

冲击波压缩下含纳米孔洞单晶铁的结构相变研究*

崔新林¹⁾²⁾ 祝文军²⁾³⁾ 邓小良²⁾³⁾ 李英骏¹⁾ 贺红亮^{2)†}

1) 中国矿业大学(北京), 北京 100083)

2) 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重点实验室, 绵阳 621900)

3) 四川大学物理科学与技术学院, 成都 610064)

(2006 年 1 月 24 日收到, 2006 年 5 月 20 日收到修改稿)

利用分子动力学模拟方法对含纳米孔洞的单晶铁在冲击波压缩下的结构相变(由体心立方结构 α 到六角密排结构 ϵ)进行了研究. 单晶铁样品的尺寸为 $17.2\text{nm} \times 17.2\text{nm} \times 17.2\text{nm}$, 总原子数 428341 个. 在样品的中央预置一个直径为 1.12nm 的孔洞. 利用一活塞分别以 $350, 500, 1087\text{m/s}$ 的速度撞击样品产生冲击波, 对应的冲击波压缩应力分别为 $12, 17, 35\text{GPa}$. 撞击方向沿单晶铁的 $[100]$ 晶向. 计算结果表明, 在冲击波压缩下, 孔洞对铁中的相变起了诱导作用, 伴随着孔洞的塌陷, 相变首先出现在孔洞周围的 $\{011\}$ 面和 $\{0\bar{1}1\}$ 面上, 然后扩展到整个样品. 通过分析冲击波压缩下原子的位移历史, 解释了相变的微观机制, 发现孔洞周围的原子在 $\{011\}$ 面上沿 011 晶向滑移, 离孔洞中心距离越近的 $\{011\}$ 面上的原子容易滑移, 间隔一层的 $\{011\}$ 面与相邻层原子的移动位移幅度不同, 这种相对滑移导致出现了新的结构(hcp 结构).

关键词: 相变, 分子动力学, 冲击波, 纳米孔洞

PACC: 8130K, 7115Q, 6250, 6170Q

1. 引言

很多金属材料在高温高压下会发生结构相变, 导致材料性质发生变化. 冲击相变是冲击波物理的重要研究课题, 它探索和揭示物质在冲击波压缩条件下结构和物态变化的临界现象和规律. 在冲击波作用下, 石墨发生马氏体相变, 转化为金刚石^[1,2], 熔石英转化为柯石英、斯石英等高密度物相^[3,4]. 这些瞬态发生的物质结构变化, 在自然界和实验中已为人们熟知. 对铁的结构相变研究在凝聚态物理、材料科学、地球物理等领域一直是个重要的研究问题, 受到广泛的关注. 在冲击波压缩条件下, 铁中会发生从体心立方结构到六角密排结构($\alpha \rightarrow \epsilon$)的相变, 冲击波实验测量到铁中由 $\alpha \rightarrow \epsilon$ 的相变发生的阈值应力约为 13GPa ^[5], 静压下也有相同的结果^[6]. 铁的冲击波压缩相变自从 1956 年第一次被 Bancroft 等^[7]在实验中发现后, 有关它的冲击动力学研究已经有了大量的实验和理论分析, 然而关于它的相变机理仍然

没有深入的认识. 2002 年 Kadau 等人在 Science 发表文章采用大尺度的分子动力学计算模拟研究了单晶铁在冲击波压缩作用下的相变过程^[8], 最近更是给出了详细的分子动力学计算结果^[9], 分析了不同晶向 $[001]$ 、 $[011]$ 和 $[111]$ 在冲击加载下相变的特征, 指出冲击相变的阈值应力显著依赖于晶向的取向, 相应于 $[001]$ 、 $[011]$ 和 $[111]$ 晶向的相变阈值应力分别为 $15, 17$ 和 20GPa , 但是对于铁在冲击波压缩下的相变机理及微观过程还是没有明确的讨论.

另一方面, 金属材料在加工和制备中均存在大量缺陷, 缺陷的存在对金属相变具有很大的影响, 缺陷可能导致原子间的结合能降低, 原子更容易发生移动, 结构容易发生变化, 促进相变的产生. 金属中的缺陷包括位错、孔洞、晶界等. 在长时间辐照下金属中会产生大量的孔洞^[10], 俗称辐照肿胀. 核材料在长期储备过程中, 由于自发的辐照衰变, 也会产生孔洞肿胀^[11]. 由于孔洞等缺陷的存在, 单晶铁的相变特征和应力阈值将会不同于 Kadau 等人讨论的理想单晶的情况^[8,9], 因此研究含孔洞铁材料的相变对

* 国家自然科学基金 NSAF 联合基金重点项目(批准号: 10476027)资助和中国工程物理研究院科学技术基金(批准号: 20050105)资助的课题.

