

УДК 662.612.32:539.23

ОПИСАНИЕ ПЛАВЛЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ОБРАЗЦОВ АЛЮМИНИЯ

А. В. Фёдоров, А. В. Шульгин, С. А. Лаврук

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

Предложена новая физико-математическая модель описания плавления наноразмерных образцов алюминия, в которой учитываются установленные методом молекулярной динамики зависимости теплофизических переменных от температуры и размера частиц. Исследование проведено для образцов сферической, цилиндрической и плоской симметрии. Найдены зависимости времени плавления наночастиц алюминия от радиуса и температуры окружающей среды. Впервые определены двухфронтные режимы плавления, являющиеся следствием масштабного фактора в зависимости температуры плавления от размера частицы.

Ключевые слова: математическое моделирование, наночастицы, плавление.

DOI 10.15372/FGV20160409

ВВЕДЕНИЕ

Определение тепловой истории наночастиц реагирующих металлов представляет интерес для ряда производств. Так, при создании современных типов топлива на основе наночастиц алюминия, магния, бора и других металлов важное значение приобретают вопросы химического превращения подобных композиционных смесей. Этой проблеме посвящено огромное число публикаций, как экспериментальных, так и теоретических (см., например, монографию [1] и библиографию в ней). При этом становится важным и вопрос определения параметров различной природы, некоторых характерных точек в пространстве состояний, входящих в феноменологические модели поведения наночастиц в условиях теплового нагружения. Например, представляют интерес точки и поверхности фазового перехода в зависимости от размера наночастиц. В многочисленных экспериментальных и теоретических исследованиях показано, что при уменьшении радиуса частиц снижается температура плавления и увеличивается теплоемкость, уменьшается коэффициент теплопроводности. Отметим, что при стремлении размера частиц к некоторому значению, характерному для рас-

сматриваемого материала, эти свойства количественно определяются значениями, присущими им в объемной фазе (объемная фаза — состояние материала, в котором параметры определены для макроскопических частиц, т. е. их характерный размер измеряется, например, в микрометрах). Это связано с существенным увеличением относительного количества слабо ограниченных атомов на поверхности по сравнению с теми, что присутствуют в объеме наночастицы.

Отметим, что уменьшение температуры плавления с размером частиц металла может отражаться на их химической активности. В работах [2–5] мы проводили молекулярно-динамическое и феноменологическое описание процесса плавления наночастиц алюминия. При этом пользовались утверждением, что с позиций термодинамики переход из твердого в жидкое состояние с ростом температуры начинается с появления на поверхности наночастицы весьма тонкого жидкого слоя. Ядро частицы в этих условиях считается твердым. Возможен также и гетерогенный механизм плавления, когда в твердом ядре возникают зародыши жидкой фазы, которые со временем разрастаются так, что образуется гомогенная жидкая фаза. Однако наличие масштабного эффекта, т. е. зависимость параметров нанодисперсных систем от их размера, как показано в [5] для плоской геометрии образца, может приводить и приводит при некоторых условиях к двухфронтным режимам плавления.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 15-08-01947-а), Министерства образования и науки РФ (соглашение № 14.577.21.0157 от 28.11.2014), Российского научного фонда (проект № 16-19-00010).

© Фёдоров А. В., Шульгин А. В., Лаврук С. А., 2016.

Эти режимы характеризуются тем, что при нагреве частицы с ее поверхности внутрь нее распространяется первый фронт плавления. Второй фронт плавления движется навстречу первому — от центра симметрии к поверхности частицы. Его образование обусловлено тем, что по мере прогрева частицы температура в некоторой точке достигает температуры плавления. Ее значение в данной точке невелико и определяется кривой плавления (зависимостью температуры плавления от размера частицы), что и приводит к наблюдаемому оригинальному явлению, механизм которого можно назвать механизмом «слоеного пирога». Ниже представлены результаты численного моделирования задачи о плавлении [5] в цилиндрической и сферической постановках.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ О ПЛАВЛЕНИИ СФЕРИЧЕСКОГО И ЦИЛИНДРИЧЕСКОГО ОБРАЗЦОВ

