

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЛАВЛЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ МЕТАЛЛА

А. В. Фёдоров, А. В. Шульгин

Институт теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СО РАН, 630090 Новосибирск
fedorov@itam.nsc.ru, shulgin@itam.nsc.ru

Предложена физико-математическая модель для описания плавления наноразмерных частиц алюминия и золота в рамках однофазной задачи Стефана с учетом экспериментально установленного факта снижения температуры плавления при уменьшении радиуса частиц. Определены зависимости времени плавления наночастиц алюминия и золота от радиуса и температуры окружающей среды. Установлено, что при одинаковых отношениях температуры окружающей среды к температуре плавления отношение времени плавления частиц алюминия к времени плавления частиц золота остается примерно постоянным и равным 4.

Ключевые слова: математическое моделирование, наночастицы, плавление, задача Стефана.

ВВЕДЕНИЕ

Проблема воспламенения и горения наноразмерных частиц реагирующих металлов представляет интерес для промышленности. Этому вопросу посвящен ряд публикаций. При физико-математическом описании данных явлений необходимо учитывать физическое состояние наночастицы перед воспламенением/горением. Поэтому требуется построение математической модели плавления и испарения сверхмелких частиц. При этом одним из важных параметров рассматриваемого нанообъекта является температура плавления.

Изменение температуры плавления металлов в зависимости от размера частиц, по видимому, один из первых эффектов, привлечших внимание многочисленных исследователей. Из работ [1–3] известно, что при уменьшении размеров наночастиц изменяются не только их механические свойства, но также и термодинамические характеристики. В частности, температура плавления становится ниже, чем у образцов обычного размера. При этой температуре кристаллическая структура твердой фазы исчезает и заменяется неупорядоченным состоянием жидкости. Сильное уменьшение температуры плавления с размером частиц металла может отражаться на их химической активности. С позиций термодинамики переход из твердого состояния в жидкое с увеличением температуры начинается с появления на поверхности наночастицы «бесконечно» тонкого жидкого слоя. При этом ядро частицы еще остается твердым. Подобное плавление

обусловлено поверхностным натяжением, отражающим взаимодействие жидкой и твердой фаз и изменяющим энергию системы. Возможен и гетерогенный механизм плавления, когда в твердом ядре возникают зародыши жидкой фазы, которые со временем разрастаются, так что возникает жидкая фаза в виде гомогенного образования.

В работе [1] исследовались термодинамические свойства алюминиевых наночастиц с использованием сверхчувствительного тонкопленочного дифференциального сканирующего калориметра. Авторы установили, как количественно падает температура плавления наночастиц алюминия при уменьшении их размера. При этом температура плавления частицы радиусом 4 нм уменьшается на 140 К по сравнению с температурой плавления образца алюминия обычных (микронных) размеров. На рис. 1 приведены экспериментальные данные [1], а также их аппроксимация по модели «жидкой оболочки» [2], основанной на положениях классической термодинамики. Согласно этой модели поверхность твердого кластера начинает плавиться при температуре ниже точки плавления массивного образца с формированием жидкой оболочки вокруг твердого ядра. Аналогичная зависимость для наночастиц золота получена в [3] путем измерения температуры плавления частиц с помощью сканирующего электронно-дифракционного устройства, она приведена на рис. 2. Отметим, что у наночастиц золота наблюдается одно из самых больших падений температуры плавления (бо-