† 通信联系人, E-mail: honglianghe@263.net

于深入认识微观缺陷对材料物性变化影响也有借鉴意义.

本文采用分子动力学模拟方法,研究了含纳米孔洞的单晶铁在冲击波压缩下的相变过程,观察了孔洞对相变机制的影响,通过分析相变过程中的不同层间原子的滑移状态,从晶体结构方面对相变机制提出了合理的解释.

2. 计算模拟方法

铁的原子间相互作用采用 Voter-Chen 的 EAM (Embedded Atom Method) 势^[12],形式如下:

$$E_{\text{tot}} = \sum_i^N F(\rho_i) + \sum_{i<j}^N \phi(r_{ij}), \quad (1)$$

其中 E_{tot} 是总势能,等式右边第 1 项是嵌入能,它是 i 原子处于其他所有原子产生的电子密度中的势能;第 2 项是对势,它是 i 原子和 j 原子间的相互作用能.计算前我们对此势进行了验证,表明该作用势可以很好地描述结合能、晶格常数、弹性常数和空位组合能等物理量.

计算中铁单晶样品的尺寸是 $17.2\text{nm} \times 17.2\text{nm} \times 17.2\text{nm}$,模拟的总原子数是 428341 个,在样品的中央预置一个直径为 1.12nm 的孔洞(除去 59 个原子形成的),计算只考虑压缩过程中孔洞对相变的影响.单晶铁的 $[100]$ 晶向作为计算模拟的冲击波压缩方向,即 x 方向.垂直于压缩方向的 $[010]$ 晶向和 $[001]$ 晶向取为 y 方向和 z 方向.在 y, z 方向上采用周期性边界条件,以实现冲击波压缩下的一维应变条件.固定样品初始两层 (100) 面的原子作为活塞,在 x 方向以恒定速度推动活塞在样品中产生冲击波,冲击波阵面后的粒子速度为活塞速度,通过改变活塞速度来得到不同的冲击波压缩应力.

采用 3 种不同的活塞速度 350, 500 和 1087m/s (其中 1087m/s 是为了与文献[9]理想单晶铁的计算结果进行对比),计算的总步数为 4000 步,步长 1fs ,总的模拟时间是 4ps .由于碰撞过程十分短暂,可以认为整个系统是绝热的,初始温度设为 0K .

3. 计算结果和讨论

对应 3 种不同的活塞速度,单晶铁中产生的冲击波压缩应力分别是 12, 17 和 35GPa .在活塞撞击样品以后,在活塞和样品的撞击面上产生一个冲击波

朝样品内部传播,冲击波扫过的区域,原子开始出现运动,原子结构也开始出现变化,以下是详细的分析结果.

3.1. bcc 到 hcp 的结构相变

为了描述原子结构的变化特征,以及观察相变产生的过程,我们采用键对分析技术 (pairs analyze)^[13]对每一原子进行了标识,以区分不同结构的原子,这样就可以观察到原子结构的变化以及相变的过程.在本文研究的几个活塞速度冲击下,都看到结构变化.

对发生结构变化的原子,再通过径向分布函数进一步识别.图 1 分别显示发生结构变化的原子、未发生结构变化的原子以及理想的六角密排结构的原子的径向分布函数.从图中可以看到,发生了结构变化的原子的径向分布函数的第二峰值离第一峰值的距离非常远,在 0.34nm 左右,明显区别于未发生结构变化的 bcc 结构的原子,而与理想的密排结构的原子的径向分布函数十分的吻合,说明原子结构的变化是从 bcc 结构到密排结构的相变.其次,从这些已经发生相变原子的区域放大图上也看到确定 hcp 结构的 ABABAB 堆垛序列,如图 2(d) 所示.