Поместим нанообъект Al в высокотемпературное поле газа. Будем считать, что температурное поле в твердом ядре частицы определяется уравнением сохранения энергии

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r^\nu} \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda r^\nu \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad (1)$$

в области $0 \leq r \leq r_{p0}$ с граничным условием

$$r = r_{p0}, \quad T = T_c \quad (2)$$

и начальным условием

$$T(0, r) = T_0, \quad 0 \leq r < r_{p0}. \quad (3)$$

В центре частицы ставим условие симметрии. Здесь ρ , λ , c , r_{p0} — плотность, теплопроводность, теплоемкость и начальный радиус нанообъекта, ν — показатель симметрии, $\nu = 0, 1, 2$ для декартовых, полярных и сферических координат соответственно, T_c — температура теплового воздействия. Теплофизические параметры системы твердое ядро — расплав приведены в [5]. Безразмерные величины определяются при помощи характерного времени $t_0 = \rho c r_{p0}^2 / \lambda$, начального радиуса частицы r_{p0} , температуры частицы T_0 при нормальных условиях [2–4], начальной скорости фронта плавления $u_0 = r_{p0} / t_0$.

Поставленная начально-краевая задача (1)–(3) решалась методом прямых [6].

ОБСУЖДЕНИЕ ЧИСЛЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Тестовые расчеты проведены нами в [5]. Поэтому ниже опишем полученные результаты для образцов со сферической и цилиндрической симметрией.

Динамика поля температуры

Рассмотрим плавление сферического и цилиндрического образцов алюминия диаметром 6 нм при различных температурах. Пусть $T_c = 1100$ К. На рис. 1 приведены термограммы процесса в виде зависимостей температуры от пространственной переменной в различные (безразмерные) моменты времени. Прежде всего, можно отметить, что вблизи внешней границы частицы имеют линейное распределение температуры по пространству, а во второй под-

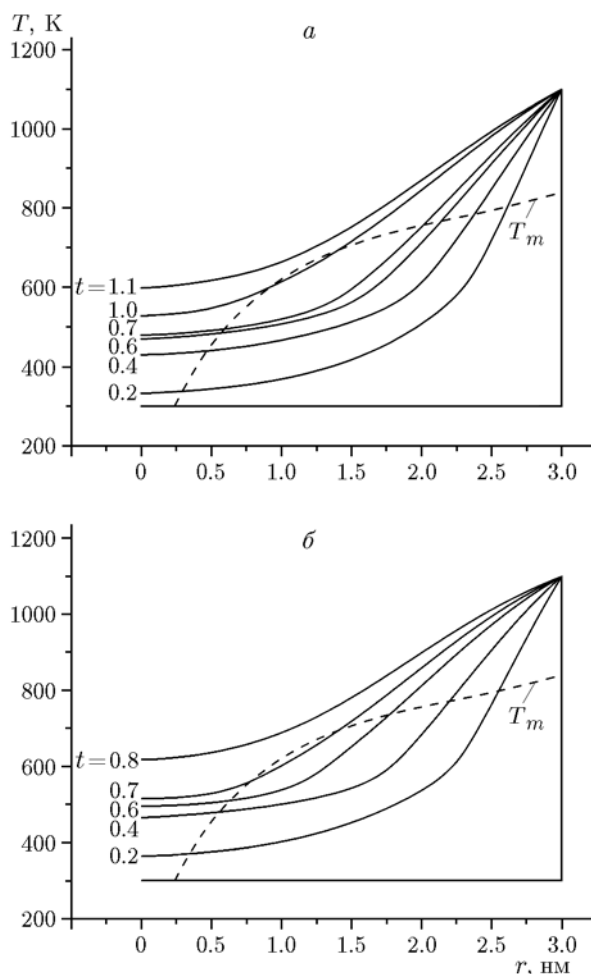


Рис. 1. Плавление цилиндрической (а) и сферической (б) частиц при температуре 1100 К

