

# Атомистическое моделирование изоэнтروпического расширения алюминия в двухфазную область жидкость–газ

Е. М. Маркина<sup>1,2</sup>, В. Б. Фокин<sup>1</sup> и П. Р. Левашов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва 125412, Россия

<sup>2</sup> Московский физико-технический институт (государственный университет), Институтский пер., 9, Долгопрудный 141701, Россия

E-mail: lenmarkina@gmail.com

Статья поступила в редакцию 25 ноября 2018 г.

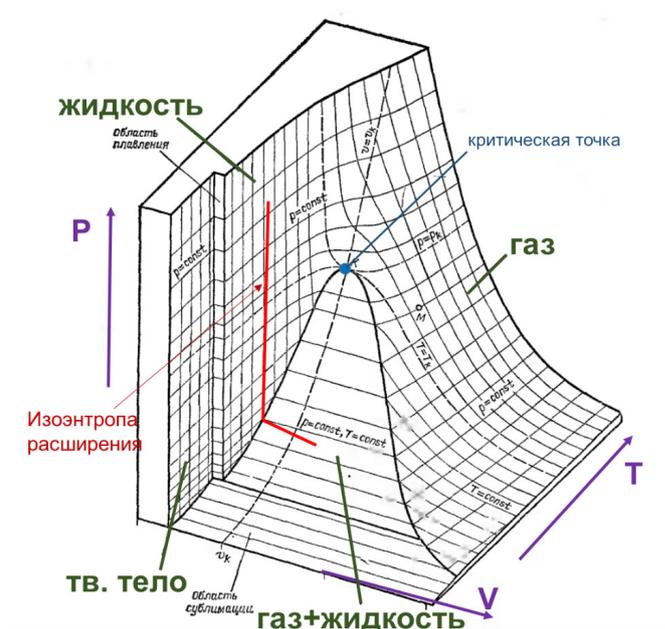
**Аннотация.** В работе приведены первые результаты молекулярно-динамического моделирования изоэнтропического расширения жидкого алюминия. Использовался молекулярно-динамический потенциал, адекватно воспроизводящий кривые плавления и испарения алюминия. Волна разгрузки формировалась в результате распада разрыва между жидким алюминием и аргоном. Показано, что если конечное состояние на изоэнтропе попадает в двухфазную область жидкость–газ, то вещество после прохождения волны разгрузки представляет собой неоднородную смесь жидкости и газа. <https://doi.org/10.33849/2018121>

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Термодинамические свойства металлов в состоянии жидкости и плотной плазмы в настоящее время изучены недостаточно. Это объясняется, с одной стороны, сложностями теоретического описания сильно вырожденной неидеальной системы, а с другой стороны – высокими температурами и давлениями, труднодоступными для эксперимента. Среди немногих способов получения и исследования плотных металлических жидкостей на опыте выделяется метод изоэнтропического расширения. В этом методе металл после сжатия ударной волной расширяется в преграды различной плотности, при этом фиксируется давление за волной разрежения и скорость расширения вещества. Для ряда тугоплавких металлов, например, вольфрама и молибдена, в экспериментах по адиабатическому расширению изоэнтропа может пересекать границу двухфазной области жидкость–газ [1–3], при этом, согласно теоретическим представлениям для равновесных систем, должен наблюдаться характерный излом. Для наглядности на рисунке 1 приведена схематическая иллюстрация фазовой диаграммы чистого вещества, где красной линией обозначен условный ход изоэнтропы расширения. Показано, что угол наклона касательной к изоэнтропе снижается при входе в двухфазную область.

Однако в импульсном эксперименте могут реализовываться метастабильные состояния; кроме того, при выходе ударной волны на границу раздела между металлом и преградой на фронте ударной волны могут образовываться возмущения, из которых при расширении формируются струи. Поэтому вопрос о природе излома на изоэнтропах тугоплавких металлов остается открытым.