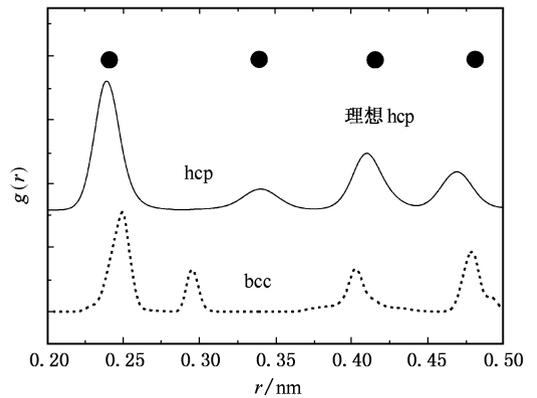


图 1 不同晶体结构的径向分布函数 $g(r)$ r 是原子间的距离.冲击波压缩应力 17GPa ,压缩时间 2.6ps ,其中黑点是理想的密排结构,实线是计算得到的 hcp 结构,虚线是 bcc 结构

3.2. 相变区域随时间的增长

在计算模拟过程中,发现相变首先出现在孔洞周围的区域,这是因为孔洞的存在为原子的滑移提供了自由空间,当冲击波传播到孔洞的时候,在冲击波压缩下,孔洞周围的 $\{011\}$ 族面上的原子开始沿 011 晶向朝孔洞中心方向滑移,离孔洞中心距离越

近的 $\{011\}$ 面上的原子容易先移动,伴随着孔洞的塌陷,孔洞周围的区域开始出现结构相变,因此孔洞在这里是一个诱导发生相变的因素。

图2所示是冲击应力为17GPa时,相变区域逐渐演化的过程。在图2(a)所示的状态下,冲击波刚

扫过孔洞,相变只在孔洞表面的区域出现,首先从距离孔洞中心最近的 (011) 和 $(0\bar{1}1)$ 面上发生。随着冲击波压缩时间的增加,在孔洞周围相变的区域逐渐向外增长,并向离孔洞中心距离更远的 (011) 和 $(0\bar{1}1)$ 面发展,如图2(b)和(c)所示。

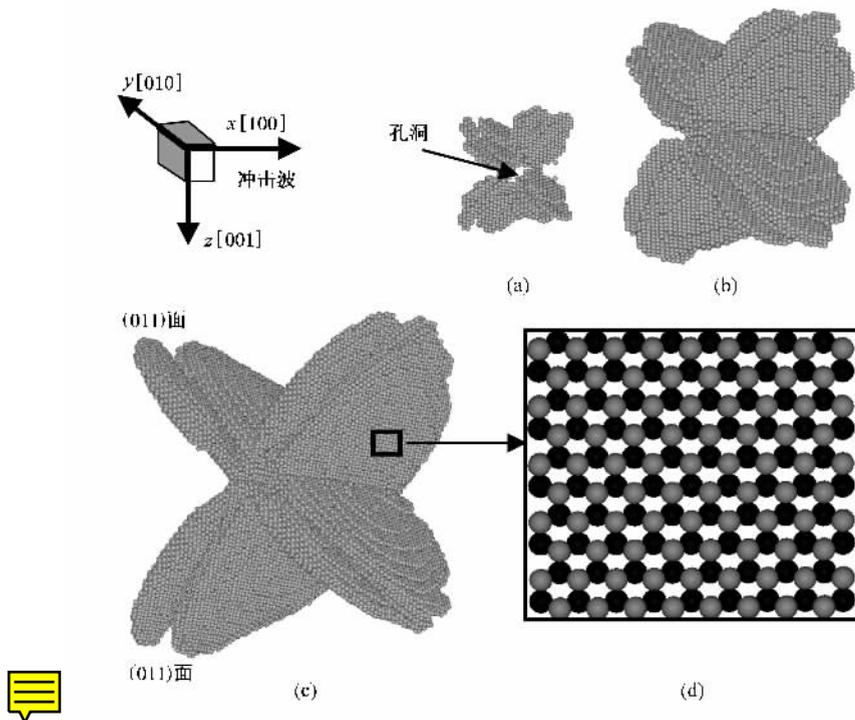


图2 17GPa冲击波压缩应力下相变区域随时间逐渐增长的演化过程 (a) 2.2ps (b) 2.4ps (c) 2.8ps, (d)局部放大图,图中画出的是已经发生了结构变化的区域的原子,其他未变化的原子没有给出

在本文计算的3个冲击波压缩应力下,样品中都发现了由bcc结构到hcp结构的相变,冲击强度越大,相变的区域扩展速度越快。图3是在不同冲击波压缩应力下,冲击波作用相同的时间所发生相变的区域。从图中可以看到,冲击波压缩应力越大,相