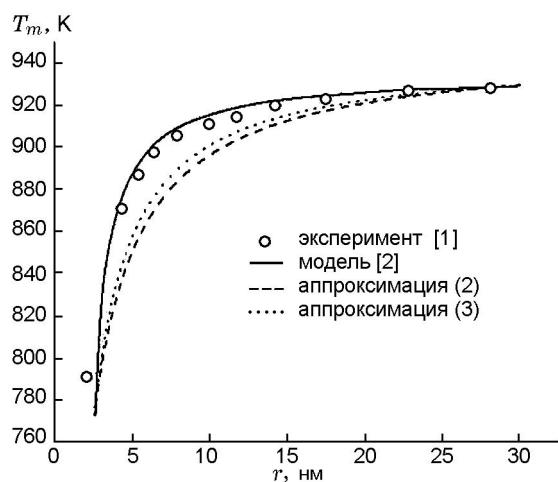


Рис. 1. Зависимость температуры плавления от радиуса алюминиевой наночастицы

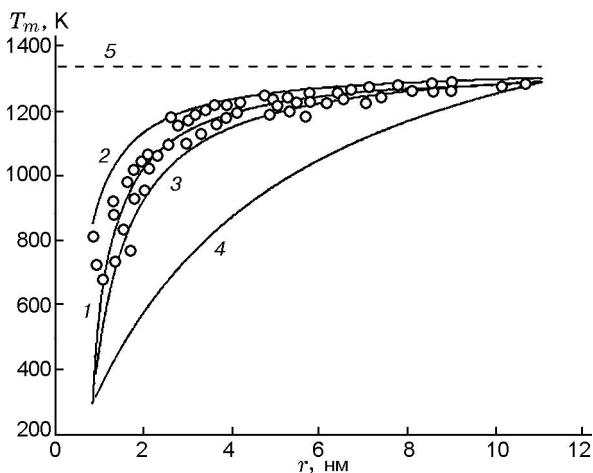


Рис. 2. Зависимость температуры плавления золота от диаметра частицы:

кружки — эксперимент [3], 1 — аппроксимация экспериментальных данных методом наименьших квадратов [3], 2 — аппроксимация по формуле (1) [4], 3 — аппроксимация по формуле (3), 4 — аппроксимация по формуле (2), 5 — температура плавления массивного образца

лее чем на 773 К).

АППРОКСИМАЦИЯ ЗАВИСИМОСТИ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ ОТ РАДИУСА

Остановимся кратко на вопросе аппроксимации экспериментальной зависимости температуры плавления наночастиц от радиуса $T_m(r)$. В работе [4] для ее описания приведена следующая формула, основанная на учете эф-

фекта Гиббса — Томпсона:

$$T_m(r) = T_m^* \left(1 - \frac{\omega}{r}\right), \quad (1)$$

$$\omega = \frac{2[\sigma_{sv} - \sigma_{lv}(\rho_s/\rho_l)^{2/3}]}{\rho_s L}.$$

Здесь T_m^* — температура плавления массивного образца, L — скрытая теплота плавления, ρ_s, ρ_l — плотности материала в твердой и жидкой фазах соответственно, σ_{sv} — межфазное напряжение между твердой и паровой фазами, σ_{lv} — межфазное напряжение между жидкой и паровой фазами. Вычисленная по формуле (1) аппроксимационная зависимость при значениях параметров, взятых из [4], приведена на рис. 2 (кривая 2). Как видно, она дает оценку сверху для экспериментальных данных.

Рассмотрим дополнительно аппроксимацию $T_m(r)$ по формуле

$$T(r) = \frac{abr}{1 + ar}, \quad a, b = \text{const}, \quad (2)$$

и по гиперболической зависимости

$$T(r) = a + \frac{b}{r}, \quad a, b = \text{const}. \quad (3)$$

Отметим, что аппроксимация (2) дает конечное значение температуры плавления при радиусе частицы, приближающемся к нулю, в то время как гиперболическая аппроксимация при некотором значении радиуса теряет физический смысл. Если обозначить через T_0 температуру плавления частицы наибольшего радиуса r_0 из исследуемого диапазона, а через T_1 — наименьшего радиуса r_1 , то для констант, входящих в (2) и (3), будем соответственно иметь простейшие выражения

$$a = \frac{r_1 T_0 - r_0 T_1}{r_0 r_1 (T_1 - T_0)}, \quad b = \frac{T_0 T_1 (r_1 - r_0)}{r_1 T_0 - r_0 T_1} \quad (4)$$

и

$$b = \frac{r_0 r_1}{r_0 - r_1} (T_1 - T_0), \quad (5)$$

$$a = T_0 - \frac{r_1}{r_0 - r_1} (T_1 - T_0).$$

Расчеты по аппроксимациям (2), (3) приведены на рис. 1, 2. Дополнительно отметим,

что аппроксимационная зависимость, приведенная в работе [4], удовлетворительно описывает экспериментальные данные по зависимости температуры плавления от радиуса частицы золота в диапазоне радиусов больше 5 нм, а для частиц меньшего размера дает большую погрешность. Например, для частицы радиусом 1 нм рассчитанная по этой формуле температура плавления на ≈ 550 К больше экспериментальной. Формула (2) дает оценку снизу при описании экспериментальных данных. Ее преимуществом является также уже отмеченный факт конечности температуры плавления при уменьшении радиуса частицы.

