

单晶Ce冲击相变的分子动力学模拟

第伍旻杰 胡晓棉

Molecular dynamics simulation of shock-induced isostructural phase transition in single crystal Ce

Diwu Min-Jie Hu Xiao-Mian

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 116202 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200323

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200323>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

面心立方Ce同构相变的分子动力学模拟

Isostructural phase transition of fcc Ce: Molecular dynamics simulations

物理学报. 2019, 68(20): 203401 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190884>

水滴撞击结冰过程的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation of freezing process of water droplets impinging on cold surface

物理学报. 2018, 67(5): 054702 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172174>

高应变率下温度对单晶铁中孔洞成核与生长影响的分子动力学研究

Molecular dynamics simulation of effect of temperature on void nucleation and growth of single crystal iron at a high strain rate

物理学报. 2019, 68(24): 246102 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190920>

广义等温等压系综-分子动力学模拟全原子水的气液共存形貌

Vapor-liquid coexisting morphology of all-atom water model through generalized isothermal isobaric ensemble molecular dynamics simulation

物理学报. 2017, 66(13): 136102 <https://doi.org/10.7498/aps.66.136102>

层错四面体对单晶铜层裂行为影响的分子动力学研究

Effect of stacking fault tetrahedron on spallation of irradiated Cu via molecular dynamics study

物理学报. 2020, 69(3): 036201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191425>

单晶 Ce 冲击相变的分子动力学模拟

第伍旻杰¹⁾ 胡晓棉^{2)†}

1) (中国工程物理研究院研究生院, 北京 100088)

2) (北京应用物理与计算数学研究所, 计算物理国家重点实验室, 北京 100088)

(2020年3月2日收到; 2020年3月25日收到修改稿)

金属 Ce 在室温条件下当压力达到约 0.7 GPa 时会发生一阶相变, 体积突变减小 14%—17%, 相变前后两相分别为 γ -Ce 和 α -Ce, 均为面心立方结构. 实验中发现冲击波在 Ce 中传播, 其波形存在明显的多波结构, 依次为 γ -Ce 弹性前驱波、 γ -Ce 塑性波、 γ -Ce \rightarrow α -Ce 相变波. 基于新发展的金属 Ce 的嵌入原子势, 对单晶 Ce 的冲击相变行为进行了分子动力学模拟. 模拟结果表明, 在一定强度下, 单晶 Ce 中的冲击波阵面分裂为多波结构, 波形结构与加载晶向明显相关: 在 [001] 和 [011] 晶向加载下表现为双波结构, 依次为前驱波和相变波; 在 [111] 晶向加载下波阵面分裂为弹性前驱波、 γ -Ce 塑性波、 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变波, 与已有的实验观察相一致. 冲击波速的 Hugoniot 关系在低强度加载下与实验符合得较好. 同时在此冲击相变过程中, 应力偏量对相变起促进作用, 相较于静水压加载, 冲击加载的相变压力条件更低一些.

关键词: 冲击相变, 同构相变, 分子动力学, 铈

PACS: 62.50.Ef, 61.50.Ks, 71.15.Pd, 71.20.Eh

DOI: 10.7498/aps.69.20200323

1 引言

金属 Ce 由于其特殊的电子结构, 具有特殊的相图和丰富的相变行为. 如在室温条件下, 当压力达到约 0.7 GPa 时, 会发生 γ -Ce \rightarrow α -Ce 的一阶相变, 相变前后的两相均为面心立方 (fcc) 结构, 体积突变减小 14%—17%^[1-4].

在对金属 Ce 的动态压缩冲击实验中, Pavlovskii 等^[5]发现冲击波在 Ce 中传播, 其波形存在明显的多波结构, 按次序分别为: 1) γ -Ce 弹性前驱波; 2) γ -Ce 塑性波; 3) γ -Ce \rightarrow α -Ce 相变波. 与静态加载下的情况相比, Ce 在动态加载下同样会发生 α - γ 同构相变, 相变的时间间隔在 0.1 μ s 以内, 同时室温条件下 α - γ 冲击相变的临界压强约为 0.76 GPa, 与静态加载相变相近. Borisenok 等^[6]和 Simakov 等^[7]利用 PVDF(聚偏二氟乙烯)测压

计对 Ce 在冲击加载下的 α - γ 相变进行了实验测量, 亦得到了 Ce 在冲击下载下的多波结构, 相变压力为 1.0—1.2 GPa, 与之前 Pavlovskii 等^[5]的实验结果相近.

Yelkin 等^[8]和 El'kin 等^[9]曾基于 Aptekar'和 Ponyatovskii 的赝二元固溶模型, 给出了动态加载下 Ce 的 α - γ 两相全物态方程. 当动态加载的压力达到 α - γ 相变的压力以上时, 会形成多波结构, 其中包含等熵波和冲击波. 得到的动态加载下开始发生 α - γ 相变的压力为 0.75 GPa, 与之前 Pavlovskii 等^[5]的实验结果相近. 然而当加载强度进一步增高, 物态方程的计算得到的压力明显低于实验结果. 对此的解释是实验中相变是在远离热力学平衡的状态下发生的, 而此物态方程基于准静态热力学. 之后 El'kin 等^[10]在此模型基础上又加入了 ϵ 相和液相, 物态方程的预测同样与静态和动态加载的实验符合较好. 动态加载下的非平衡效应以及

† 通信作者. E-mail: hu_xiaomian@iapcm.ac.cn

弱冲击加载下金属相变更加复杂, Pan 等^[2]和 Hu 等^[11]考虑到过程中应力偏差、塑性流动、应变率等的效应, 基于多相 Steinberg-Guinan 本构模型对 Ce 的 α - γ 冲击相变进行了数值模拟研究. 相较于 El'kin 等的 Ce 物态方程能更好地描述相变的非平衡效应.

