

## КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ОТКОЛА В ПРОСТЫХ ЖИДКОСТЯХ

А.Ю. Куксин, Г.Э. Норман, В.В. Писарев, В.В. Стегайлов, А.В. Янилкин

*Объединенный институт высоких температур Российской академии наук, Москва,  
125412, ул. Ижорская, 13/19*

*Московский физико-технический институт (государственный университет), Долгопрудный,  
141700, Институтский пер., д.9*

### Аннотация

Проведено молекулярно-динамическое (МД) моделирование процессов зарождения и роста полостей в растянутой жидкости. Исследована жидкость с межчастичным потенциалом Леннарда – Джонса. Моделировался процесс гомогенного зарождения полостей в ячейке постоянного объема, находящейся при фиксированной температуре. На основе усреднения времени жизни гомогенной фазы по ансамблю МД-траекторий была определена частота нуклеации в зависимости от давления и температуры. Сделано сопоставление полученной зависимости с классической теорией гомогенной нуклеации. Произведено моделирование начального этапа роста сферической полости, определена зависимость скорости роста от давления вдоль двух изотерм. Предложена кинетическая модель разрушения жидкости при растяжении с постоянной скоростью. Она связывает объем пор в произвольный момент времени с кинетическими характеристиками зарождения и роста, определенными в МД-расчетах для единичных полостей. Рассчитанная на основе такой модели (по данным МД-моделирования) откольная прочность слабо зависит от скорости растяжения. Результаты расчетов хорошо соответствуют экспериментальным данным для гексана.

### KINETIC MODEL OF SPALL IN SIMPLE LIQUIDS

Molecular dynamics (MD) simulations of nucleation and growth of voids in stretched liquid was performed. The liquid with the Lennard – Jones potential was studied. Rate of homogeneous nucleation as a function of pressure and temperature was calculated by averaging lifetimes of homogeneous phase over an ensemble of MD runs. The dependence of nucleation rate on pressure and temperature found from MD simulations is compared to the predictions of the classical theory of homogeneous nucleation. Simulation of the initial period of the spherical void growth was performed, and pressure dependence of growth rate was calculated for two temperatures. A kinetic model of fracture of liquid under tensile loading is suggested. It relates the total volume of cavities at a given time to the kinetic characteristics of the nucleation and growth which were found in MD simulations for single voids. The results of the calculations using the model and MD simulations are in good agreement with the experimental data on hexane and reveal weak dependence of the spall strength on the strain rate.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Жидкая фаза часто возникает в твердом теле в результате интенсивного импульсного энерговыклада, как, например, в результате лазерной абляции или экспериментов с ударными волнами. При этом возникает потребность изучить прочность жидкости при растяжении и предложить методы ее предсказания в достаточно широком диапазоне времен (длительности импульса растяжения от нескольких пикосекунд до микросекунд).

В данной работе рассмотрено разрушение жидкости под действием импульсного растяжения на примере ударно-волновых экспериментов. При отражении ударно-волнового импульса сжатия от свободной поверхности жидкости в ней создаются растягивающие напряжения, вызывающие появление полостей и возможный откол. Прочность жидкости определяется как гетерогенными процессами, протекающими на границе фаз (например, на примесях в жидкости или на имеющихся пузырьках растворенных газов), так и гомогенным зарождением и ростом пор в объеме жидкости. Поскольку скорость разрушения за счет гетерогенных процессов определяется начальной концентрацией примесей, а скорость появления гомогенных зародышей резко растет с увеличением степени растяжения, то при высоких скоростях растяжения увеличение пористости происходит в основном за счет гомогенных процессов.

Рассмотрен механизм разрушения, состоящий из гомогенной нуклеации жидкости с последующим ростом полостей. Молекулярно-динамические (МД) расчеты позволяют проследить процесс разрушения на микроуровне, определить кинетические параметры зарождения и роста пор. Полученные кинетические зависимости используются в модели типа «нуклеация и рост полостей» (NAG) для определения откольной прочности жидкости.