变区域所占的份量越多。在冲击波应力比较低的情况下(12GPa和17GPa),在所模拟的时间内相变区域不会扩展到整个体系。但当冲击波应力比较高的时候(35GPa),在2.4ps时就已经观测到整个样品都发生了相变。

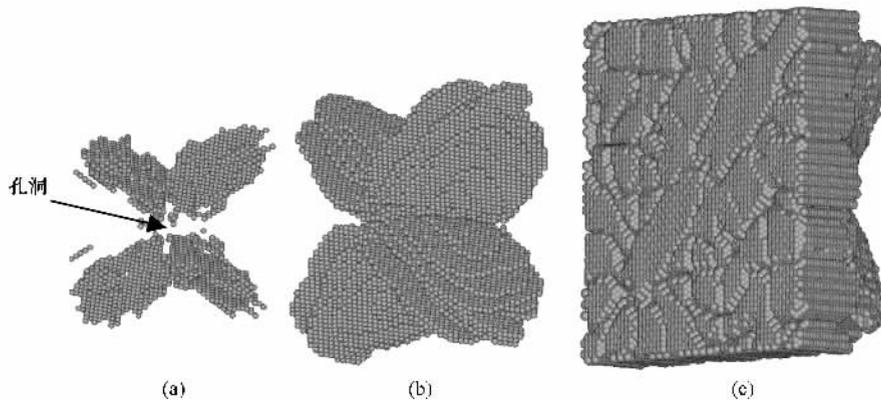


图3 不同冲击波压缩应力下,经过相同的作用时间2.4ps后,发生相变的原子区域对比图 (a)冲击应力12GPa (b)冲击应力17GPa (c)冲击应力35GPa,其他说明同图2

3.3. bcc 到 hcp 结构相变的机制

在冲击波压缩作用下,首先观察到孔洞的体积逐渐减小,孔洞表面的原子出现“混乱”状态,随后孔洞周围的原子开始出现滑移,原子的滑移方向是在(011)面上的 $[0\bar{1}1]$ 和 $(0\bar{1}\bar{1})$ 面上的 $[011]$ 晶向.同时,因为 $\{011\}$ 面是体心立方结构的密排面,在这个面上原子滑移的势垒最低^[14],因此原子容易通过 $\{011\}$ 面的滑移向孔洞运动,由于孔洞的存在,孔洞为原子的滑移提供了自由空间,使离孔洞中心距离

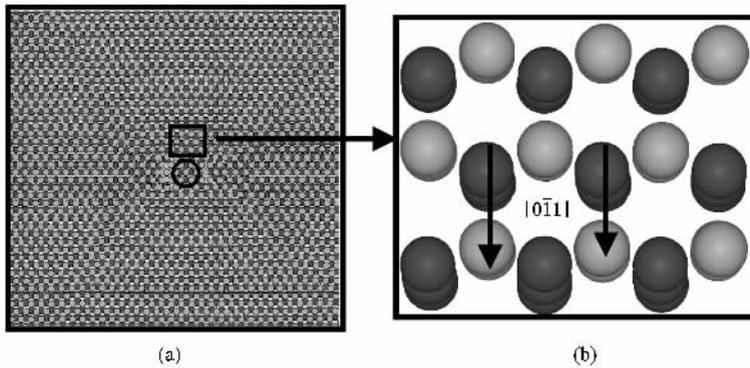


图4 17GPa冲击波应力下2.4ps时(011)面上原子的滑移状态 (a)整体变化的排列图,中心处的粗黑线圆圈表示孔洞的初始位置 (b)孔洞周围区域原子滑动方向的局部放大图,图中不同的颜色代表不同的 $\{011\}$ 面,相同间隔层的 $\{011\}$ 面颜色一样

进一步分析(011)面上原子的位移历史,在计算模拟的过程中对发生相变的原子进行编号,从冲击波传过孔洞开始,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.如图5所示,显示的是在17GPa冲击应力下,时间分别为2.2、2.4、2.6、2.8ps等不同时刻(011)面上原子的位置变化状况.

