

Атомистическое моделирование изоэнтروпического расширения алюминия в двухфазную область жидкость–газ

Е. М. Маркина^{1,2}, В. Б. Фокин¹ и П. Р. Левашов^{1,2}

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

² 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

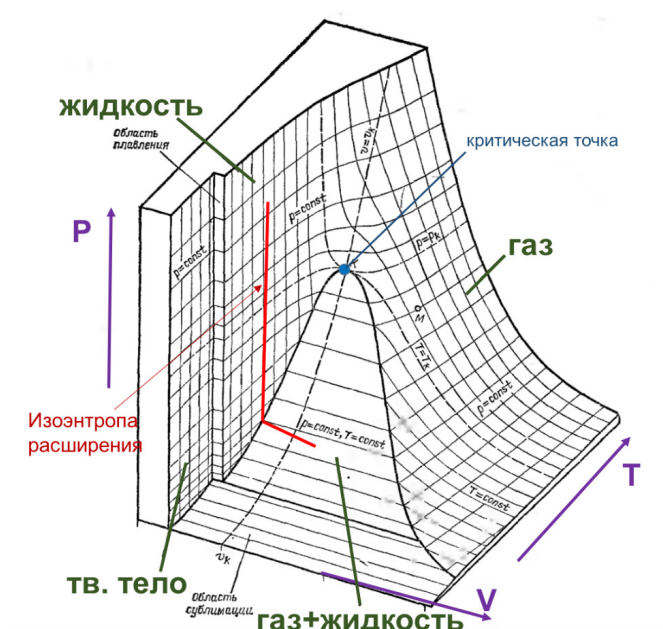


Рисунок 1. Схематичная фазовая диаграмма чистого вещества. Красной линией показан условный ход изоэнтропы расширения вещества из жидкого состояния в состояние жидкость–газ.

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

Для оценки параметров потенциала Леннард-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 ρ . 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 изэнтропического расширения Al, для которого изэнтропа 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/см³. Соответствующие характеристики преграды: $T_{Ar,t=0} = 300$ К, $P_{Ar,t=0} = 1$ ГПа, $\rho_{Ar,t=0} = 1.76$ г/см³.

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 Å. Рассмотрим детально результаты, проиллюстрированные на рисунке 2. Во-первых, в $Region_{Al}$ наблюдаются плавные изменения распределения параметров T , P , ρ , 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 , ρ , 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 $r_{st=0} \approx 0.8 \cdot 10^4$ Å, а за время $t = 120$ пс оно стало $r_{st=120} \approx 1 \cdot 10^4$ Å. Распределение значений плотности ρ в этой области при $r_{st=120} \approx 1 \cdot 10^4$ Å 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/см³;
- после прохождения волны разрежения в среде: $T_1 = 14.8$ кК, $P_1 = 13.5$ ГПа, $\rho_1 = 2.027$ г/см³.

На рисунке 3 показана фазовая диаграмма Al. На ней приведена бинодаль, 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 ρ . 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:

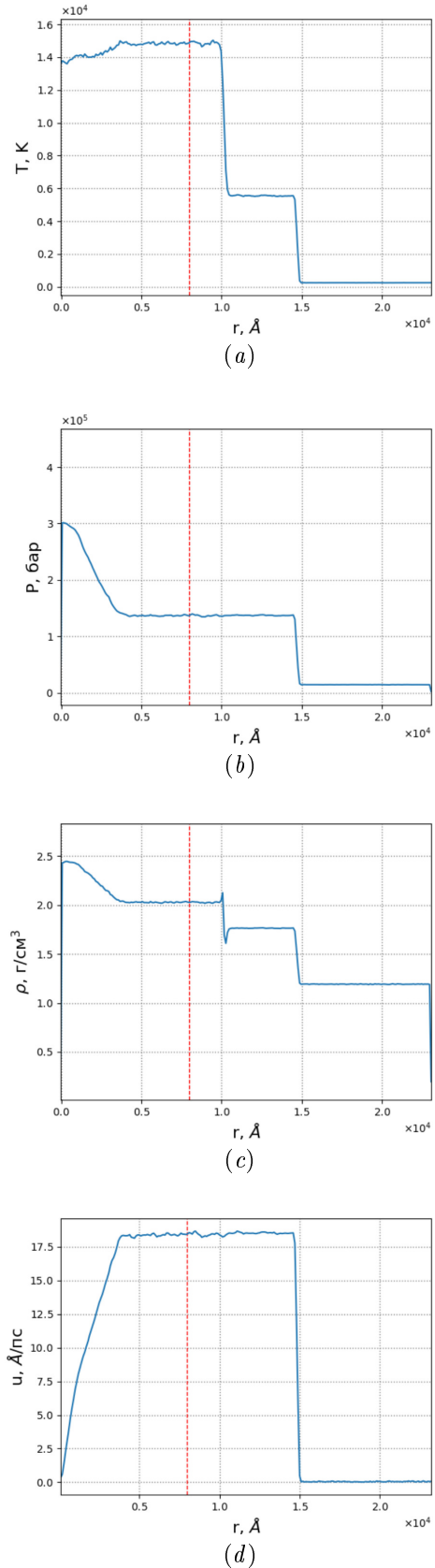


Рисунок 2. Распределение (a) температуры T , (b) давления P , (c) плотности ρ и (d) скорости потока вещества u в расчетной ячейке относительно ее длины по оси Oz . r — величина координаты z в Å. Красной пунктирной линией обозначено начальное положение поверхности разрыва $r_{st=0} = 7987$ Å. Изначально 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.