## 2. МОДЕЛЬ РАСЧЕТОВ

В данной работе проводились молекулярно-динамические расчеты с межчастичным потенциалом взаимодействия Леннарда – Джонса:

$$U(r) = \begin{cases} 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], & r < r_{cut}; \\ 0, & r \geq r_{cut} \end{cases}$$

Радиус обрезки потенциала  $r_{cut}$  брался равным  $4.0\sigma$ . Этот потенциал был выбран, поскольку он хорошо описывает свойства простых жидкостей. Параметры  $\varepsilon$  и  $\sigma$  могут быть подобраны так, чтобы описывать реальные вещества. Для устранения поверхностных эффектов использовались периодические граничные условия. В дальнейшем термодинамические параметры будут указываться в безразмерных единицах:  $T^* = kT/\varepsilon$ ,  $P^* = P\sigma^3/\varepsilon$ ,  $\rho^* = \rho\sigma^3/m$ . Время будет указываться в единицах  $\tau = (m\sigma^2/\varepsilon)^{1/2}$ .

### 3. ЧАСТОТА ГОМОГЕННОЙ НУКЛЕАЦИИ

Нуклеация – это начальная стадия фазового перехода. При гомогенной нуклеации в объеме однофазной системы происходит появление зародышей новой фазы. Скорость спонтанного фазового перехода характеризуется средним числом критических зародышей, образующихся в единице объема вещества в единицу времени – частотой нуклеации. Она определяется формулой  $J = \frac{1}{\langle \tau \rangle V}$ , где  $\langle \tau \rangle$  – среднее время жизни

однородной фазы (время до появления за критического зародыша),  $V$  – объем системы.

В молекулярно-динамических расчетах растянутая жидкость получалась путем плавления простой кубической решетки, нестабильной для потенциала Леннарда-Джонса, и затем выводилась на равновесие при заданной температуре. Плотность выбиралась так, чтобы давление в системе было отрицательным. Получившееся состояние являлось исходным для последующего расчета. При запуске расчета из этого состояния в жидкости через некоторое время самопроизвольно появлялась полость. Среднее время жизни однородной фазы находилось путем усреднения времен жизни по многим МД-траекториям, соответствующим одному макросостоянию [1]. В данном случае под макросостоянием понималась комбинация температуры  $T^*$  и давления  $P^*$  в системе. Время жизни метастабильной фазы в отдельном расчете определялось по скачку давления, который сопровождает появление пузырька. Предположим, что появление зародыша в системе происходит случайным образом, а среднее время жизни гомогенной фазы в расчетной ячейке не зависит от момента, в который начинается наблюдение. Тогда распределение траекторий по временам жизни подчиняется закону экспоненциального распада [2] (рис. 1).

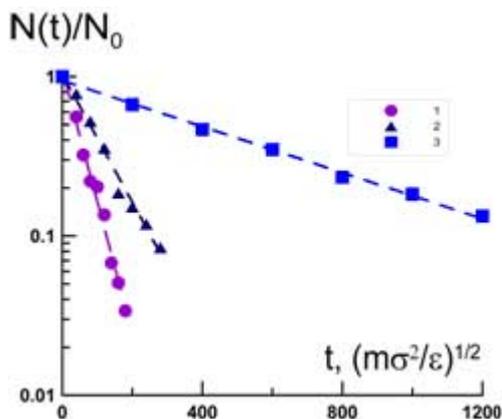


Рис. 1. Распределение траекторий по временам жизни при  $T^* = 0.71$ . 1 –  $\rho^* = 0.727$ ,  $\langle \tau \rangle = 57$ ; 2 –  $\rho^* = 0.730$ ,  $\langle \tau \rangle = 110$ ; 3 –  $\rho^* = 0.740$ ,  $\langle \tau \rangle = 600$

Поскольку система уравнений движения множества частиц является неустойчивой, то МД-траектории, стартующие из одного и того же начального состояния с разными шагами интегрирования, экспоненциально расходятся со временем [3]. Поэтому для создания ансамбля независимых МД-траекторий, равновесные участки которых соответствуют одному макросостоянию, использовалось интегрирование с разными шагами из одной начальной конфигурации [1].