Таким образом, актуальность настоящей работы определяется фундаментальным интересом к изучению процессов, происходящих при быстром расширении металлов, включая явления нуклеации и образования струй. Эти процессы весьма сложно изучать с помощью континуальных подходов, так как для этого требуется знание многофазного уравнения состояния, кинетических моделей нуклеации, а также зависимости поверхностного натяжения от плотности и температуры. Поэтому предлагается использовать метод молекулярной



**Рисунок 1.** Схематическая фазовая диаграмма чистого вещества. Красной линией показан условный ход изоэнтропы расширения вещества из жидкого состояния в состояние жидкость–газ.

динамики (МД), в котором все свойства металла определяются потенциалом межчастичного взаимодействия.

Основная цель данной работы состоит в МД-моделировании явления вхождения изоэнтропы разгрузки алюминия в двухфазную область жидкость–газ посредством расширения жидкого алюминия в преграды различной плотности. Также представляет интерес изучение термодинамических характеристик и атомной структуры металла в двухфазной области.

## 2. МЕТОДОЛОГИЯ

В настоящей работе для построения изоэнтропы разгрузки металла моделировалась задача о распаде произвольного разрыва. Для этого сжатый металл расширялся в преграду с меньшим динамическим импедан-

сом; в этих условиях на основе гидродинамического анализа в преграду распространяется ударная волна сжатия, а в металл — волна разрежения [4].

В данной работе для изучения на атомарном уровне термодинамических свойств веществ проводилось непосредственное МД-моделирование распада произвольного разрыва между исследуемым металлом и преградой. Все расчеты были проведены с помощью программного комплекса МД-моделирования LAMMPS [5]. Термостатирование (баростатирование) моделируемых систем производилось путем использования алгоритма Нозе-Гувера.

Важно отметить, что при проведении экспериментального исследования изоэнтروпического расширения в двухфазную область первостепенной задачей является сжатие исследуемого вещества до необходимых значений давления и плотности. В настоящей работе рассматривается идеализированная постановка, при которой исследуемый металл уже характеризуется заранее заданными для моделирования распада разрыва значениями давления и плотности, то есть уже находится в сжатом состоянии.

В качестве исследуемого металла был взят алюминий (Al). Такой выбор обусловлен существованием потенциала межатомного взаимодействия для Al [6], который демонстрирует хорошую согласованность между результатами МД-моделирования и экспериментальными данными. В частности, использование этого потенциала в расчетах позволяет весьма точно воспроизвести кривую плавления и испарения Al, а также его термодинамические параметры при экстремально высоких значениях давления и температуры.

В качестве преграды в настоящей работе взята система, состоящая из атомов аргона (Ar).

Для описания межатомных взаимодействий выбраны следующие потенциалы:

- Al–Al — аналитический потенциал в форме EAM, предложенный В.В. Жаховским [6];
- Ar–Ar — потенциал Леннарда-Джонса с параметрами  $\varepsilon = 0.010317$  eV,  $\sigma = 3.405$  Å,  $r_{cut} = 10$  Å [7];
- Al–Ar — потенциал Леннарда-Джонса с параметрами  $\varepsilon = 0.0636087$  eV,  $\sigma = 3.0125$  Å,  $r_{cut} = 10$  Å.

Для оценки параметров потенциала Леннарда-Джонса для задания взаимодействия между атомами Al и Ar использованы правила комбинирования Лоренца–Бертло [8], при этом для потенциала Al–Al значения параметров  $\varepsilon = 0.3921747$  eV,  $\sigma = 2.620$  Å взяты из работы [9].

Для моделирования распада произвольного разрыва предварительно необходимо было соответствующим образом подготовить исследуемое вещество и преграду, то есть системы, состоящие только из атомов Al и из атомов Ar. Для этого использовалось равновесное МД-моделирование с заданными параметрами.

В силу специфики моделирования (использование термостата и баростата) не проводился подбор значений давления  $P$  для получения определенных величин плотности  $\rho$ . Гораздо удобнее было задать конкретные значения температуры  $T$  и  $P$ , чтобы система находилась в нужной точке на фазовой диаграмме.