伴随着计算机水平的发展, 已经发展出多种计算材料学模拟方法, 其中分子动力学 (MD) 模拟已成为在微纳米尺度上理解材料动态响应的重要研究方法. 如 Kadau 等^[12]在对单晶 Fe 的 MD 研究中发现, 冲击的加载晶向会显著影响冲击波阵面的结构和冲击相变过程. 而仅有的对 Ce 同构冲击相变 MD 研究中, Dupont 等^[13]利用修正的 Voter-Chen 原子嵌入法势模拟得出冲击波在 Ce 单晶中传播呈弹性波-塑性相变波双波结构, 未能得到实验中的三波结构, 认为这与该模拟选用的 Ce 原子间作用势有关.

在本文中, 利用最新发展的面心立方 Ce 的嵌入原子势^[14], 通过大规模 MD 模拟研究了面心立方 Ce 单晶在冲击加载下的同构相变行为.

2 模拟方法

本文分别考虑了沿面心立方 Ce 单晶 [001], [011], [111] 晶向冲击加载过程. 相应设置了三种单晶样品模型, 具体模型尺寸参数如表 1 所列. 加载之前先对各个单晶模型在 300 K 温度和零压条件下进行等温等压 (NPT 系综) 弛豫, 消除模型内部的应力并使样品达到热力学平衡态. 弛豫完成后, 对模型的 x 和 y 方向采用周期性边界条件而对 z 方向采取独立边界条件, 再以动量反射的方式沿模型的纵向 (z 方向) 加载冲击波, 即选取纵向一端的若干层原子为活塞, 以一定的速度 u_p 向模型内部运动, 由此产生冲击波.

上述弛豫和冲击加载过程均采用 LAMMPS 开源程序^[15], 时间步长为 1 fs. Ce 的原子间相互作用势采用嵌入原子法 (EAM) 的形式, 相关介绍详见文献^[14]. 该势函数可以描述金属 Ce 的同构相变行为, 适合本文模拟研究. 对于模拟结果, 在分析局部晶格结构时, 由于共同近邻法 (CNA)^[16,17]在局部畸变较大时不理想, 在本文中采用多面体模板比对法 (PTM)^[18], 再利用位错抽取算法 (DXA)^[19]更清楚地显示位错、堆垛层错等缺陷.

表 1 单晶 Ce 计算模型详细参数

Table 1. Parameters of single crystal Ce sample for MD simulation.

加载晶向	x 轴晶向及尺寸/nm	y 轴晶向及尺寸/nm	z 轴晶向及尺寸/nm	模型原子数
[001]	[100] 25.8	[010] 25.8	[001] 255.5	5.00×10^6
[011]	[100] 25.8	[01 $\bar{1}$] 25.5	[011] 251.9	4.83×10^6
[111]	[$\bar{1}\bar{1}2$] 25.9	[1 $\bar{1}0$] 25.6	[111] 253.7	4.88×10^6

3 结果与讨论

3.1 波阵面结构

图 1 为分别沿 [001], [011], [111] 晶向不同冲击强度下的密度剖面图 (时间为 80 ps). 可以看出, 在不同加载强度下, 冲击波形具有单波或多波结构的特征: 其中在加载强度较低 (即活塞速度 u_p 较小) 的情况下一般呈现为单波结构; 提高加载强度, 冲击波阵呈现出多波结构.

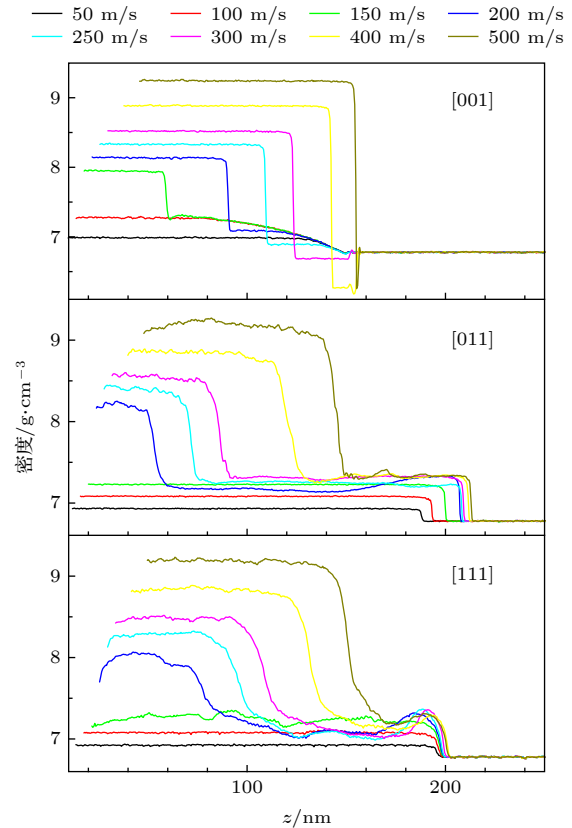


图 1 不同加载晶向和强度 (u_p) 的密度剖面图 ($t = 80$ ps)

Fig. 1. Density profiles of different loading orientation and strength (u_p) for $t = 80$ ps.

由图 1 可以看出, 在较弱的冲击加载下, 冲击波阵面为单波结构, 仅有一个弹性压缩波. $u_p = 50 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 或 $u_p = 100 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, 在 [001] 晶向加载下, 波阵面处的粒子速度等物理量缓慢上升, 表现为斜波; [111] 晶向加载下的波阵面与前者相比明显更加陡峭; 特别是 [011] 晶向加载下波阵面几乎为垂直上升可视为突变. 当 $u_p = 150 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, [011] 加载仍为单波结构, 仅有一个弹性波; [111] 加载的弹性波后平台有明显的起伏, 再对结构进行分析发现除了 fcc 晶格之外还有位错、层错等缺陷 (如图 2), 且密度不超过 $7.4 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (见图 1), 表明未发生 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变, 此处的起伏为塑性变形的结果.