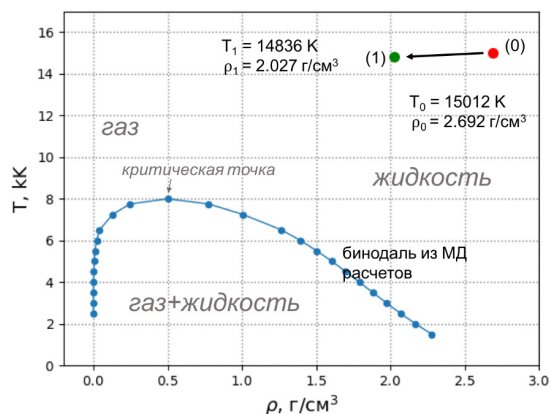


Рисунок 3. Фазовая диаграмма Al в координатах T – ρ . Синими символами показана бинодаль, полученная в ходе МД-моделирования в работе [10]. Красным символом и знаком «(0)» обозначено состояние системы до прохождения в ней волны разрежения. При этом параметры системы: $T_0 = 15$ кК, $\rho_0 = 2.692$ г/см³. 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/см³.

- (a) $T_{Al,t=0} = 1.48$ кК, $P_{Al,t=0} \approx 0.3$ ГПа, $\rho_{Al,t=0} = 2.286$ г/см³,
- (b) $T_{Al,t=0} = 6.0$ кК, $P_{Al,t=0} \approx 0.42$ ГПа, $\rho_{Al,t=0} = 1.500$ г/см³.

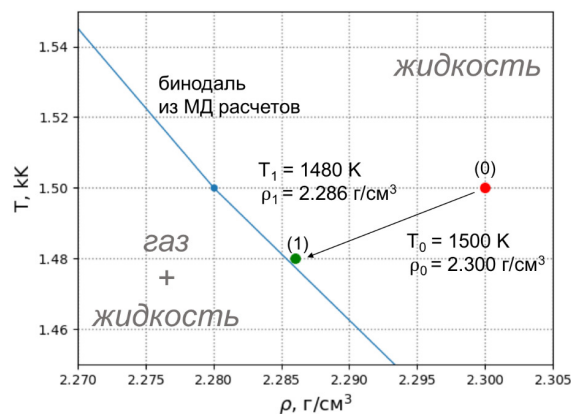
При этом в обоих случаях начальные условия для преграды составляли $T_{Ar,t=0} = 300$ К, $P_{Ar,t=0} = 20$ бар, $\rho_{Ar,t=0} = 0.032$ г/см³.

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.

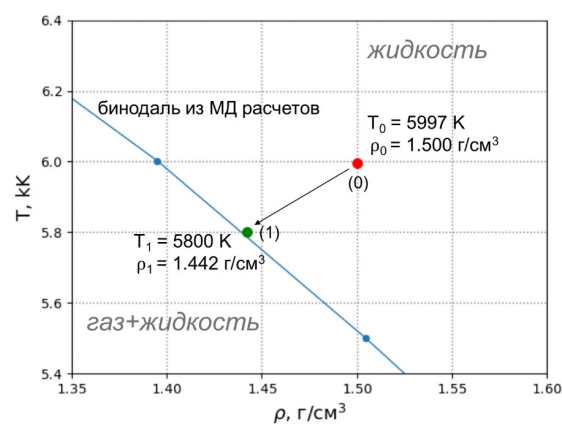
Из рисунка 4 видно, что при таком начальном состоянии исследуемого металла его конечное состояние находится практически на бинодали, однако изменение агрегатного состояния вещества отсутствует и система остается в жидкой фазе.

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-



(a)



(b)

Рисунок 4. Фазовые диаграммы Al в координатах T – ρ . 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/см³ и (b) $T_0 = 6.0$ кК, $\rho_0 = 1.500$ г/см³, 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/см³ и (b) $T_1 = 5.800$ кК, $\rho_1 = 1.442$ г/см³, 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

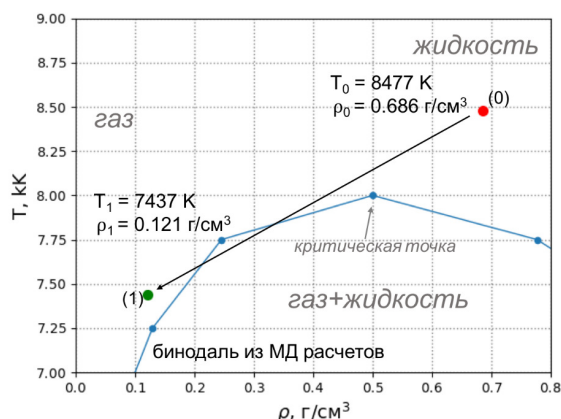


Рисунок 5. Фазовая диаграмма Al в координатах T – ρ . Синими символами показана бинодаль [10]. Красным символом и знаком «(0)» обозначено состояние системы до прохождения в ней волны разрежения. При этом параметры системы: $T_0 = 8.477$ кК, $\rho_0 = 0.686$ г/см³. Зеленым символом и знаком «(1)» обозначено состояние системы после прохождения в ней волны разрежения. При этом параметры системы: $T_1 = 7.44$ кК, $\rho_1 = 0.121$ г/см³.

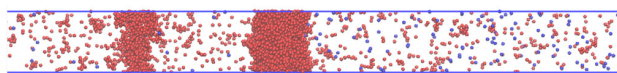


Рисунок 6. Область моделируемой системы после прохождения волны разрежения. Красным цветом обозначены атомы Al, синим — атомы Ag.

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