Были определены зависимости  $J(P)$  на трех изотермах:  $T^* = 0.52$ ,  $T^* = 0.71$  и  $T^* = 0.75$ . При этом использовалось число частиц в расчетной ячейке от 8000 (в области высокой скорости нуклеации) до 216000 (в области низкой скорости нуклеации). Зависимость частоты нуклеации от давления на изотерме линейна в координатах  $\ln J - 1/P^2$ , как и в классической теории гомогенной нуклеации [4]:

$$J = J_0 \exp\left(-\frac{W}{kT}\right), \quad W = \frac{16\pi\gamma^3}{3(P-P')^2} \quad (1)$$

где  $W$  – работа образования критического зародыша,  $\gamma$  – поверхностное натяжение на границе критического зародыша,  $P$  – давление внутри жидкости,  $P'$  – давление пара внутри пузырька.

При сравнении (1) с результатами МД-расчетов полагалось, что давление в жидкой фазе равно среднему давлению на равновесном участке траектории, а давлением газа в пузырьке пренебрегалось.

Параметры  $J_0$  и  $\gamma$ , определенные из зависимости  $J(P)$ , для исследованных температур составляют:

$$T^* = 0.52: \quad J_0 = 5.4 \times 10^4 \sigma^{-3} \tau^{-1}, \quad \gamma = 1.16 \varepsilon / \sigma^2$$

$$T^* = 0.71: \quad J_0 = 2.9 \times 10^5 \sigma^{-3} \tau^{-1}, \quad \gamma = 0.87 \varepsilon / \sigma^2$$

$$T^* = 0.75: \quad J_0 = 3.6 \times 10^5 \sigma^{-3} \tau^{-1}, \quad \gamma = 0.80 \varepsilon / \sigma^2.$$

По формуле Деринга-Фольмера [4] предэкспоненциальный множитель  $J_0$  в (1) равен

$$J_0 = N_1 \sqrt{\frac{2\gamma}{\pi m}}, \quad (2)$$

где  $N_1$  – число частиц в единице объема,  $m$  – масса частицы.

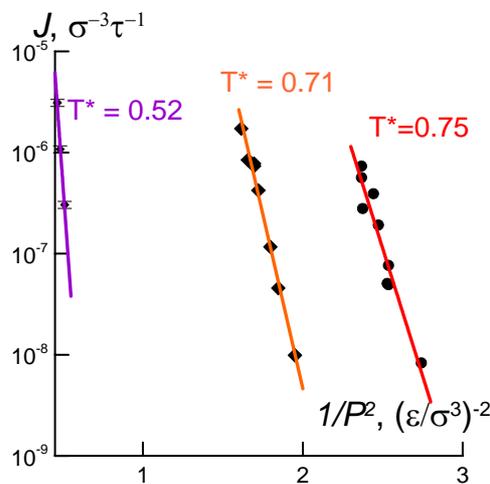


Рис. 2. Зависимость частоты нуклеации от давления

При подстановке в (2) величин, соответствующих параметрам МД-расчетов, получаем  $J_0 \sim 1$ , что на порядки меньше найденных значений  $J_0$ . Такое несоответствие может быть связано с тем, что подход Деринга-Фольмера был разработан для случая, когда давления положительны, а пузырек заполнен газом. Тогда рост пузырька происходит за счет испарения жидкости внутрь него. В расчетах реализовывался другой случай: большие отрицательные давления, практически пустой критический пузырек. По-видимому, с различием механизмов образования полости связано и несоответствие предэкспоненциальных множителей.