在冲击波压缩作用下,(011)面上的原子沿 $[0\bar{1}1]$ 晶向朝孔洞方向移动,使孔洞塌缩,每层的滑动位移不同,间隔一层的滑动位移比相邻层大,同时离孔洞中心距离越近的(011)面容易先移动,因此相邻的(011)面会产生一个相对的滑移.如图5所示,黑色原子与灰色原子分别表示间隔一层的(011)面,可以看到黑色原子的滑动位移比灰色原子的滑动位移大,下面一层黑色原子离孔洞中心距离近,首先移动,间隔一层的黑色原子随后跟进.图5(a)中的原子3滑移前处于原子1和4连线投影的中间,而在原子滑移之后,由于原子3的滑动位移小于原子1和4的滑动位移,所以它们之间的相对位置就发生了变化(图5(b)、(c)),在原子通过滑移寻找新的能

越近的 $\{011\}$ 面上的原子越容易向孔洞滑移,而在(011)和 $(0\bar{1}\bar{1})$ 面上向孔洞滑移的方向正是 $[0\bar{1}1]$ 和 $[011]$ 晶向.这种滑移方式与Masuda-Jindo在利用第一性原理研究无缺陷的单晶钛从bcc到hcp的相变时提出的相变机制是一致的^[15].如图4所示,在17GPa冲击波应力下,观察到在(011)面上原子的滑移方式,在2.4ps时冲击波扫过孔洞已经有了一段时间,在冲击波的作用下,原子开始出现滑移,从图4(b)的放大图中可以看到越靠近孔洞的区域原子滑动越明显,原子滑移的位移也越大.

量稳定状态的过程中,当原子3滑移到原子1、2、4构成的三角形投影的中心时(图5(d)),原子之间的能量达到了另一个稳定的状态,原子的滑移即形成了一种新的结构——六角密排结构.

4. 结 论

利用分子动力学计算模拟的方法,研究了在冲击波压缩条件下含纳米孔洞的单晶铁由体心立方结构到六角密排结构的相变过程,观察到孔洞对单晶铁的相变起了诱导作用,在冲击波压缩下相变首先在孔洞周围区域发生,然后伴随着冲击波作用时间增加,相变区域逐渐扩展到其他区域.在冲击波沿 $[100]$ 晶向加载的情况下,相变首先发生在与孔洞相连的(011)面和 $(0\bar{1}\bar{1})$ 面上.增加冲击波应力,可以促进相变份量的增加.通过对发生相变的原子进行编号追踪,分析了冲击波压缩下单晶铁由bcc结构变化成hcp结构的微观过程,确定出间隔一层的 $\{011\}$ 面上原子间沿 $[0\bar{1}1]$ 晶向的相对滑移是形成宏观结构相变的物理机制.

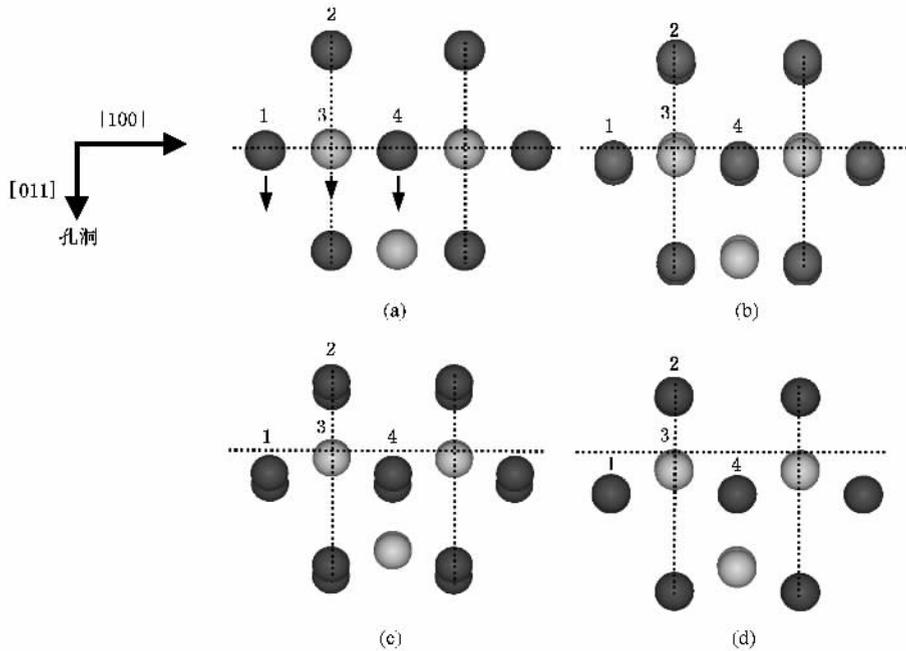


图5 冲击波压缩下 bcc 到 hcp 结构相变时(011)面上原子滑移过程的分子动力学模拟快照 冲击波应力 17GPa 作用时间(a) 2.2ps (b) 2.4ps (c) 2.6ps (d) 2.8ps (a) 中原子 1 3 4 下面的小箭头表示原子各自滑移的方向

致谢 感谢张兴钤院士和经福谦院士对本工作的指导和有益

讨论, 以及中国工程物理研究院计算机研究所张亚林研究员在并行计算过程中提供的帮助.