Наилучшее описание зависимости $T_m(r)$ получается при использовании формулы (3). Эта аппроксимационная формула получена без учета структурного вида ее зависимости от параметров состояния.

Отметим, что возможен и второй вариант использования гиперболической аппроксимационной зависимости (3). Так, с помощью известных величин a, b (4), (5) по известному напряжению σ_{sv} можно определить напряжения σ_{lv} , и наоборот.

В работе [5] приведены зависимости температуры плавления алюминиевых наночастиц от их радиуса, рассчитанные методом молекулярной динамики (ММД) с использованием

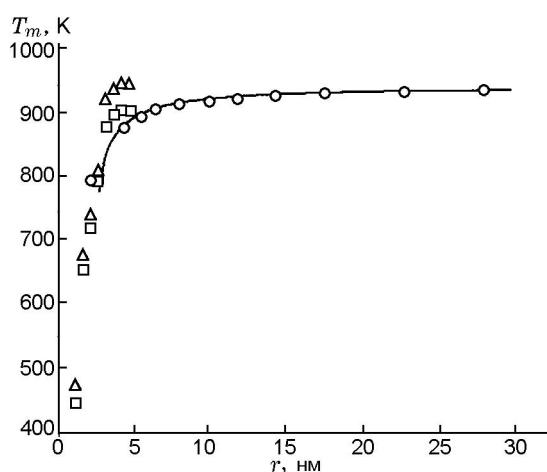


Рис. 3. Зависимость температуры плавления алюминия от радиуса частицы:

кружки — экспериментальные данные [1] в диапазоне $r = 2.5 \div 30$ нм; линия — модель жидкой оболочки [2]; треугольники — расчет [5] в диапазоне $r = 1 \div 4.5$ нм, склеивающий потенциал; квадраты — расчет [5], потенциалы погруженного атома и Стрейтза — Минтмайра

различных потенциалов (рис. 3). Как следует из рис. 3, экспериментальные [1] и численные [5] данные при радиусе $r > 3$ нм существенно различаются. Так, по численным результатам [5] температура плавления частицы радиусом 5 нм близка к температуре плавления массивного образца. Заметим, что рассчитанная в этой работе по ММД температура плавления массивного образца превышает реальную (экспериментально наблюдаемую) почти на 20 %. Отметим также работу [6], где показано, что соударение кластера никеля с числом атомов 4921, движущегося со скоростью более 1000 м/с, приводит к появлению поверхностного жидкого слоя на контактной границе.

Таким образом, можно констатировать, что имеющиеся в литературе данные о зависимости температуры плавления от радиуса наночастиц могут быть с той или иной степенью точности описаны с помощью гиперболического закона (3), в то время как расчеты [5] по методу ММД показывают существенное отличие от результатов экспериментов. Данные о динамике собственно процесса плавления немногочисленны [4]. Поэтому представляет интерес рассмотреть процесс плавления наночастиц на основе феноменологической модели, использующей подходящие аппроксимации экспериментальных данных по зависимости температуры плавления от радиуса наночастиц. Подобное исследование было проведено в [4] для наночастицы золота в рамках двухфазного подхода задачи Стефана с использованием гиперболического закона плавления в форме (1). Ниже мы остановимся на решении задачи для частиц алюминия и в качестве тестового примера рассмотрим также плавление частицы золота.

ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассмотрим наночастицу металла в высокотемпературном газе. Будем считать, что температурное поле в твердом ядре частицы равномерное, а в окружающей твердое ядро жидкой пленке определяется уравнением

$$\frac{\partial T_1}{\partial t} = \frac{C_1}{r^\nu} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^\nu \frac{\partial T_1}{\partial r} \right) \quad (6)$$

в области $\xi(t) \leq r \leq L$ с граничным условием

$$r = L : T_1 = T_c \quad (7)$$

и начальным условием

$$T_1(0) = T_{10}(r). \quad (8)$$

Здесь $\xi(t)$ — функция, определяющая радиус твердой части частицы в процессе ее плавления, при этом $\xi = 1$ в начальный момент времени; $C_1 = (\lambda_1 \rho_2 c_2) / (\lambda_2 \rho_1 c_1)$; ρ_i , λ_i , c_i — плотность, теплопроводность и теплоемкость i -й фазы, индекс $i = 1$ относится к жидкой (расплавленной) фазе, $i = 2$ — к твердой фазе; ν — показатель симметрии, равный 0, 1, 2 для декартовых, полярных и сферических координат соответственно; T_c — температура окружающей среды. Безразмерные величины определяются при помощи характерного времени $t_0 = \rho_2 c_2 r_p^2 / \lambda_2$, начального радиуса частицы r_{p0} , температуры газа и частицы T_0 при нормальных условиях.