области образца распределение уже нелинейное, поскольку необходимо удовлетворить граничному условию в центре частицы. На рис. 1 приведена также кривая плавления $T_m(r)$. Видно, что она пересекается с термограммами в двух точках. Первая из них расположена вблизи оси симметрии и обусловлена тем, что при малом размере частиц температура их плавления меньше, чем у частиц большого размера. Будем определять границу фронта фазового перехода как точку, в которой термограммы пересекаются с кривой плавления. Вторая точка находится вблизи внешней поверхности частицы и определяет второй фронт плавления, аналогично тому, как это делалось для одномерного случая с плоской симметрией [5]. Таким образом, и в данных случаях симметрии в образце навстречу друг другу распространяются два фронта плавления, которые затем сливаются. После этого происходит нагрев уже жидкой капли, вплоть до температуры, равной температуре теплового воздействия на частицу, $T = T_c$. Безразмерные времена плавления сферического и цилиндрического образцов равны 0.72 и 1 соответственно.

Отметим, что скорость нагрева в сферическом образце выше, чем в образцах другой симметрии (рис. 2, врезка). Это видно по тому, что на рис. 2 термограмма сферической частицы является верхней границей для термограммы

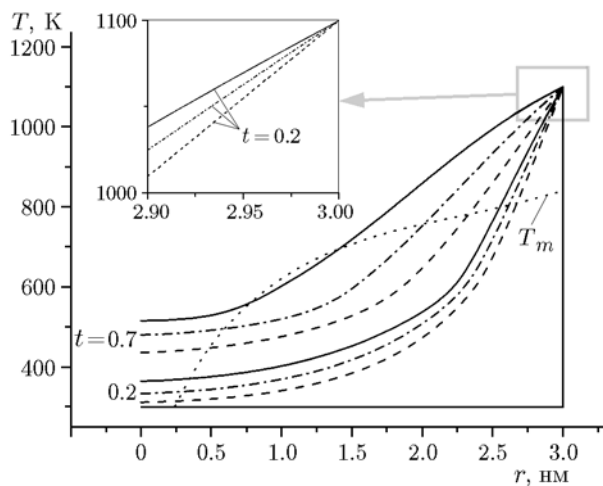


Рис. 2. Термограммы плавления частиц алюминия:

сплошная линия — пластина, штрихпунктирная — цилиндр, штриховая — сфера; диаметр частицы 6 нм, $T_c = 1100$ К; на врезке — термограммы в окрестности правой границы частицы

образца цилиндрической симметрии, которая, в свою очередь, расположена выше термограммы пластины в моменты времени $t = 0.2$ и 0.7 . При этом к моменту времени $t = 0.7$ сферическая частица уже полностью расплавлена и термограмма соответствует ее жидкому состоянию. Очевидно, что это обусловлено большим потоком тепла в случаях сферической и цилиндрической, цилиндрической и плоской симметрии соответственно. Различие температур в центре частиц разной симметрии может достигать 100 К. Аналогичная ситуация наблюдается и при воздействии других температур окружающей среды.

О двух границах фазового перехода

Рассмотрим поведение траекторий границ фазового перехода. Верхние пять кривых на рис. 3 соответствуют первой границе фазового перехода, идущей с внешней границы образцов, при различных температурах воздействия. Можно отметить, что при низкой температуре ($T_c = 840$ К) граница перехода жидкость — твердое вещество некоторое время движется с невысокой постоянной скоростью. Имеет место своеобразный инкубационный период t_{ind} , когда плавление происходит в весьма узкой области частицы. Его длительность примерно равна 3. По прошествии этого времени скорость резко увеличивается, и за оставшийся короткий промежуток времени, занимающий чуть более 10 % от длительности периода индукции, первая точка фазового перехода достигает вторую, идущую изнутри частицы. Подобное поведение обусловлено близостью температуры воздействия к температуре плавления образца. Следует отметить также, что вторая граница, идущая из центра образца, при всех температурах воздействия характеризуется примерно одинаковой скоростью на первом этапе плавления. На следующем по времени этапе плавления происходит гладкий переход к точке слияния обеих границ фазового перехода. Из рисунка видно, что до некоторых моментов времени фронт распространяется по одинаковому сценарию. Траектории фронта фазового перехода до этого момента сливаются, и только затем кривые начинают различаться. Причем прогрев частицы снаружи более интенсивен.