#### 4. СКОРОСТЬ РОСТА ПОЛОСТЕЙ

Для исследования скорости роста полости в жидкости использовался следующий метод. Вначале система выводилась при фиксированном объеме на заданную температуру, затем в ней вырезалась сферическая полость, и наблюдалась эволюция полости во времени. Для определения объема полости вся расчетная ячейка покрывалась равномерной сеткой клеток. Каждая частица представлялась кубиком со стороной, меньшей ребра клетки. Клетка считалась пустой, если она не пересекалась ни с одной частицей. Объем полости считался равным суммарному объему пустых клеток. Радиус полости вычислялся по формуле

$$R(t) = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} V_c(t)}$$

Для исследования кинетики роста рассматривался только начальный участок траектории, пока возмущение от полости не пересекло периодические граничные условия. В этом случае полость расширяется так же, как и в неограниченной среде. Затем давление в системе начинает выравниваться, и условия расчета уже не соответствуют расширению в бесконечной среде.

Вырезая полости различного размера, можно оценить критический радиус полости, а из него по формуле Лапласа

$$R_{cr} = \frac{2\gamma}{P} \quad (3)$$

оценивается поверхностное натяжение  $\gamma$ . Сделанная таким образом оценка поверхностного натяжения дает

$$\gamma(T^*=0.5) \approx 1.18 \epsilon/\sigma^2, \quad \gamma(T^*=0.71) \approx 0.86 \epsilon/\sigma^2.$$

Эти величины близки к значениям параметра  $\gamma$ , полученного из зависимости частоты нуклеации от давления.

Кинетика роста полостей приведена на рис.3. Полученная зависимость радиуса от времени выходит на линейный рост, с постоянной скоростью. Эта зависимость отличается от экспоненциальной, характерной для вязкостного роста [5]:

$$\frac{R}{R_0} = \exp\left(\frac{\sigma}{4\eta} t\right),$$

где  $R_0$  – начальный радиус полости,  $\sigma$  – напряжение в жидкости,  $\eta$  – вязкость жидкости.

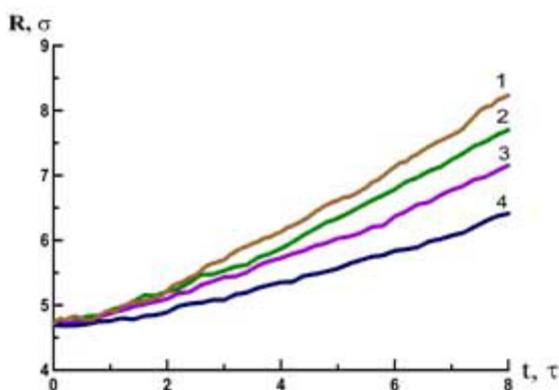


Рис. 3. Кинетика роста полостей при  $T^* = 0.52$ . 1 –  $P^* = -1.42$ , 2 –  $P^* = -1.32$ , 3 –  $P^* = -1.30$ , 4 –  $P^* = -1.09$

Возможно, на исследованных временах наблюдался только начальный участок экспоненциального роста, поэтому зависимость  $r(t)$  слабо отличалась от линейной.

Зависимость скорости роста полостей от давления при различных температурах приведена на рис. 4.

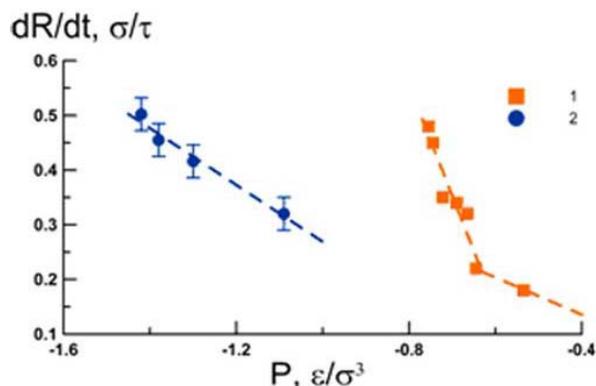


Рис. 4. Зависимость скорости роста полостей от давления. 1 –  $T^* = 0.71$ ; 2 –  $T^* = 0.52$ .