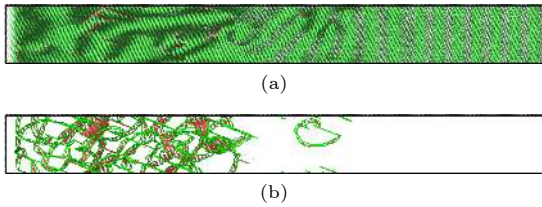


图 2 [111] 晶向冲击加载后晶体中的微结构 (a) 全部原子; (b) DXA 分析显示位错并隐去了 fcc 结构原子. 绿色原子为局部 fcc, 红色为 hcp, 蓝色为 bcc. (b) 中用管表示位错: 绿色为 Shockley 偏位错, 深蓝色为全位错, 浅蓝色为梯杆位错. $u_p = 150 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 时间 $t = 80 \text{ ps}$

Fig. 2. Microstructure of the sample shocked along [111]: (a) All atoms are shown; (b) only non-fcc atoms are shown. Color coding: Green for local fcc atoms; red for hcp; blue for bcc. Dislocations are illustrated with tubes in (b): Green for Shockley partials; deep blue for perfect fcc dislocations; light blue for stair-rod dislocations. $u_p = 150 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $t = 80 \text{ ps}$.

如图 1 的密度剖面曲线, 在较强的冲击加载下各晶向加载的冲击波阵面开始表现为多波结构. 对于 [001] 晶向加载, 当 $u_p^{[001]} = 150 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $u_p^{[001]} = 200 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 以及 $u_p^{[001]} = 250 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, 冲击波阵面呈现为双波结构: 前驱斜波, 以及一个相变波. 相变波后密度显著增大, 主要由局部 fcc 和 bcc 组成的混合物 (组分如表 2 所列). 对于其中的前驱波与相变波之间的平台还可以发现, 此处的粒子速度、密度、压强等物理量随冲击强度的增大而降低. 对于 [011] 晶向加载, 当 $u_p^{[011]} = 200 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 或 $u_p^{[011]} = 250 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, 波阵面表现为双波结构, 二者之间存在一个较稳定的平台. 同时在前驱波后可发现明显的回跳特征. 如图 3 ($u_p^{[011]} = 200 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$), 前驱波后的晶格结构仍为 fcc, 并生成了位错、层错等晶格

缺陷. 在第二个冲击波到达之前压缩比不超过 8% (对应的 fcc 晶格常数约 5.03 \AA), 未发生相变; 第二个冲击波后体积明显减小, 压缩比超过 20%, 晶格结构仍保持为 fcc, 表明此处发生了面心立方 Ce 的 $\gamma \rightarrow \alpha$ 同构相变. 另外如图 3(b), 在相变波到达前, 已生成 Shockley 偏位错和 hcp 结构, 表明在相变之前就已经进入塑性阶段. 但是此处的塑性对压力、密度等物理量未产生显著的影响. 而在相变波后, 位错明显更加密集形成位错林, 其中主要为 Shockley 偏位错, 同时还生成了全位错和梯杆位错. 对于 [111] 晶向加载, 当 $u_p^{[111]} = 200 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 或 $u_p^{[111]} = 250 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, 波阵面表现为三波结构, 依次为: 弹性前驱波、一个上升较缓慢的斜波、一个较陡峭的压缩波. 如图 3 的结构分析显示, 前驱波前后的晶格均为 fcc 结构, 而前驱波峰值处的密度为 $7.32 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 仍为 γ -Ce 未发生相变, 前驱波峰值后同样发生了回跳; 而在第二冲击波的起始处发现有位错和堆垛层错生成, 表明此阶段是偏位错主导的 γ -Ce 中的塑性波; 第三冲击波后的部分压缩比超过了 17%, 除了包含有位错、层错等缺陷, 仍主要由 fcc 晶格构成, 表明此处发生了 Ce 的 $\gamma \rightarrow \alpha$ 同构相变, 第三冲击波为 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变波. 同时相对于 [011] 晶向加载, 塑性在此对密度、压强等物理量存在显著影响, 图 1 中塑性斜波的上升虽缓慢但仍十分明显.

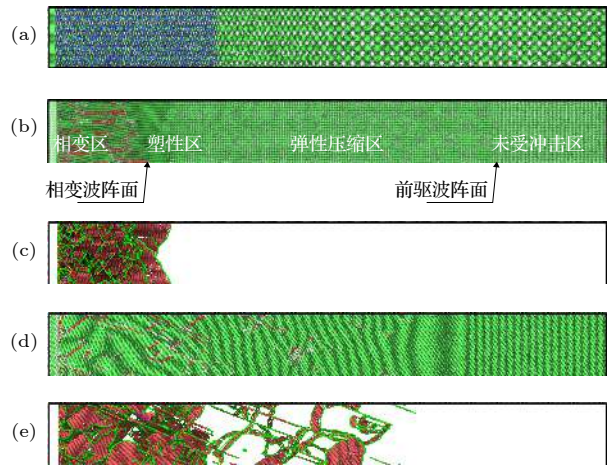


图 3 冲击加载后晶体中的微结构. 冲击晶向为 (a) [001]; (b), (c) [011]; (d), (e) [111]; (c), (e) 中隐去了 fcc 结构原子. $u_p = 200 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 时间 $t = 80 \text{ ps}$

Fig. 3. Microstructure of the shocked samples. The shock orientation is along (a) [001], (b) and (c) [011], (d) and (e) [111], respectively. Atoms in fcc structure are hidden in (c) and (e). $u_p = 200 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $t = 80 \text{ ps}$.