Этот же вывод можно сделать из рассмотрения траекторий фронта фазового перехода частиц, движущихся от центра частицы и со

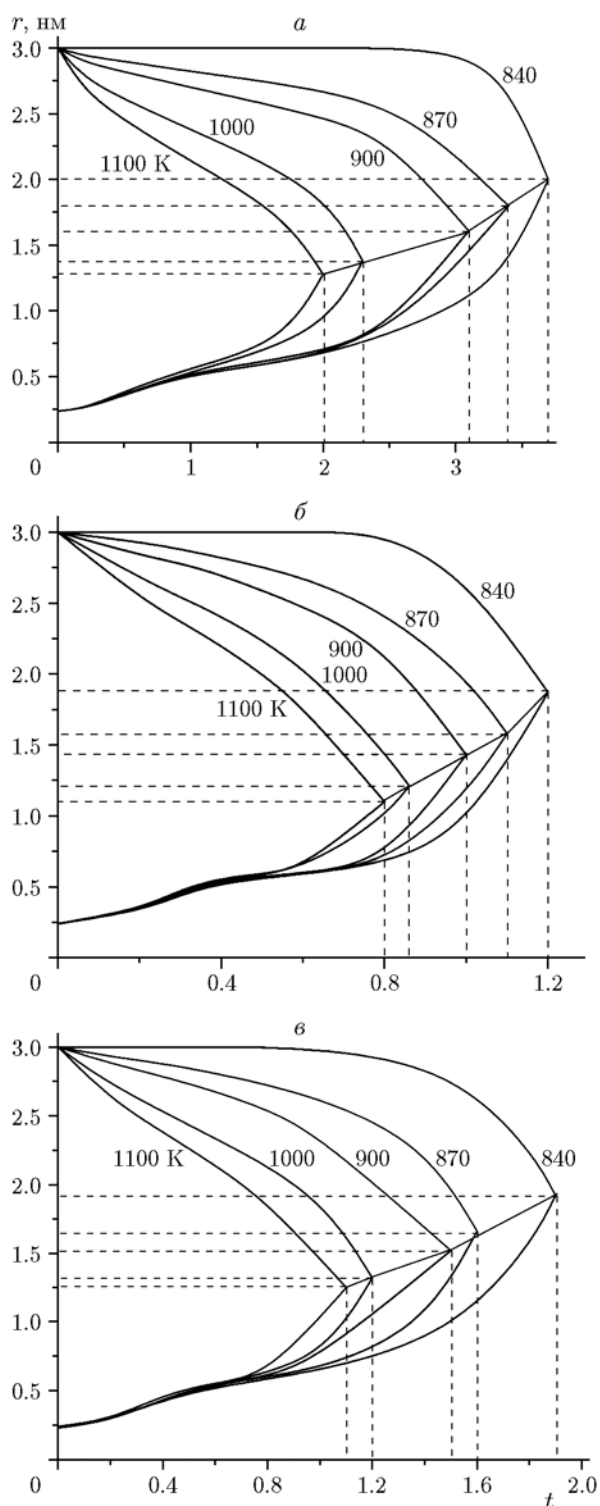


Рис. 3. Линии фазового перехода: размер частицы 6 нм, *a* — пластина, *б* — цилиндр, *в* — сфера; нижние кривые соответствуют внутренней границе фазового перехода, верхние — фронту плавления, идущему с внешней границы образца