Остановимся на некоторых пояснениях к условию Стефана на искомой границе плавления. Имеем термодинамическое соотношение

$$e_s + L = e_l,$$

где e_l — внутренняя энергия жидкой фазы, e_s — твердой фазы, которые могут быть представлены в виде

$$e_s = c_{vs}(T_s - T_0) + e_{s0}, \quad e_l = c_{vl}(T_l - T_0) + e_{l0},$$

где T_l — температура жидкой фазы, T_s — твердой фазы, нулем отмечены параметры образования новой фазы. Тогда теплота фазового перехода ($T_l = T_s = T_f$, T_f — температура на фронте)

$$L = e_l - e_s = c_{vl}(T_f - T_0) + e_{l0} - c_{vs}(T_f - T_0) - e_{s0} = L_0 + (c_{vl} - c_{vs})(T_f - T_0),$$

$$L_0 = e_{l0} - e_{s0}.$$

Если выбрать $T_0 = T_m^*$ в массиве, то получим скрытую теплоту плавления в виде

$$L = L_0 + (c_{vl} - c_{vs})(T_f - T_m^*).$$

Теперь можно сформулировать условие на фронте плавления, т. е. условие Стефана. Рассмотрим его в виде, знакомом по [7]:

$$\frac{\partial T_1}{\partial r} = \quad (9)$$

$$= -\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \frac{\partial \xi}{\partial t} \left[\left(\frac{c_1}{c_2} - 1 \right) (T_m(\xi) - T_m^*) + l_0 \right],$$

Физические константы

Материал	λ_i , (кг·м)/(с ³ ·К)	ρ_i , кг/м ³	c_i , Дж/(кг·К)
Al, расплав	93	2380	1177
Al, ядро	237	2550	880
Au, расплав	251	17310	159
Au, ядро	317	19300	130

где $l_0 = L_0 / (c_2 T_0)$, L_0 — постоянная часть скрытой теплоты плавления. Отметим, что условие (9) близко к аналогичному в [4].

Однофазная задача Стефана (6)–(9) решалась методом улавливания фазового фронта в узел сетки [8]. Физические константы системы «твердое ядро — расплав» приведены в таблице [1, 4, 9]. Постоянная часть скрытой теплоты плавления алюминия равна $L_0 = 4 \cdot 10^5$ Дж/кг, золота — $L_0 = 6 \cdot 10^4$ Дж/кг [9].

ОБСУЖДЕНИЕ ЧИСЛЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Тестовый расчет. Прежде всего, для проверки работоспособности предложенной физико-математической модели и расчетного кода нами был проведен тестовый расчет задачи плавления наночастицы золота в постановке (6)–(9) для сопоставления с данными работы [4], где задача решалась в рамках двухфазной задачи Стефана. Результаты расчета приведены

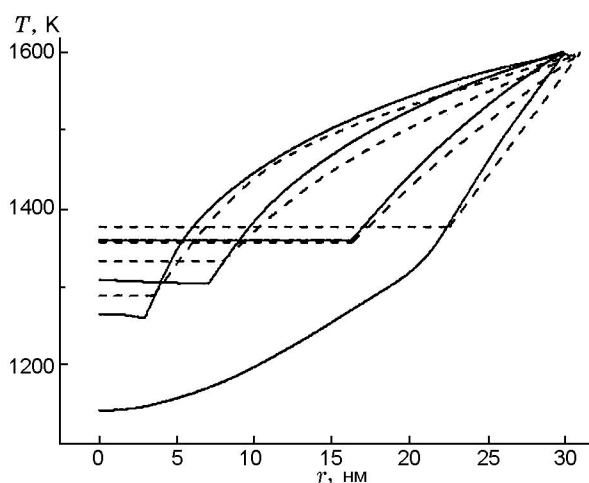


Рис. 4. Распределение температуры в системе «твердая фаза — расплав» для частицы золота, рассчитанное в работе [4] (сплошная линия) и по модели авторов (штриховая линия)