冲击强度继续增大 ($u_p = 300 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $u_p = 400 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $u_p = 500 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$), 如沿 [001] 晶向加载, 虽波阵面仍为双波结构 (前驱波以及一个相变波), 然而其中的前驱波变为稀疏波: 两波之间平台部分的密度、压强等物理量低于 γ -Ce 受冲击前的数值, 粒子向冲击传播的反方向运动, 并且冲击越强该效应越明显. 这与之前提到的趋势 ([001] 晶向加载下前驱波与相变波之间平台处的粒子速度、密度、压强等物理量随冲击强度的增大而降低) 是一致的, 并且在此进一步延伸为稀疏波和负压状态. 对于沿 [011] 晶向加载, 波阵面结构除了包含弹性前驱波和 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变波, 并且相变波是在一个突起信号之后紧接着出现的. PTM 分析表明, 此突起峰值处有少量的 bcc 结构产生. 在 [111] 晶向加载下, 波阵面仍为弹性前驱波、塑性波、 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变波的三波结构. 弹性前驱波和相变波间距减小, γ -Ce 塑性阶段进一步被压缩.

3.2 冲击 Hugoniot 关系

图 4 展示了由模拟得出的不同晶向加载冲击 Hugoniot 关系, 其中图 4(a) 为 U_s - u_p 关系, 并将其与实验结果 [20] 进行了对比. 在不同晶向加载下, 前驱波由于单晶弹性的各向异性, 差别比较明显 (其中 [001] 晶向较低强度加载下 ($u_p^{[001]} = 50 - 250 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$), 前驱波的上升阶段几乎重合, 前驱波的扰动从波阵面的前沿开始, 故以此作为前驱波的位置). 相变波虽各有差异, 但与实验的结果 [20] 差别不大. 特别是 [111] 晶向, 当加载强度较低 ($u_p^{[111]} = 200 - 300 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) 并且冲击波形表现出前驱波、塑性波、相变波三波结构时, 与实验符合得较好.

图 4(b) 为 MD 模拟得出的各晶向加载的 P - u 关系. 可以看出模拟所得的 P - u 关系与 Jensen 等 [20] 的多晶 Ce 的实验数据符合得较好. 同时单晶中相同粒子速度对应的压强略高于多晶实验中的数值, 这与李俊等 [21] 对单晶铁的实验观察是一致的. 另一方面, 加载强度较高时 ($u_p = 400 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 或 $u_p = 500 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$), 不同加载晶向 P - u 点分布较为一致; 反之加载强度较弱时 ($u_p = 200 - 300 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$), P - u 关系呈现出加载晶向相关性, 其中 [001] 与 [111] 晶向加载的数值比较接近, 而 [011] 晶向加载的数值与之有明显的差异 (压力偏高).

3.3 冲击固固相变

图 5 为 $t = 80 \text{ ps}$ 时的压力剖面图 ($u_p =$

$200 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$), 可以看出相变冲击波前的压强更接近平衡相变过程中的数值 [14], 以此认为波前的状态即为冲击相变的条件. 由此得到的图 6 即为不同晶

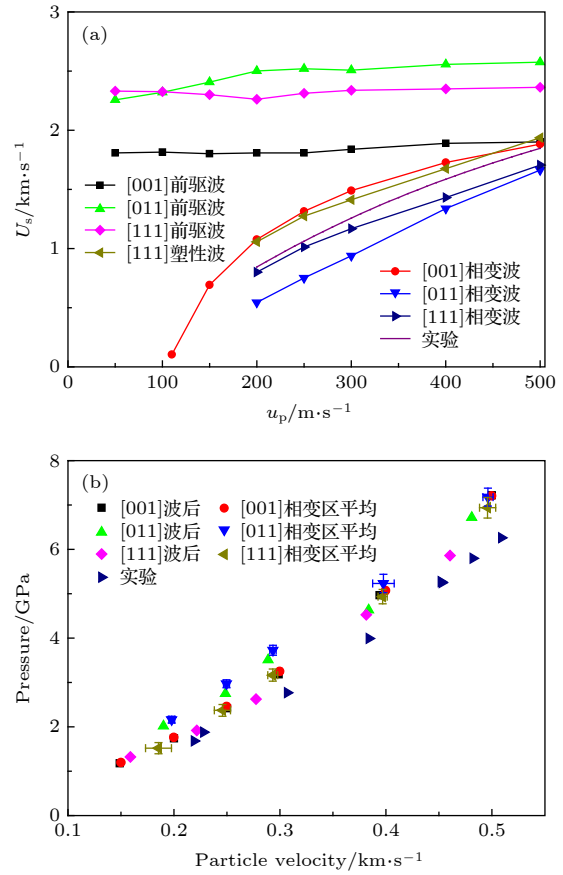


图 4 单晶 Ce 的冲击 Hugoniot 关系 (a) U_s - u_p 关系; (b) P - u 关系. 实验数据来自文献 [20]. (b) 中的 “—” 表示统计标准差 Fig. 4. Shock Hugoniot for single crystal Ce: (a) Shock speed vs. piston velocity; (b) pressure vs. particle velocity. Experimental data is cited from Ref. [20]. The “—” symbol in (b) represents the statistical standard error.