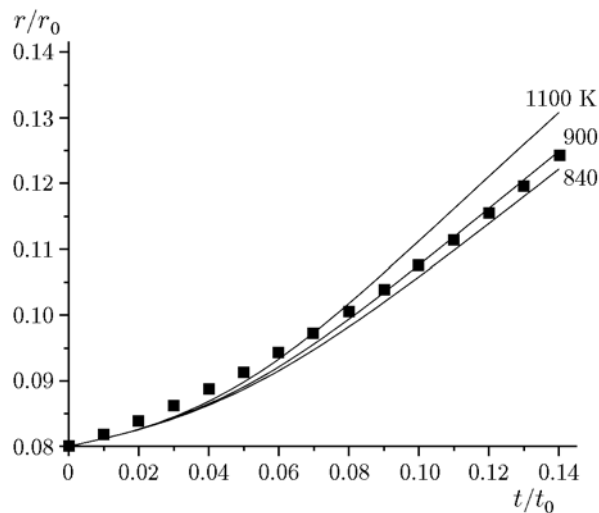


Рис. 4. Аппроксимация участка траектории границы фазового перехода в диапазоне времени $t = 0 \div 0.14$ (сплошная линия) полиномом второй степени (точки)

стороны внешней границы. Внешне зависимости имеют одинаковый характер. Поведение траектории движения границы фазового перехода в образцах различной симметрии детально отображено на рис. 4. Оказалось, что зависимости могут быть описаны квадратичным полиномом $r = t^2 + 0.176t + 0.08$ в безразмерных величинах, т. е. при малом времени развития процесса скорость распределена линейно во времени, что подтверждают кривые на рис. 4, соответствующие $T_c = 840, 900, 1100$ K. Отметим, что наличие инкубационного периода фазового перехода характерно для всех типов симметрии (см. данные при $T = 840$ K на рис. 3, *a–в*), для которых время индукции плавления равно $t_{ind} = 3, 1.2, 0.8$ соответственно.

Скорость границ фазового перехода

На рис. 5 приведено распределение во времени скорости распространения границы фазового перехода для пластины при различных температурах воздействия. Наблюдаются две точки экстремума. Хорошо видно, что на первом этапе плавления скорость границы фазового перехода при малых временах представлена линейной функцией времени. После перехода в нелинейную стадию развития процесса темп роста скорости замедляется и после достижения локального максимума начинается ее уменьшение вплоть до локального миниму-

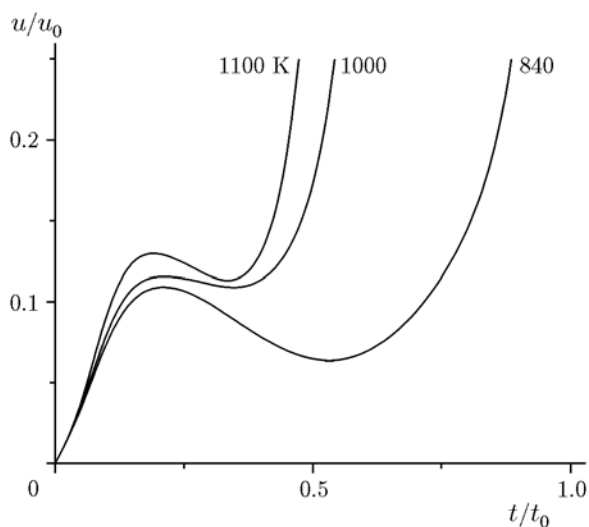


Рис. 5. Изменение скорости распространения границы фазового перехода на правой границе при различных температурах воздействия (размер образца 6 нм)

ма. Затем скорость нарастает до момента слияния фронтов, т. е. полного проплавления частицы. Отметим, что максимальная амплитуда локального максимума скорости границы фазового перехода наблюдается при самой большой температуре воздействия. По мере убывания этого параметра уменьшаются амплитуды экстремальных точек. Причина подобного поведения заключается, по-видимому, в зависимости теплоемкости от размера частицы и температуры. Действительно, этот параметр (теплоемкость), во-первых, является немонотонным (имеется максимум в его распределении по температуре), во-вторых, зависит от размера частицы. С ростом размера он выполаживается и стремится к величине, определяемой для объемной фазы. Этот факт моделируется зависимостью от пространственной переменной. Кроме того, на него оказывает влияние и увеличение темпа убывания кривой плавления в зависимости от положения частицы в материале образца. Действительно, производная $\frac{dT_m}{dr}$ при малом размере частицы велика и с ростом размера стремится к нулю. И вот эта суперпозиция свойств наноразмерного образца и приводит к подобной немонотонности скорости плавления $u(t)$.