Как в случае исследуемого металла, так и в случае преграды изначально расчетная ячейка представляла собой прямоугольный параллелепипед с периодиче-

скими граничными условиями, в котором располагались атомы в узлах ГЦК-решетки. Затем с помощью термостата и баростата происходило плавление кристалла и приведение расплава к состоянию термодинамического равновесия в  $NPT$ -ансамбле. При этом достижение равновесного значения плотности системы реализовывалось путем вариации длины расчетной ячейки относительно оси  $Oz$ . После этого наблюдалась атомная динамика полученной термодинамически равновесной системы в  $NVT$ -ансамбле при соответственно фиксированных  $T$  и  $V$ . Следующим этапом моделирования было проведение расчетов в  $NVE$ -ансамбле для исключения флуктуаций термодинамических величин, связанных с работой термостата.

Для верификации проведенных МД-расчетов был реализован следующий анализ:

- оценка вариации значений термодинамических параметров относительно времени расчета в  $NVE$ -ансамбле,
- оценка распределения значений термодинамических параметров относительно длины расчетной ячейки (вдоль оси  $Oz$ ) в конечном состоянии системы,
- оценка парной функции распределения для идентификации агрегатного состояния вещества.

Для моделирования распада произвольного разрыва торцы термодинамически равновесных систем, состоящих из атомов Al и Ar, приводились в соприкосновение (по осям  $Ox$  и  $Oy$ , соответственно). Важно отметить, что для полученной таким образом комбинированной ячейки с длинной стороной вдоль оси  $Oz$  относительно осей  $Ox$  и  $Oy$  были заданы периодические граничные условия, а относительно оси  $Oz$  — «зеркальная граница», то есть атомы не могли пересекать боковые грани комбинированной ячейки. При этом траектория и импульс атома мгновенно изменялись на противоположные по координате  $z$  при достижении боковых граней комбинированной ячейки.

Моделирование распада разрыва происходило в микроканоническом  $NVE$ -ансамбле. Для изучения процесса распада, в частности, детектирования распространения волн сжатия и разрежения в пространстве и времени проводилось наблюдение за эволюцией распределения термодинамических параметров относительно продольной координаты (ось  $Oz$ ) моделируемой системы.

### 3. МОДЕЛИРОВАНИЕ ИЗОЭНТРОПЫ РАЗГРУЗКИ

#### 3.1. Тестовый расчет

В качестве тестового расчета была выбрана реализация такого изоэнтропического расширения Al, для которого изоэнтропа не попадает в двухфазную область жидкость–газ фазовой диаграммы. Следовательно, начальные характеристики системы были заданы существенно превышающими критические показатели Al:  $T_{Al_{t=0}} = 15$  кК,  $P_{Al_{t=0}} = 42$  ГПа,  $\rho_{Al_{t=0}} = 2.69$  г/см<sup>3</sup>. Соответствующие характеристики преграды:  $T_{Ar_{t=0}} = 300$  К,  $P_{Ar_{t=0}} = 1$  ГПа,  $\rho_{Ar_{t=0}} = 1.76$  г/см<sup>3</sup>.

С гидродинамической точки зрения при таких начальных условиях систем в результате распада произвольного разрыва в области, состоящей из атомов Al, должно наблюдаться распространение волны разреже-

ния, а в области, состоящей из атомов Ar, — ударная волна сжатия.

Далее для краткости описания область, состоящая только из атомов Al в начальный момент времени моделирования, будет обозначаться как  $Region_{Al}$ , а область, состоящая только из атомов Ar в начальный момент времени моделирования, как  $Region_{Ar}$ , соответственно.