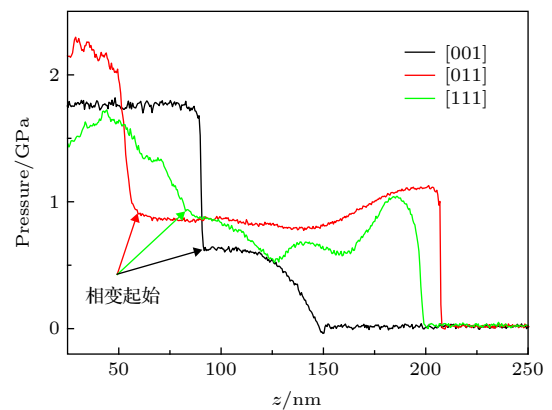


图 5 不同晶向加载下的压力剖面图, $u_p = 200 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 时间 $t = 80 \text{ ps}$

Fig. 5. Pressure profile for each loading orientation at $u_p = 200 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ and $t = 80 \text{ ps}$.

向和强度加载下的相变温度-压力状态. 相比于静水压加载 MD 模拟 (采用相同的 Ce 原子间作用势) 中的相变条件 [14], 可以发现同样温度下 [011] 和 [111] 晶向冲击加载的 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变压力偏低. 表明在冲击加载下, 应力偏量对 Ce 的 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变起促进作用 [22], 这与相关的实验结果 [23] 是一致的.

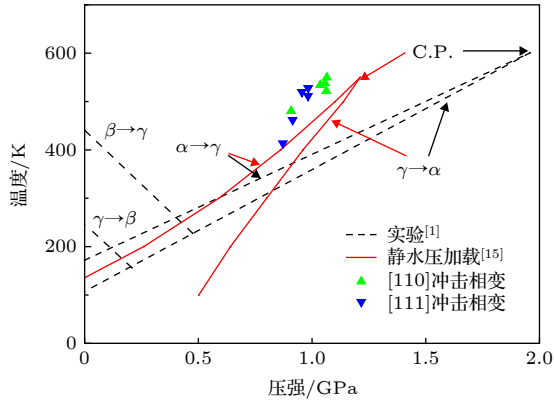


图 6 冲击相变的相变温度-压力状态与静水压相变条件
Fig. 6. Temperature-pressure condition of shock-induced and hydrostatic phase transition.

Ce 的 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变为一阶同构相变. 相较于异构相变, 同构相变的局部晶格对称性不发生改变 [24], 很难通过分析晶格结构类型来判断是否发生了同构相变. 对于一阶同构相变只能定量地分析是否发生了体积坍塌. 图 7 为不同晶向加载下冲击前和依次各冲击波后径向分布函数 (RDF). 未受冲击结构 RDF 的前三个峰值对应的间距 r 均满足 fcc 结构中最近三阶近邻间距之间的关系, 且第二个峰值对应的距离 $r = 5.16 \text{ \AA}$, 即 γ -Ce 在零压下的晶格常数. 前驱波后, Ce 晶体被压缩同时保持 fcc 结构. [001] 晶向加载下第二冲击波后的 RDF 发生明显变化, 不再具有 fcc 结构 RDF 的特征; [011] 晶向加载下第二冲击波后的 RDF 仍符合 fcc 结构, 各峰值对应的距离 r 明显减小, 其中第二个峰值处的距离 $r = 4.83 \text{ \AA}$, 说明此处的 Ce 晶体即 α -Ce, 可以确认第二个冲击波为 Ce 的 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变波; [111] 晶向加载下的第二冲击波后 RDF 相比于此波前 (前驱波后) 几乎不变, 此冲击波是 γ -Ce 中的塑性波, 而第三冲击波后的 RDF 则类似于 [011] 晶向加载下第二冲击波后的情况, 仍然保持 fcc 结构中 RDF 的特征且第二个峰值对应的距离 $r = 4.83 \text{ \AA}$, 这表明 [111] 晶向加载下的第三冲击波为 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变波.

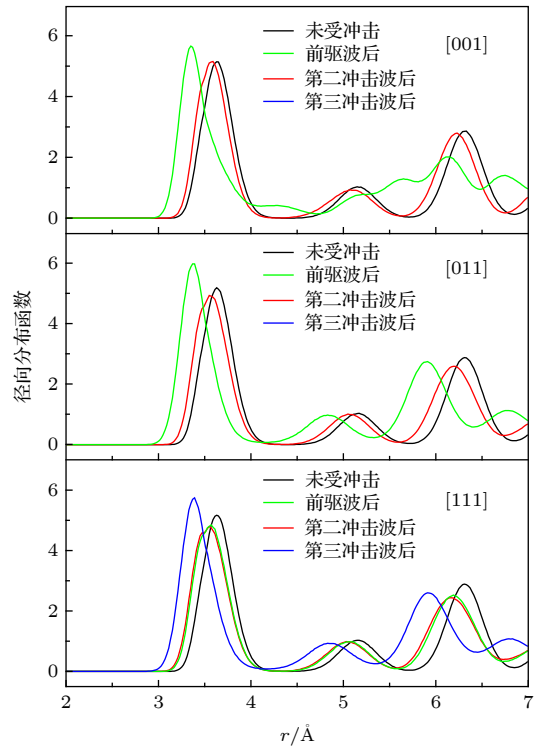


图 7 冲击前后的径向分布函数
Fig. 7. Radial distribution function of the sample before and after the shocks.