#### 5. МОДЕЛЬ РАЗРУШЕНИЯ

Полученные зависимости частоты нуклеации и скорости роста полостей от давления и температуры были использованы для определения прочности жидкости в режиме растяжения с постоянной скоростью  $\dot{\epsilon} = \dot{V}/V_0$  и при постоянной температуре. В качестве моделируемой жидкости был взят гексан. Параметры потенциала Леннарда–Джонса для него составляют [6]:  $\epsilon/k = 413$  К,  $\sigma = 5.909$  Å.

Температуре плавления гексана  $T_{m1} = 292$  К соответствует температура  $T^* = kT/\epsilon = 0.707$ .

Для описания разрушения применялась следующая модель. Объем полостей в произвольный момент времени равен

$$V_{cav}(t) = \int_0^t v_{cav}(t-\tau) \dot{n}(\tau) d\tau,$$

где  $v_{cav}(t-\tau)$  – объем одной полости, зародившейся в момент времени  $\tau$ , а  $\dot{n}(\tau)$  – частота появления полостей.

Входящие под знак интеграла величины следующим образом выражаются через частоту нуклеации  $J$  и скорость роста  $\mu$ :

$$v_{cav}(t) = \frac{4\pi}{3} \left[ R_{cr} + \int_0^t \mu(P(\zeta)) d\zeta \right]^3, \quad \dot{n}(t) = J(P(t)) V_0$$

Радиус критического зародыша  $R_{cr}$  при расчетах вычислялся по формуле (3). За момент откола  $t_{sp}$  принимаем тот момент времени, когда скорость увеличения объема полостей сравнивается со скоростью деформирования:  $\frac{1}{V_0} \frac{dV_{cav}}{dt}(t_{sp}) = \dot{\epsilon}$ . По заданной зависи-

мости  $P(t)$  находим значение давления в момент откола – откольную прочность. Температура полагалась постоянной. Зависимость  $P(\rho)$  бралась параболической. Коэффициенты подбирались так, чтобы наилучшим образом приблизить значения давления в точках, для которых проводился расчет частоты нуклеации.

На рис. 5 представлены результаты расчетов откольной прочности Леннард-Джонсовской жидкости при  $T^*=0.71$ , сделанных в двух разных предположениях:

- а) разрушение обусловлено нуклеацией критических зародышей, а их рост не дает существенного вклада в увеличение пористости (т.е. полагаюсь  $\mu=0$ );
- б) разрушение с учетом роста полостей.

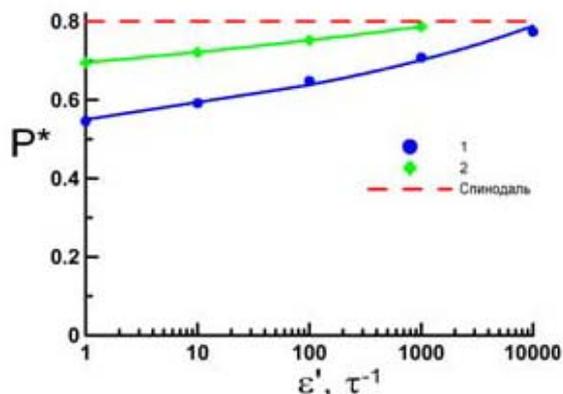


Рис. 5. Зависимость откольной прочности от скорости растяжения. 1 – в предположении об отсутствии роста полостей; 2 – с учетом роста полостей

Зависимость откольной прочности от скорости растяжения хорошо аппроксимируется формулой

$$P_s = \frac{A}{\sqrt{\ln B/\dot{\epsilon}}} \quad (\text{жирные линии на рисунке}).$$

Эта зависимость может быть получена из теории гомогенной нуклеации в предположении, что объем, приходящийся на один зародыш, не зависит от давления.