Распределения термодинамических величин в расчетной ячейке относительно оси  $Oz$ , полученные в ходе атомистического моделирования, продемонстрированы на рисунке 2, где  $r$  — величина координаты  $z$  в  $\text{\AA}$ . Рассмотрим детально результаты, проиллюстрированные на рисунке 2. Во-первых, в  $Region_{Al}$  наблюдаются плавные изменения распределения параметров  $T$ ,  $P$ ,  $\rho$ ,  $u$  относительно начальных значений, причем профили соответствуют движению волны разрежения влево от поверхности разрыва [4]. Во-вторых, в  $Region_{Ar}$  показаны скачкообразные изменения параметров относительно начальных значений, причем профили  $T$ ,  $P$ ,  $\rho$ ,  $u$  соответствуют движению ударной волны сжатия вправо от поверхности разрыва [4]. В-третьих, наблюдается движение поверхности разрыва вправо относительно координаты  $Oz$  расчетной ячейки: начальное положение  $r_{st=0} \approx 0.8 \cdot 10^4 \text{\AA}$ , а за время  $t = 120$  пс оно стало  $r_{st=120} \approx 1 \cdot 10^4 \text{\AA}$ . Распределение значений плотности  $\rho$  в этой области при  $r_{st=120} \approx 1 \cdot 10^4 \text{\AA}$  свидетельствует о наличии контактного разрыва.

Таким образом, в моделируемой в данной работе системе, аналогично континуальному анализу, наблюдается вариант распада произвольного разрыва, при котором от поверхности разрыва в противоположные стороны распространяются ударная волна сжатия и волна разрежения.

Перейдем к рассмотрению полученной в результате данного МД-моделирования изоэнтропы расширения системы, состоящей из атомов Al. При этом значения параметров системы

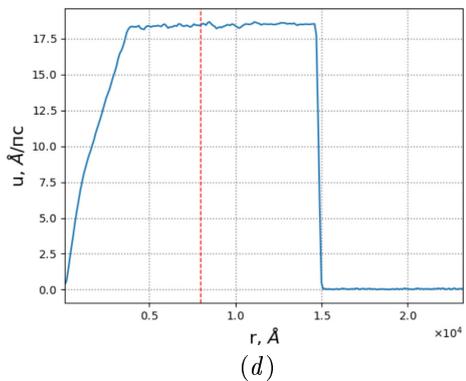
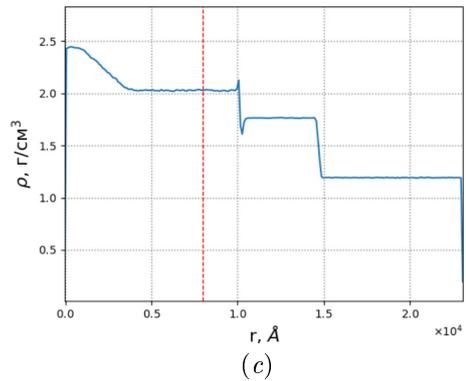
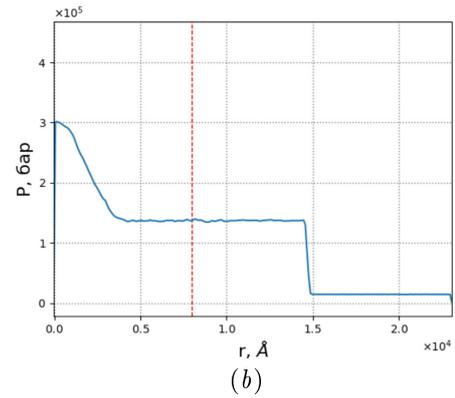
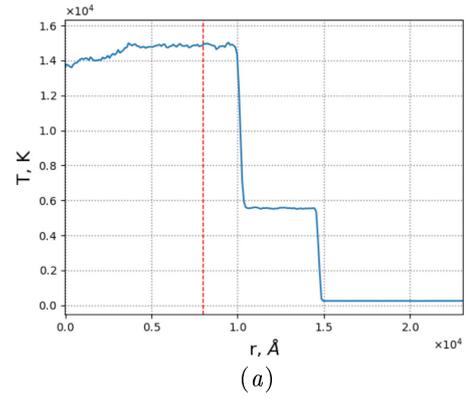
- до прохождения волны разрежения в среде:  $T_0 = 15$  кК,  $P_0 = 42.1$  ГПа,  $\rho_0 = 2.692$  г/см<sup>3</sup>;
- после прохождения волны разрежения в среде:  $T_1 = 14.8$  кК,  $P_1 = 13.5$  ГПа,  $\rho_1 = 2.027$  г/см<sup>3</sup>.