图 8 中筛选并隐去了原子体积较大的 fcc 结构, 这样就可以显示 α, γ 两相的交界面. 图 8(a) 中 [001] 晶向加载的两相交界较平整, 几乎是一个垂直于加载方向的平面, 并且也与相变波阵面重合 ($z \approx 90 \text{ nm}$); 图 8(b) 中 [011] 晶向加载的两相交界 ($z = 50\text{--}61 \text{ nm}$) 有明显的起伏, α, γ 两相相互交错; 图 8(c) 中的加载 [111] 晶向, 从开始有 α -Ce 大量生成 ($z \approx 100 \text{ nm}$) 到几乎全部转变为 α 相 ($z \approx 70 \text{ nm}$) 存在厚度约 30 nm 的过渡区, 无法

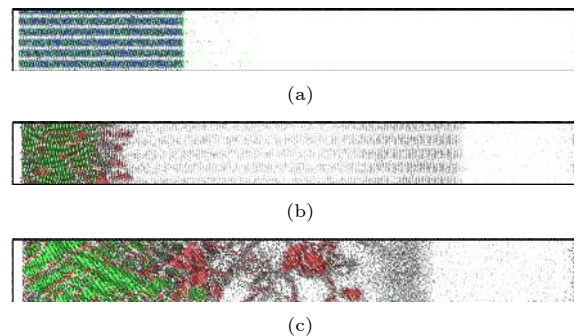


图 8 Ce 冲击相变分界面, 隐去了原子体积较大的 fcc. $u_p = 200 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 时间 $t = 80 \text{ ps}$ (a) [001]; (b) [011]; (c) [111]
Fig. 8. Phase boundary of shock induced transition. Shock orientation: (a) [001]; (b) [011]; (c) [111]. The atoms of fcc structure with larger atomic volume are hidden. $u_p = 200 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $t = 80 \text{ ps}$.

在 MD 尺度上确定分明的 α, γ 两相边界. 另外对于 [011] 和 [111] 晶向加载, 相比于 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变发生前, 相变后区域的位错和层错的密度更高 (如图 3), 相变导致生成了更多的位错、层错等结构缺陷.

在 [001] 晶向加载的模拟中, 利用 PTM 分析发现了 γ -Ce 向 fcc 和 bcc 混合物的转变. 如表 2 所列, 其中 bcc 占比与冲击强度呈正相关 fcc 占比反之, 特别是 $u_p^{[001]} = 400$ 和 $500 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 几乎全部为 bcc. 生成的 fcc 结构符合局部的 γ -Ce \rightarrow α -Ce 的转变, 但是在此处生成 bcc 结构的温度、压力条件与金属 Ce 的实验相图^[1] 有所差异, 我们认为这结果与晶格结构的稳定性有关. 在此考虑两种 fcc 与 bcc 结构间的变形路径^[25]: 四方变形路径和三方变形路径. 对于四方变形路径, 可以用比值 c/a 来衡量. 晶胞的初始结构为 fcc, 如果用 c 来表示晶胞 [001] 晶向的晶格常数, 用 a 表示其 [100] 和 [010] 晶向的晶格常数, 此时 $c = a$ 以及 $c/a = 1$. 变形过程中改变 c/a 同时保持晶胞的体积不变. 如果将晶格沿 [001] 晶向进行压缩, 比值 c/a 将不再等于 1, 当 $c/a = 1/\sqrt{2}$ 时结构变为 bcc. 三方变形则视为原胞夹角的改变, 同时原胞的体积不变. fcc 原胞的夹角 $\alpha = \beta = \gamma = 60^\circ$; 如果夹角变大到 90° , 则变形为 sc (简单立方) 结构; 夹角继续变大到 109.47° 结构变为 bcc. 图 9 中沿 [001] 相变波后的微结构图表明, 晶胞的 [100], [010], [001] 晶向在冲击波后均未发生改变, 而是仅仅沿 [001] 晶向压缩, 比值 c/a 变小, 类似于四方变形路径的结构转变. 同时冲击压缩过程中 [100] 和 [010] 晶向的晶格常数不变都为 a , [001] 晶向被压缩晶格常数 c 变小, 同时原子体积也变小, 这与四方变形路径有所差异. 图 10 中比较了这两种变形路径的能量差异, 此变形路径 (a 不变, $a = 5.16 \text{ \AA}$) 当 $c/a \approx 0.86$ 时存在一个亚稳态, 此数值十分接近 fcc 和 bcc 结构中比值 c/a 的分界点 ($c/a = (1 + \sqrt{1/2})/2 \approx 0.8536$), 此亚稳态是由采用的势函数^[14] 决定的. 若原子处于此亚稳态, 将难以区分究竟是 fcc 还是 bcc. 所谓的 fcc 和 bcc 混合物实际上是此亚稳态附近的结构, 是介于 fcc 和 bcc 之间的体心四方 (bct). 此处 [001] 晶向加载的第二冲击波实际上是 fcc(γ -Ce) \rightarrow bct 亚稳态结构的相变波.

以往的 MD 模拟研究中显示面心立方铯 (Cs) 单晶同构冲击相变前后的晶向会发生改变^[26], 而 Dupont 等^[13] 对面心立方 Ce 单晶同构冲击相

变的 MD 研究中则未发现此现象. 对于本文的模拟工作, 可以从图 7 比较不同加载情况下相变波后

表 2 [001] 晶向加载相变波后区域微结构组分 (依据 PTM 分析)(%)

Table 2. Fraction for each type of microstructure (analyzed with PTM algorithm) in the part after phase transition shock along [001] (%).

