 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 115501
- [ 10 ] Kadau K , Germann T C , Lomdahl P S , Holian B L 2002 *Science* **296** 1681
- [ 11 ] Kadau K , Germann T C , Lomdahl P S , Holian B L 2005 *Phys. Rev. B* **72** 064120
- [ 12 ] 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 ]
- [ 13 ] Shao J L , Wang P , Qin C S , Zhou H Q 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5389 ( in Chinese ) [ 邵建立、王 裴、秦承森、周洪强 2007 物理学报 **56** 5389 ]
- [ 14 ] Shao J L , Wang P , Qin C S , Zhou H Q 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1254 ( in Chinese ) [ 邵建立、王 裴、秦承森、周洪强 2008 物理学报 **57** 1254 ]
- [ 15 ] Kalantar D H , Belak J F , Collins G W *et al* 2005 *Phys. Rev. B* **95** 075502
- [ 16 ] Harrison R J , Voter A F , Chen S P 1989 *Atomistic Simulation of Materials Beyond Pair Potentials* ( New York : Plenum Press ) p219
- [ 17 ] Hoffmann K H 1996 *Computational Physics* ( Berlin Heidelberg : Springer-Verlag ) p268
- [ 18 ] Swope W C , Andersen H C , Berens P H , Wilson K R 1982 *J. Chem. Phys.* **76** 63
- [ 19 ] Irving J H , Kirkwood J G 1950 *J. Chem. Phys.* **18** 817
- [ 20 ] Allen M P , Tildesley D J 1987 *Computer Simulations of Liquids* ( Oxford : Oxford University Press ) p46

# Atomistic simulation of mechanical properties of martensitic transformation under dynamic compression \*

Shao Jian-Li<sup>†</sup> Qin Cheng-Sen Wang Pei

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

( Received 10 September 2007 ; revised manuscript received 23 April 2008 )

## Abstract

Molecular dynamics simulation ( MD ) was used to investigate the microscopic mechanism of martensitic transformations in Fe single crystals driven ( along [ 001 ] orientation ) by an accelerating piston. Simulated results revealed that the above compression process can be divided into five stages , namely the elastic compression , softening of elastic ratio , phase transformation ( bcc to hcp ) , over-relaxation of stress and elastic compression of high-pressure phase. The slipping laws of atoms and properties of stress are analysed in detail. Atoms can only slip along longitudinal direction under elastic compression , and when the longitudinal stress is beyond 10 GPa , local atoms begin to slip along lateral direction and form embryos , which is just the microscopic nature of the softening of elastic ratio. The stacking fault ( fcc ) is a more steady origin of crystal nucleation than the twin boundary. After the phase transformation , the atoms undergo an over-relaxation of stress ( i. e. , the lateral stress is larger than the longitudinal stress ) , and this state disappears when the longitudinal stress is beyond about 36 GPa.

**Keywords** : molecular dynamics , Fe single crystal , phase transformation , dynamic compression

**PACC** : 7115Q , 6250 , 6470K

\* Project supported by NSAF ( Grant No. 10476027 ) and the Foundations for Development of Science and Technology of China Academy of Engineering Physics , China ( Nos. 2007A09001 , 2008B0101008 ).

<sup>†</sup> E-mail : shao-jianli @ iapcm. ac. cn