На рисунке 3 показана фазовая диаграмма Al. На ней приведена бинадаль, взятая из работы [10], а также состояния системы из атомов Al до и после прохождения в веществе волны разгрузки.

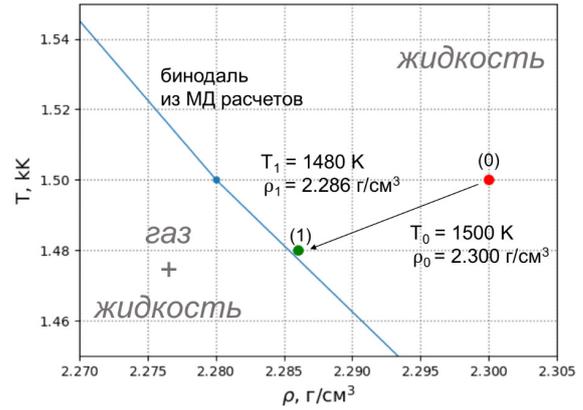
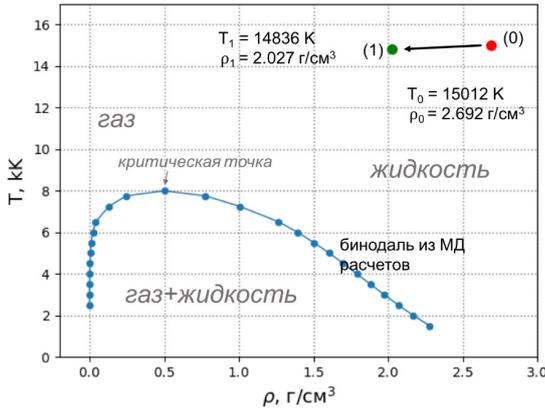
Из рисунка 3 видно, что при изоэнтропическом расширении системы из указанного выше начального состояния она не меняет свое агрегатное состояние, то есть остается в жидкой фазе. При этом наблюдается снижение значений параметров как  $T$ , так и  $\rho$ . Таким образом, полученная изоэнтропа расширения системы, состоящей из атомов Al, согласуется с гидродинамическим рассмотрением, что еще раз подтверждает корректность проведенного в данной работе моделирования распада произвольного разрыва при выбранных условиях.

### 3.2. Вход в двухфазную область

Аналогично тестовому расчету, было проведено пробное МД-моделирование входа изоэнтропы разгрузки алюминия в двухфазную область жидкость–газ. Начальные характеристики исследуемого металла были следующими:



**Рисунок 2.** Распределение (a) температуры  $T$ , (b) давления  $P$ , (c) плотности  $\rho$  и (d) скорости потока вещества  $u$  в расчетной ячейке относительно ее длины по оси  $Oz$ .  $r$  — величина координаты  $z$  в  $\text{\AA}$ . Красной пунктирной линией обозначено начальное положение поверхности разрыва  $r_{st=0} = 7987 \text{\AA}$ . Изначально слева от поверхности разрыва находилась система, состоящая из атомов Al, а справа — система, состоящая из атомов Ar. Время моделирования распада произвольного разрыва составляет  $t = 120$  пс.



**Рисунок 3.** Фазовая диаграмма Al в координатах  $T$ - $\rho$ . Синими символами показана бинодаль, полученная в ходе МД-моделирования в работе [10]. Красным символом и знаком «(0)» обозначено состояние системы до прохождения в ней волны разрежения. При этом параметры системы:  $T_0 = 15$  кК,  $\rho_0 = 2.692$  г/см<sup>3</sup>. Зеленым символом и знаком «(1)» обозначено состояние системы после прохождения в ней волны разрежения. При этом параметры системы:  $T_1 = 14.8$  кК,  $\rho_1 = 2.027$  г/см<sup>3</sup>.