$u_p^{[001]} / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	150	200	250	300	400	500
fcc	66.1	44.1	24.6	11.8	2.1	0.4
bcc	30.1	51.6	71.4	84.9	96.1	97.4
其他	3.8	4.8	4.0	3.3	1.8	2.2

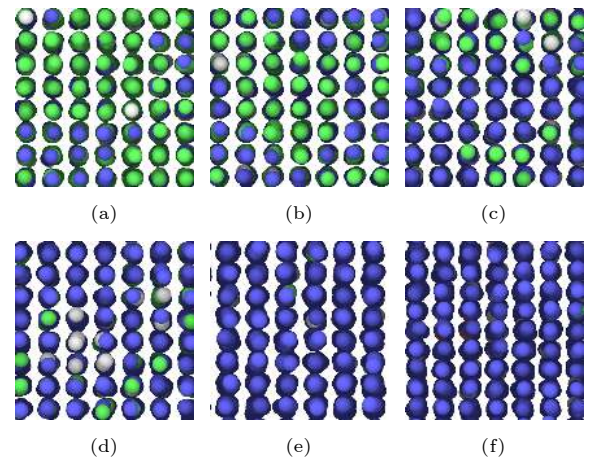


图 9 [001] 晶向不同加载强度下相变波后的微结构 (a) $u_p^{[001]} = 150 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$; (b) $u_p^{[001]} = 200 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$; (c) $u_p^{[001]} = 250 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$; (d) $u_p^{[001]} = 300 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$; (e) $u_p^{[001]} = 400 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$; (f) $u_p^{[001]} = 500 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

Fig. 9. Microstructure of the sample after phase transition shock along [001] with listed piston velocity: (a) $u_p^{[001]} = 150 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$; (b) $u_p^{[001]} = 200 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$; (c) $u_p^{[001]} = 250 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$; (d) $u_p^{[001]} = 300 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$; (e) $u_p^{[001]} = 400 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$; (f) $u_p^{[001]} = 500 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

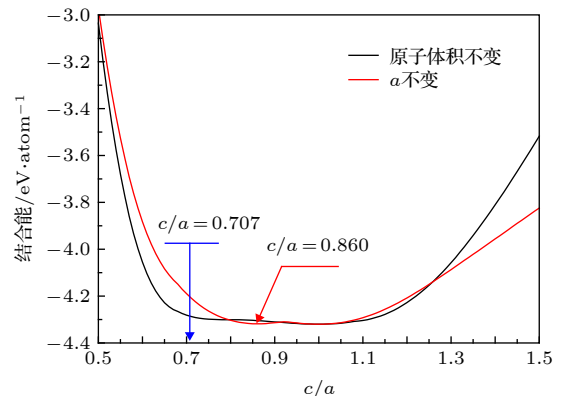


图 10 沿四方变形路径 (原子体积不变) 以及单轴压缩 (a 不变仅改变 c/a) 路径变形的能量

Fig. 10. Comparison of the energy along tetragonal deformation path (atomic volume preserved) and the path of constant a .

区域与未受冲击部分的晶向. 如之前提到的, 沿 [001] 加载相变前后的晶向不变; 而沿 [001] 和 [111] 晶向加载, 相变波后区域相较于对未受冲击区域的晶向有所差异, 并且相变后区域的晶向也不完全一致, 同时存在多个取向, 类似于多晶中的晶粒.

4 结 论

利用 EAM 模型势的分子动力学模拟表明, 单晶 Ce 在一定强度的冲击载荷下其冲击波阵面会呈现出多波结构, 并具有明显的晶向取向相关性: 在 [001] 和 [011] 晶向加载下表现为双波结构, 依次为前驱波和相变波; 而在 [111] 晶向加载下表现为三波结构, 在前驱波和相变波之间还存在一个 γ -Ce 中的塑性波, 该塑性波对应于偏位错和层错的生成. 相变波的 U_s-u_p 以及 $P-u$ Hugoniot 关系与实验符合得较好.

[011] 和 [111] 晶向冲击加载下, Ce 的 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变压力值相较于静水压加载条件下偏低, 单轴冲击加载的剪切效应对 Ce 的 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变起到了促进作用.

在 [001] 晶向冲击加载的模拟中发现了 γ -Ce 向 fcc 和 bcc 混合物的转变. 基于变形路径的分析表明, 此结果来自于转变路径中存在一个介于 fcc 和 bcc 之间的 bct 结构亚稳态, 该亚稳态是本文采用的 Ce 原子间作用势决定的.