- [1] Decarli P S , Jamieson J S 1961 *Science* **133** 1821
- [2] Erskine D J , Nellis W J 1991 *Nature* **349** 317
- [3] Dubrovinsky L S 1997 *Nature* **388** 362
- [4] Haines J , Leger J M , Gorelli F *et al* 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 155503
- [5] Brown J M , Fritz J N , Hixson R S 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 5496
- [6] Wassermann E F , Acet M , Entel P *et al* 1999 *Phys. Stat. Sol.* **82** 2911
- [7] Bancroft D , Peterson E L , Minshall S 1956 *J. Appl. Phys.* **27** 291
- [8] Kadau K , Germann T C , Lomdahl P S *et al* 2002 *Science* **296** 1681
- [9] Kadau K , Germann T C , Lomdahl P S *et al* 2005 *Phys. Rev. B* **72** 061240
- [10] Surh M P , Sturgeon J B , Wolfer W G 2004 *J. Nucl. Mater.* **336** 217
- [11] Yang L , Zu X T , Xiao H Y *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4857 (in Chinese) [杨莉、祖小涛、肖海燕等 2005 年物理学报 **54** 4857]
- [12] Harrison R , Voter A F , Chen S P 1989 *Atomistic Simulation of Materials* p219
- [13] Honeycutt J D , Andersen H C 1987 *J. Phys. Chem.* **91** 4950
- [14] Yang S H 2000 *Elementary Theory of Crystal Dislocation* (Vol. 1) (Beijing : Science Press) p482 (in Chinese) [杨顺华 2000 晶体位错理论基础(第一卷) (北京 : 科学出版社) 第 482 页]
- [15] Masuda-Jindo K , Nishitani S R , Hung V V 2004 *Phys. Rev. B* **70** 184122

Molecular dynamic simulation of shock-induced phase transformation in single crystal iron with nano-void inclusion *

Cui Xin-Lin^{1,2)} Zhu Wen-Jun^{2,3)} Deng Xiao-Liang^{2,3)} Li Ying-Jun¹⁾ He Hong-Liang^{2)†}

¹ *Department of Mechanics China University of Mining and Technology(Beijing), Beijing 100083 , China)*

² *Laboratory for Shock Wave and Detonation Physics Research , Institute of Fluid Physics , China Academy of Engineering Physics , P. O. Box 919-102 , Mianyang 621900 , China)*

³ *Department of Physics , Sichuan University , Chengdu 610064 , China)*

(Received 24 January 2006 ; revised manuscript received 20 May 2006)

Abstract

Shock-induced phase transformation(body-centered cubic α phase to hexagonal close-packed ϵ phase) in single crystal iron with a nano-void inclusion has been investigated by means of molecular dynamic (MD) simulation. The simulated sample is $17.2\text{nm} \times 17.2\text{nm} \times 17.2\text{nm}$ in size with 428341 atoms , and in the center of the sample settled a void of 1.12nm in diameter. The shock wave compression is generated by using a piston impact with the sample at velocities of 350m/s , 500m/s and 1087m/s , respectively. Shock wave propagates along the [100] direction in the sample. Results indicate that the existence of void is an important factor for inducing the phase transformation , which initially occurs around the void and mainly on the (011) and ($0\bar{1}1$) planes , while with the increase of compression time it expands to the rest of the sample. By analyzing the moving history of atoms under shock wave compression , the phase transformation mechanism has been outlined. It is found that when the atoms at (011) planes slide to the void along [011] direction , they may have relatively different displacement , such that results in alternative positions compared to their initial location and yields the new structure (hcp).

Keywords : phase transformation , molecular dynamic simulation , shock wave , nano-void

PACC : 8130K , 7115Q , 6250 , 6170Q

* Project supported by the National Natural Science Foundation NSAF (Grant No. 10476027) and by the Science and Technology Foundation of China Academy of Engineering Physics (Grant No.20050105).

† Corresponding author. E-mail honglianghe@263.net