Заметим, что, несмотря на различие математических моделей, используемых для описания плавления частицы, скорости плавления в

нашей работе и в [7], где решалась задача Стефана, близки по порядку величины — 10^4 . Так, в качестве характерного масштаба времени используется величина $t_0 = c\rho r_{p0}^2/\lambda$ с параметрами c , ρ и λ для объемного образца. В нашем подходе теплофизические параметры зависят от температуры и пространственной переменной. При этом порядок величины t_0 может изменяться от 10^{-14} до 10^{-13} с. Характерная скорость распространения границы фазового перехода определяется как $u_0 = r_{p0}/t_0$. Для частицы размером 1 нм $u_0 \sim 10^5$ м/с, при большем размере частицы характерная скорость убывает до величин порядка 10^4 м/с. Это совпадает с порядком изменения расчетной скорости границы фазового перехода (см. рис. 5).

Время плавления

Рассмотрим зависимость времени плавления от размера частицы $t_m(r)$ при различной симметрии образцов. Кривая 1 на рис. 6 соответствует данным расчетов по математической модели с переменными теплофизическими параметрами и имеет вид $t_{mv} = a_\nu r^{2.3}$, кривая 2 — $t_{mv} = a_\nu r^{2.75}$ с параметрами, взятыми для объемной фазы. Отметим, что время тепловой релаксации образца с переменными значениями параметров частицы больше, чем в случае частиц со значениями параметров, характерными для объемной фазы. Это и объясняет полученный феномен.

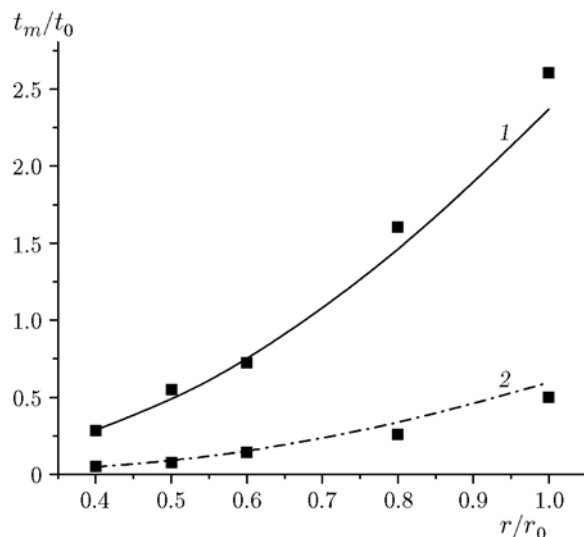


Рис. 6. Зависимость времени плавления от размера частицы

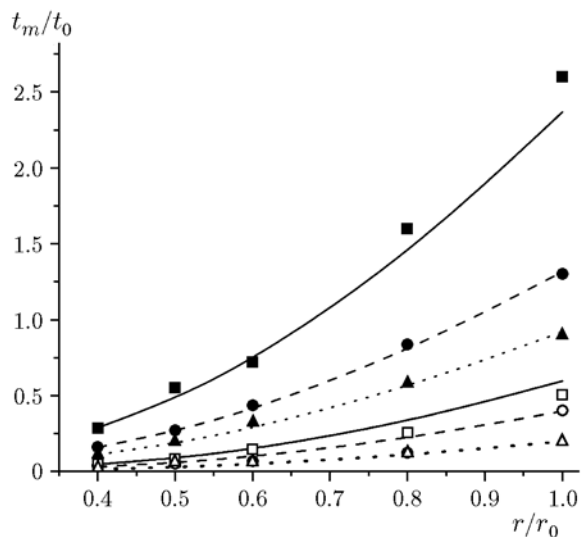


Рис. 7. Время плавления частиц в зависимости от размера частиц:

квадраты — пластина, кружки — цилиндр, треугольники — сфера; аппроксимации t_m : сплошная линия — пластина, штриховая — цилиндр, пунктирная — сфера, верхние три линии — при переменных c и λ , три нижние — при значениях c и λ , характерных для объемной фазы

Коэффициенты аппроксимации при $T = 1000$ К

Симметрия	n	a_0	a_ν/a_0
Пластина	2.3	$3.18 \cdot 10^6$	2.37
	2.75	$1.73 \cdot 10^{11}$	0.59
Цилиндр	2.3	$3.18 \cdot 10^6$	1.31
	2.75	$1.73 \cdot 10^{11}$	0.39
Сфера	2.3	$3.18 \cdot 10^6$	0.92
	2.75	$1.73 \cdot 10^{11}$	0.2

Кроме того, в зависимости от симметрии задачи устанавливается также упорядоченность времени плавления. Наибольшее время плавления соответствует пластине, затем идет цилиндрический образец и, наконец, сферическая частица (рис. 7). Аппроксимация расчетных значений времени плавления для образцов различной симметрии проводилась по формуле $t_{mv} = a_\nu r^n$, где время плавления отнесено к характерному временному масштабу $t_0 = \rho c r_p^2 / \lambda$, а параметр a_ν обезразмерен величиной $a_0 = t_0 / r_p^n$. Оказалось, что показатель n универсален для плоской, цилиндрической и сферической симметрии (см. таблицу).

Исследуем далее зависимость времени плавления частицы от температуры окружающей среды и параметра системы ν , определяющего симметрию. Здесь сохраняется качественный результат упорядочения времени плавления, который мы получили в [8] для микронных частиц.

ВЫВОДЫ

Предложена новая физико-математическая модель описания плавления наноразмерных частиц металла в рамках математической постановки, учитывающей экспериментально установленный факт уменьшения температуры плавления с уменьшением радиуса частиц.

Для тепловых полей частицы в виде пластины, нити и сферы впервые определены двухфронтные режимы плавления, являющиеся следствием масштабного фактора в зависимости температуры плавления от размера частицы. При этом фронты плавления распространяются от центра и от поверхности частицы навстречу друг другу.

Найдена упорядоченность времени плавления в зависимости от симметрии образца, и получены соответствующие аппроксимационные степенные зависимости этого параметра от размера частицы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фёдоров А. В., Фомин В. М., Гостеев Ю. А. Динамика и воспламенение газозвесей. — Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2006.
2. Фёдоров А. В., Шульгин А. В. Математическое моделирование плавления наноразмерных частиц металла // Физика горения и взрыва. — 2011. — Т. 47, № 2. — С. 23–29.
3. Фёдоров А. В., Шульгин А. В. Комплексное моделирование плавления наночастицы алюминия // Физика горения и взрыва. — 2013. — Т. 49, № 4. — С. 68–75.
4. Фёдоров А. В., Шульгин А. В. Молекулярно-динамическое моделирование плавления наночастиц алюминия методом внедренного атома // Физика горения и взрыва. — 2015. — Т. 51, № 3. — С. 55–59.
5. Фёдоров А. В., Шульгин А. В. Молекулярно-динамическое и феноменологическое моделирование нагрева нанообъекта алюминия // Физика горения и взрыва. — 2016. — Т. 52, № 3. — С. 45–50.
6. Березин И. С., Жидков Н. П. Методы вычислений. — М.: ГИФМЛ, 1959. — Т. II.

7. **Wu B., McCue S. W., Tillman P., Hill J. M.** Single phase limit for melting nanoparticles // Appl. Math. Modell. — 2009. — V. 33. — P. 2349–2367.
8. **Федоров А. В., Шульгин А. В.** Моделирование горения частицы магния (задача Стефана) // Физика горения и взрыва. — 2009. — Т. 45, № 6. — С. 20–25.

Поступила в редакцию 27/VI 2015 г.