- (a)  $T_{Al_{t=0}} = 1.48$  кК,  $P_{Al_{t=0}} \approx 0.3$  ГПа,  $\rho_{Al_{t=0}} = 2.286$  г/см<sup>3</sup>,
- (b)  $T_{Al_{t=0}} = 6.0$  кК,  $P_{Al_{t=0}} \approx 0.42$  ГПа,  $\rho_{Al_{t=0}} = 1.500$  г/см<sup>3</sup>.

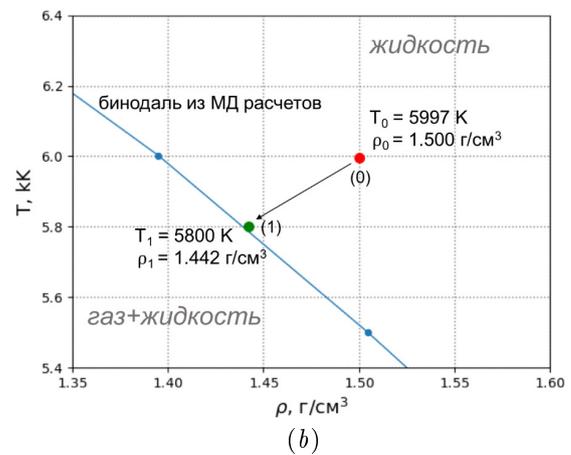
При этом в обоих случаях начальные условия для преграды составляли  $T_{Ar_{t=0}} = 300$  К,  $P_{Ar_{t=0}} = 20$  бар,  $\rho_{Ar_{t=0}} = 0.032$  г/см<sup>3</sup>.

Результаты проведенных МД-расчетов распада произвольного разрыва показаны на рисунке 4. Приведена бинодаль, взятая из работы [10], а также состояния в Al до (красный символ и обозначение «(0)») и после прохождения в веществе волны разрежения (зеленый символ и обозначение «(1)»), то есть до и после разгрузки.

Из рисунка 4 видно, что при таком начальном состоянии исследуемого металла его конечное состояние находится практически на бинодали, однако изменение агрегатного состояния вещества отсутствует и система остается в жидкой фазе.

Также был проведен МД-расчет разгрузки Al, при котором начальные характеристики металла были близки к критическим показателям. Полученные результаты приведены на рисунке 5. Из данного рисунка видно, что при выбранных для моделирования начальных условиях изоэнтропическое расширение Al происходит из области жидкости, проходит через область жидкость-газ и завершается вблизи газовой ветви бинодали. Известно [11], что изоэнтропа расширения не может пересекать двухфазную область жидкость-газ: у изоэнтропы есть только точка входа в двухфазную область, но нет точки выхода. Таким образом, можно сделать предположение, что конечное состояние системы, состоящей из атомов Al, при изоэнтропическом расширении находится в области жидкость-газ.

Для подтверждения данного предположения на рисунке 6 показана область моделируемой системы после прохождения волны разрежения. Красным цветом обо-