参考文献

- [1] Koskenmaki D C, Gschneidner K A 1978 *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* (Vol. 1) (Amsterdam: Elsevier North-Holland) pp337–377
- [2] Pan H, Hu X M, Wu Z H, Dai C D, Wu Q 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 206401 (in Chinese) [潘昊, 胡晓棉, 吴子辉, 戴诚达, 吴强 2012 物理学报 **61** 206401]
- [3] Wang Y, Hector Jr L G, Zhang H, Shang S L, Chen L Q, Liu Z K 2008 *Phys. Rev. B* **78** 104113
- [4] Decremps F, Belhadi L, Farber D L, Moore K T, Occelli F, Gauthier M, Polian A, Antonangeli D, Aracne-Ruddle C M, Amadon B 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 065701
- [5] Pavlovskii M N, Komissarov V V, Kutsar A R 1999 *Combust. Expl. Shock Waves* **35** 88
- [6] Borisenok V A, Simakov V G, Volgin V A, Bel'skii V M, Zhernokletov M V 2007 *Combust. Expl. Shock Waves* **43** 476
- [7] Simakov V G, Borisenok V A, Bragunets V A, Volgin V A, Zhernokletov M V, Zocher M A, Cherne F J 2007 *Shock Compression of Condensed Matter-2007, Pts 1 and 2 Kohala Coast, Hawaii, June 24–29, 2007* pp105–108
- [8] Yelkin V M, Kozlov E A, Kakshina E V, Moreva Y S 2006 *Shock Compression of Condensed Matter-2005* Baltimore, Maryland July 31–August 5, 2005 pp77–80
- [9] El'kin V M, Kozlov E A, Kakshina E V, Moreva Y S 2006 *Phys. Met. Metall.* **101** 232
- [10] El'kin V M, Mikhaylov V N, Petrovtsev A V, Cherne F J 2011 *Phys. Rev. B* **84** 094120
- [11] Hu X, Pan H, Dai C, Wu Q 2012 *Shock Compression of Condensed Matter - 2011, Pts 1 and 2* Chicago, Illinois, June 26–July 1, 2011 pp1567–1570
- [12] Kadau K, Germann T C, Lomdahl P S, Holian B L 2005 *Phys. Rev. B* **72** 064120
- [13] Dupont V, Chen S P, Germann T C 2010 *EPJ Web of Conferences* Paris, France, May 24–28, 2010 p00009
- [14] Diwu M J, Hu X M 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 203401 (in Chinese) [第伍旻杰, 胡晓棉 2019 物理学报 **68** 203401]
- [15] Plimpton S 1995 *J. Comput. Phys.* **117** 1
- [16] Faken D, Jónsson H 1994 *Comput. Mater. Sci.* **2** 279
- [17] Tsuzuki H, Branicio P S, Rino J P 2007 *Comput. Phys. Commun.* **177** 518
- [18] Larsen P M, Schmidt S, Schiøtz J 2016 *Modell. Simul. Mater. Sc. Eng.* **24** 055007
- [19] Stukowski A, Albe K 2010 *Modell. Simul. Mater. Sc. Eng.* **18** 085001
- [20] Jensen B J, Cherne F J, Cooley J C, Zhernokletov M V, Kovalev A E 2010 *Phys. Rev. B* **81** 214109
- [21] Li J, Wu Q, Yu J D, Tan Y, Yao S L, Xue T, Jin K 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 146201 (in Chinese) [李俊, 吴强, 于继东, 谭叶, 姚松林, 薛桃, 金柯 2017 物理学报 **66** 146201]
- [22] Guo Y B, Tang Z P, Xu S L 2004 *Acta Mech. Solida Sin.* **25** 417 (in Chinese) [郭扬波, 唐志平, 徐松林 2004 固体力学学报 **25** 417]
- [23] Blank V D, Estrin E I 2013 *Phase Transitions in Solids under High Pressure* (Boca Raton: CRC Press) pp193–198
- [24] Casadei M, Ren X, Rinke P, Rubio A, Scheffler M 2016 *Phys. Rev. B* **93** 075153
- [25] Sheng H W, Kramer M J, Cadien A, Fujita T, Chen M W 2011 *Phys. Rev. B* **83** 134118
- [26] Germann T C, Kadau K 2009 *AIP Conf. Proc.* **1195** 1209

Molecular dynamics simulation of shock-induced isostructural phase transition in single crystal Ce

Diwu Min-Jie ¹⁾ Hu Xiao-Mian ^{2)†}

¹⁾ (*Graduate School, China Academy of Engineering Physics, Beijing 100088, China*)

²⁾ (*State Key Laboratory of Computational Physics, Beijing Institute of Applied Physics and Computational Mathematics, Beijing 100088, China*)

(Received 2 March 2020; revised manuscript received 25 March 2020)

Abstract

Cerium (Ce), a rare earth metal, undergoes a significant (14%–17%) and discontinuous volume shrinkage when subjected to ~0.7 GPa compression at ambient temperature: there happens a first-order isostructural phase transition from γ -Ce phase to α -Ce phase (these two phases are both face-centered-cubic (fcc) phase). Because of the $\alpha \rightarrow \gamma$ transition in Ce under shock compression, the shock front in cerium exhibits a 3-wave configuration: elastic precursor, plastic shock wave in γ -Ce, and phase transition wave corresponding to the $\gamma \rightarrow \alpha$ transition according to the experimental observation. In this paper, a recently developed embedded-atom-method (EAM) potential for fcc Ce is employed in the large-scale molecular dynamics simulations of shock loading onto single crystal Ce to study its dynamic behavior, especially the shock-induced $\alpha \rightarrow \gamma$ phase transition, and the orientation dependence with [001], [011] and [111] shock loading. The simulation results show single-wave or multi-wave configuration for shock wave profiles. Under the shock loading along the [001] or [011] crystallographic orientation, the shock wave possesses a 2-wave structure: an elastic precursor and a phase transition wave, while under shock loading along the [111] crystallographic orientation, the obtained shock wave shows a 3-wave profile as observed experimentally. Thus the shock wave structure is obviously dependent on loading orientation. The Hugoniot data obtained in MD simulation show good agreement with the experimental results. The shock loading MD simulation shows lower phase transition pressure than hydrostatic loading, indicating an accelerant role of the deviatoric stress played in the shock induced $\gamma \rightarrow \alpha$ phase transition in Ce. The local lattice structure before and after shocked are recognized with polyhedral template matching and confirmed with radial distribution functions. Under the [011] and [111] loading, the lattice structure maintains the fcc before and after the shocks, and experiences a collapse during the last shock (the second shock for the [011] loading and the third shock for the [111] loading). The lattice structure also maintains fcc before and after the first shock for the [001] loading, while after the second shock the structure type is considered to be body-centered-tetragonal (bct) which is a meta-stable structure resulting from the used EAM potential for Ce. The fcc lattice rotation after shock is observed in the [011] and [111] loading after the phase transition, while no re-orientation occurs in the [001] loading.

Keywords: shock induced phase transition, isostructural phase transition, molecular dynamics, cerium

PACS: 62.50.Ef, 61.50.Ks, 71.15.Pd, 71.20.Eh

DOI: [10.7498/aps.69.20200323](https://doi.org/10.7498/aps.69.20200323)

† Corresponding author. E-mail: hu_xiaomian@iapcm.ac.cn