на рис. 4. Как видно, в рамках однофазной задачи Стефана распределение температуры фаз следующее: в твердой фазе температура постоянна и равна температуре плавления, а в жидкой меняется от температуры, равной температуре на внешней границе частицы, до температуры плавления на границе жидкой и твердой фаз. В соответствии с механизмом плавления наноразмерных объектов, по мере продвижения этой границы внутрь твердого ядра температура границы плавления понижается.

При сопоставлении двух подходов кривые распределения температур в обоих расчетах отождествлялись по значению местоположения фронта в моменты времени, приведенные в работе [4]. Видно, что совпадение результатов расчетов по обоим подходам вполне удовлетворительное. Некоторое различие обусловлено отличием в постановке задач и, возможно, методах численного решения. В расчете [4] на конечной стадии плавления наблюдается незначительная неравномерность распределения температуры в твердой фазе: перепад температур составляет всего 5 К. Это обстоятельство позволяет решать задачу плавления в рамках однофазной задачи Стефана, где распределение температуры в твердой фазе равномерное.

Динамика поля температур. Остановимся на описании динамики температуры в системе «жидкость + твердое ядро». Пусть начальный радиус частицы алюминия $r_{p0} = 100$ нм, конечный $r_{p,end} = 5$ нм, $T_c = 1200$ К. Динамика

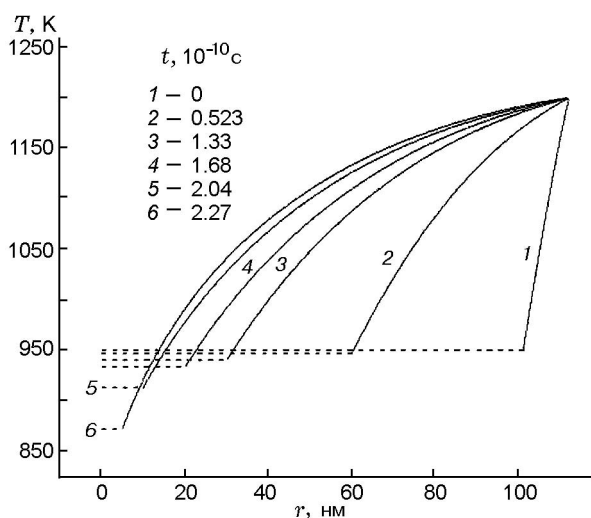


Рис. 5. Динамика температуры при плавлении частицы алюминия большого размера

температурного поля представлена на рис. 5. В нулевой момент времени распределение температуры линейное в жидкости и постоянное в ядре (кривая 1). С течением времени распределение в расплаве становится нелинейным, с выпуклостью вверх. При этом температура на контакте фаз, равная температуре плавления, понижается при уменьшении радиуса твердого компонента. Таким образом, рассчитанная температура плавления на контакте отражает экспериментальный факт ее зависимости от радиуса частицы.

Два временных этапа плавления. На этапе уменьшения размера твердого ядра от начального значения 100 нм до 30 нм плавление происходит при температуре ядра, равной начальному значению 950 К, соответствующему температуре плавления массивного образца алюминия. Этот этап можно считать первым в развитии процесса плавления. На втором этапе начинают играть роль размерные эффекты, а именно: при уменьшении размера твердой фазы температура плавления падает от 950 до ≈ 870 К для конечного размера твердой фазы 3 нм. Это значение согласуется с приведенной выше аппроксимацией (3) экспериментальных данных (см. рис. 5).