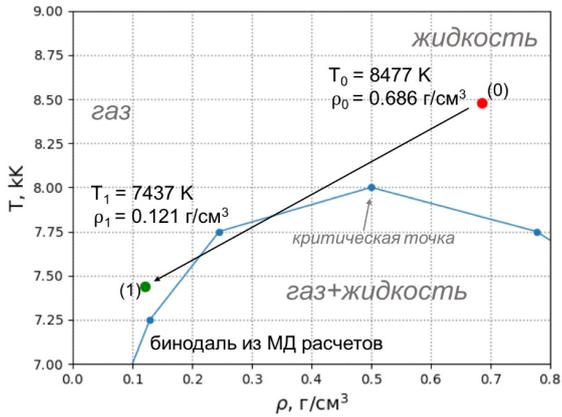


**Рисунок 4.** Фазовые диаграммы Al в координатах  $T$ - $\rho$ . Синими символами показана бинодаль [10]. Красными символами и знаком «(0)» обозначены состояния системы до прохождения в ней волны разрежения: (a)  $T_0 = 1.500$  кК,  $\rho_0 = 2.300$  г/см<sup>3</sup> и (b)  $T_0 = 6.0$  кК,  $\rho_0 = 1.500$  г/см<sup>3</sup>, соответственно. Зелеными символами и знаком «(1)» обозначены состояния системы после прохождения в ней волны разрежения: (a)  $T_1 = 1.480$  кК,  $\rho_1 = 2.286$  г/см<sup>3</sup> и (b)  $T_1 = 5.800$  кК,  $\rho_1 = 1.442$  г/см<sup>3</sup>, соответственно.

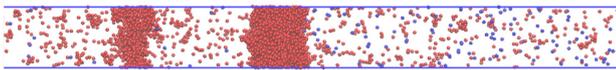
значены атомы Al, синим — атомы Ar. Рисунок 6 иллюстрирует неоднородность состояния Al: наблюдаются области, содержащие как газообразный Al, так и жидкость.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- Проведено тестирование молекулярно-динамических потенциалов для системы алюминия и аргона в различных ансамблях.
- Разработана методика получения образцов алюминия и преграды с заданными термодинамическими параметрами.
- Проведено моделирование задачи о распаде разрыва, в которой начальное и конечное состояние алюминия находились в жидкой фазе. В моделировании использовалось более миллиона частиц. Результаты расчета совпадают с теоретическими представлениями.
- Проведено моделирование вхождения изоэнтропы разгрузки алюминия в двухфазную область



**Рисунок 5.** Фазовая диаграмма Al в координатах  $T$ - $\rho$ . Синими символами показана бинодаль [10]. Красным символом и знаком «(0)» обозначено состояние системы до прохождения в ней волны разрежения. При этом параметры системы:  $T_0 = 8.477$  кК,  $\rho_0 = 0.686$  г/см<sup>3</sup>. Зеленым символом и знаком «(1)» обозначено состояние системы после прохождения в ней волны разрежения. При этом параметры системы:  $T_1 = 7.44$  кК,  $\rho_1 = 0.121$  г/см<sup>3</sup>.



**Рисунок 6.** Область моделируемой системы после прохождения волны разрежения. Красным цветом обозначены атомы Al, синим — атомы Ag.

жидкость-газ. Получены значительные осцилляции давления и плотности за волной разгрузки. Продемонстрировано, что алюминий в конечном состоянии

представляет собой неоднородную смесь жидкости и газа.

- В будущем планируется провести молекулярно-динамическое моделирование эксперимента по изоэнтропическому расширению алюминия от нормальных условий, а также выявить природу излома на изоэнтропе вблизи двухфазной области жидкость-газ.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gudarenko L F, Gushchina O N, Zhernokletov M V, Medvedev A B and Simakov G V 2000 *High Temperature* **38** 413–420
2. Альтшулер Л В, Бушман А В, Жерноклетов М В, Зубарев В Н, Леонтьев А А и Фортов В Е 1980 *Журнал экспериментальной и теоретической физики* **78** 741–760
3. Альтшулер Л В 1965 *Успехи физических наук* **85** 199–258
4. Райзер Ю П и Зельдович Я Б 1966 *Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений* (Москва: Издательство "Наука")
5. LAMMPS molecular dynamics simulator URL <http://lammps.sandia.gov>
6. Zhakhovskii V V, Inogamov N A, Petrov Y V, Ashitkov S I and Nishihara K 2009 *Applied Surface Science* **255** 9592–9596
7. Michels A, Wijker H and Wijker H 1949 *Physica* **XV** 7 627–633
8. Смирнова Н А 1982 *Методы статистической термодинамики в физической химии* (Москва: "Высшая школа")
9. Halicioglu T and Pound G M 1975 *phys. stat. sol. (a)* 619–623
10. Povarnitsyn M E, Fokin V B, Levashov P R and Itina T E 2015 *Physical Review B* **92** 174104
11. Бушман А В и Фортов В Е 1983 *Успехи физических наук* **140** 177–232