Сравнение результатов расчетов при учете вклада роста полостей в увеличение пористости с экспериментальными данными из [7] приведено на рис. 6. Выбранная модель хорошо описывает экспериментальные данные.

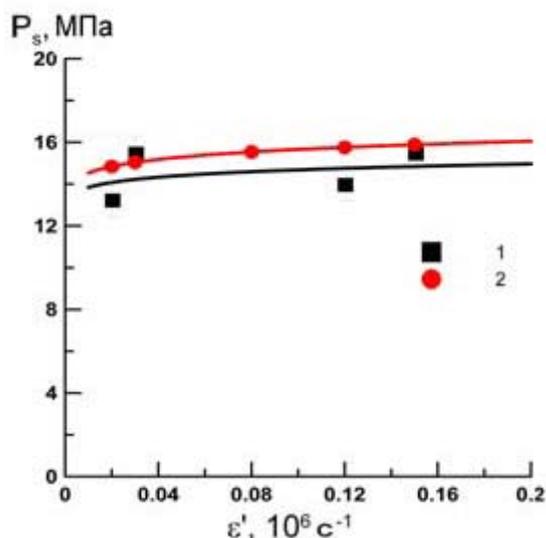


Рис. 6. Зависимость откольной прочности гексана от скорости растяжения. 1 – экспериментальные данные [7]; 2 – расчет для 292 К

## ВЫВОДЫ

Построена кинетическая модель разрушения растянутой жидкости. Параметры для этой модели могут быть получены путем атомистического моделирования процессов гомогенной нуклеации и роста полостей в растянутой жидкости. На основе этой модели была определена откольная прочность жидкости в режиме деформирования с постоянной скоростью. Рассчитанная откольная прочность слабо зависит от скорости растяжения, что соответствует экспериментальным данным. Показано, что существенный вклад в разрушение при скоростях деформирования, достижимых в ударно-волновых экспериментах, дает рост полостей, и им нельзя пренебрегать при оценках откольной прочности.

## СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

- МД – молекулярная динамика;
- $k$  — постоянная Больцмана,  $k = 1.38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К;
- $P$  — давление, Па;
- $P_s$  — откольная прочность, Па;
- $T$  — температура, К;
- $t$  — время, с
- $m$  — масса частицы, кг;
- $\rho$  — плотность, кг/м<sup>3</sup>;
- $J$  — частота нуклеации, м<sup>-3</sup>·с<sup>-1</sup>;
- $R$  — радиус полости, м;
- $V$  — объем, м<sup>3</sup>;
- $\mu$  — скорость роста полости, м/с.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Норман Г.Э., Стегайлов В.В. Гомогенная нуклеация в перегретом кристалле. Молекулярно-динамический расчет //ДАН. – 2002. – Т.386. – С.328.
2. Скрипов В.П., Коверда В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. М.: Наука, 1984.
3. Норман Г.Э., Стегайлов В.В. Стохастические свойства молекулярно-динамической Леннард-Джонсовской системы в равновесном и неравновесном состояниях //ЖЭТФ. – 2001. – Т.119. – В.5. – С.1011-1020.
4. Скрипов В.П. Метастабильная жидкость. – М.: Наука, 1972.
5. E. Dekel, S. Eliezer, Z. Henis, E. Moshe, and A. Ludmirsky. Spallation model for the high strain rate range // J. Appl. Phys. – 1998 V. 84 – No. 9
6. Справочник химика. Т. 1 /Под ред. Никольского Б.П. – М., Л.: Химия, 1966
7. Сосиков В.А. Экспериментальное исследование импульсного растяжения жидкостей при ударно-волновом воздействии. /Диссертация на соискание ученой степени к.ф.-м.н. Черноголовка, 2006.