Время плавления алюминия. Исследуем зависимость времени плавления частицы от температуры окружающей среды и параметра системы, определяющего симметрию системы ν . Пусть начальный радиус частицы равен $r_0 = 30$ нм, конечный — $r_{end} = 5$ нм. Результа-

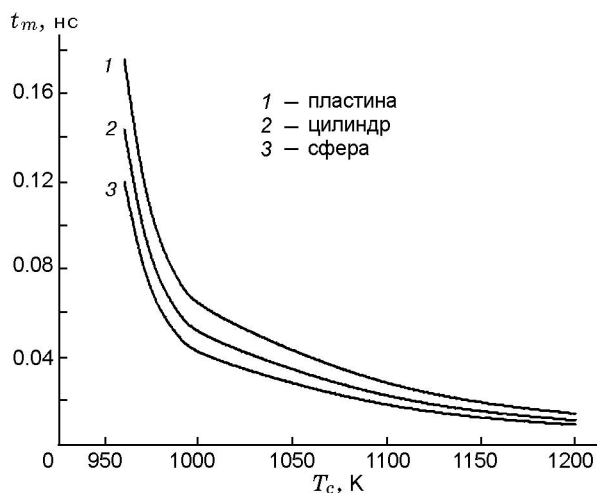


Рис. 6. Зависимость времени плавления t_m алюминиевой частицы от температуры окружающей среды T_c

ты расчета при условии (9) на фронте плавления для алюминиевой частицы приведены на рис. 6 ($960 \leq T_c \leq 1200$) К). Видно, во-первых, что время плавления увеличивается с уменьшением температуры окружающей среды, а во-вторых, при температуре окружающей среды, приближающейся к температуре плавления массивного образца, время плавления резко возрастает.

Иерархия времен плавления для пластины ($\nu = 0$), цилиндра ($\nu = 1$) и сферы ($\nu = 2$) подобна той, что получена при определении времен задержки воспламенения микронных частиц магния [7], а именно: при прочих фиксированных параметрах наименьшее время плавления наблюдается для сферического случая, наибольшее — при декартовых координатах.

В то же время различие времен плавления для различных геометрий существенно лишь при $T_c/T_m^* < 1.05$, в противном случае эти кривые близки между собой.

Время плавления золота и алюминия. Построим зависимость времени плавления от температуры окружающей среды для частицы золота. Начальный радиус $r_{p0} = 30$ нм, конечный — $r_{end} = 5$ нм. Поскольку температуры плавления алюминия и золота различны — 950 и 1337 К соответственно (для массивного образца), сравнение результатов расчета проведем в относительных величинах. При расчете времени плавления частиц алюминия отношение T_c/T_m^* принимало значения 1.75, 1.5, 1.26, 1.16, 1.05, 1.04, 1.03, 1.02, 1.01. Поэтому при расчете времени плавления частиц золота примем такие же отношения, т. е. размерные значения T_c будут 2340, 2005, 1685, 1550, 1400, 1390, 1380, 1365, 1350 К. Расчеты показали следующую закономерность в зависимости данного отношения от температуры окружающей среды: $t_m^{Al}/t_m^{Au} \approx 4$ при фиксированных отношениях T_c/T_m^* .

Далее была рассчитана скорость движения фронта плавления $u_\xi = d\xi/dt$ при $T_c/T_m^* = 1.26$, $r_{p0} = 30$ нм и $r_{end} = 5$ нм. На рис. 7 представлена зависимость относительной скорости продвижения фронта плавления $u_\xi/u_{\xi \max}$ от относительного времени t/t_m^{Au} , где $u_{\xi \max}$ — максимальная скорость движения фронта, t_m^{Au} — общее время плавления частицы золота. Видно, что скорость плавления максимальна в начальный момент времени, при этом начальная скорость плавления алюминиевой частицы примерно в два раза меньше, чем

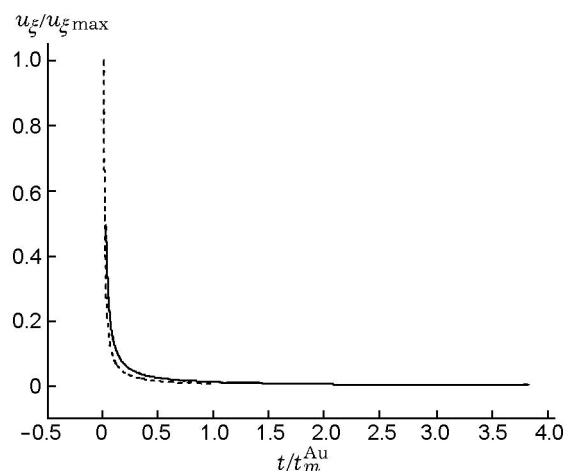


Рис. 7. Скорость плавления алюминиевой (сплошная линия) и золотой (штриховая линия) частиц

у частицы золота. Затем скорость плавления падает, и процесс идет практически с постоянной скоростью.

Влияние радиуса частицы на время плавления.

Рассмотрим влияние радиуса частицы на время плавления. Начальный радиус частицы меняется в диапазоне $r_0 = 5 \div 100$ нм, конечный равен $r_{end} = 2.5$ нм, температура окружающей среды $T_c = 1200$ К (алюминий) и $T_c = 1685$ К (золото). Зависимость времени плавления от начального радиуса частиц приведена на рис. 8. Как и следовало ожидать, вре-

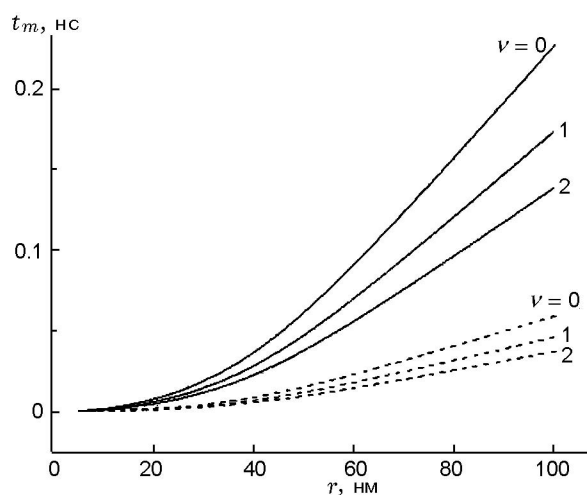


Рис. 8. Зависимость времени плавления от начального радиуса частиц алюминия (сплошные линии) и золота (штриховые линии)

мя плавления увеличивается с ростом радиуса частиц.

ВЫВОДЫ

Предложена физико-математическая модель процесса плавления наноразмерных частиц металла в рамках однофазной задачи Стефана с учетом экспериментально установленного факта снижения температуры плавления при уменьшении радиуса частиц.

Показано удовлетворительное соответствие динамики температурных полей при плавлении наночастиц золота, полученное при использовании однофазного и двухфазного подходов.

Определены зависимости времени плавления наночастиц алюминия и золота от радиуса и температуры окружающей среды. Установлено, что при одинаковых отношениях T_c/T_m^* отношение времени плавления частиц алюминия к времени плавления частиц золота остается примерно постоянным и равным 4.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Lai S. L., Carlsson J. R. A., Allen L. H.** Melting point depression of Al clusters generated during the early stages of film growth: Nanocalorimetry measurements // *Appl. Phys. Lett.* — 1998. — V. 72, N 9. — P. 1098–1100.
2. **Hanszen K.-J.** Theoretische Untersuchungen über den Schmelzpunkt kleiner Kügelchen // *Z. Phys.* — 1960. — Bd. 157. — S. 523–553.
3. **Buffat Ph., Borel J.-P.** Size effect on melting temperature of gold particles // *Phys. Rev. A.* — 1976. — V. 13, N 8. — P. 2287–2298.
4. **Wu B., Tillman P., McCue S. W., Hill J. M.** Nanoparticle melting as a stefan moving boundary problem // *J. Nanosci. and Nanotechnol.* — 2009. — V. 9. — P. 885–888.
5. **Puri P., Yang V.** Effect of particle size on melting of aluminum at nano scales // *J. Phys. Chem. C.* — 2007. — V. 111. — P. 11776–11783.
6. **Болеста А. В., Головнев И. Ф., Фомин В. М.** Плавление на контакте при соударении кластера никеля с жесткой стенкой // *Физ. мезомеханика.* — 2001. — Т. 4, № 1. — С. 5–10.
7. **Федоров А. В., Шульгин А. В.** Моделирование горения частицы магния (задача Стефана) // *Физика горения и взрыва.* — 2009. — Т. 45, № 6. — С. 20–25.
8. **Васильев В. И., Максимов А. М., Петров Е. Е., Цыпкин Г. Г.** Теплоперенос в промерзающих и протаивающих грунтах. — М.: Наука, 1996.
9. **Физические величины: справочник / А. П. Бабичев, Н. А. Бабушкина, А. М. Братковский и др.** — М.: Энергоатомиздат, 1991.

Поступила в редакцию 17/IV 2010 г.