

ОПИСАНИЕ ПЛАВЛЕНИЯ НАНО КРИСТАЛЛОВ АЛЮМИНИЯ

А.В. Федоров, А.В. Шульгин, С.А. Лаврук

Институт теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича Сибирского отделения Российской академии наук, 630090, г. Новосибирск

Проблемы определения тепловой истории наночастиц реагирующих металлов представляют интерес для производств, в которых используются такие объекты. Так, для создания современных типов топлив, основанных на использовании наночастиц алюминия, магния, бора и других металлов, важное значение имеет вопрос протекания химических превращений подобных композитных смесей. При этом в том числе, становится важным и вопрос определения входящих в феноменологические модели поведения наночастиц в условиях теплового нагружения, параметров различной природы, некоторых характерных точек в пространстве состояний. Например, для точки пространства состояний – поверхность фазового перехода, представляет интерес температура плавления в зависимости от размера наночастиц. Этот факт показан экспериментально и теоретически исследователями в виде снижения температуры плавления и увеличение теплоемкости, уменьшение коэффициента теплопроводности при уменьшении радиуса частиц.

В наших работах [1–4] мы останавливались на молекулярно динамическом и феноменологическом описании процесса плавления наночастиц алюминия. В данной работе будет рассматриваться плавление частицы с поверхности. Однако, наличие масштабного эффекта, то есть зависимость параметров нанодисперсных систем от их размера, как показано в [4] в плоской геометрии образца, может приводить, и приводит при некоторых условиях к возникновению двухфронтных режимов плавления. Эти режимы характеризуются тем, что при нагреве частицы с поверхности от нее распространяется внутрь первый фронт плавления. Второй фронт плавления, идущий навстречу первому, двигается от центра симметрии к поверхности частицы. Его образование обусловлено тем, что по мере прогрева тела частицы температура в некоторой точке достигает температуры плавления.

Итак, рассмотрим нанообъект Al в высокотемпературном 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, равный 0, 1, 2 для декартовых, полярных и сферических координат соответственно. Теплофизические параметры системы твердое ядро — расплав приведены в [4]. 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 [1–

3], начальной скорости $u_0 = \frac{r_{p0}}{t_0}$.

Рассмотрим плавление образца алюминия диаметром 6 нм при различных температурах. Пусть $T_c = 1100$ К. На рис. 1а приведены термограммы процесса в виде зависимостей температуры от пространственной переменной на различные (безразмерные) моменты времени t . Прежде всего, можно отметить, что термограммы вблизи от внешней границы частицы имеют линейное распределение по пространству. Это отчетливо видно на вставке на рис. 1а. Здесь же нанесена кривая плавления $T = T_m(r)$. Видно, что эта кривая пересекается с термограммами в двух точках. Первая точка пересечения расположена вблизи от оси симметрии и обусловлена тем, что при малых размерах частиц температура плавления меньше, чем для частицы больших размеров. Точка фазового перехода определяется по температуре плавления, которая достигается в частице на термограмме. Материал, находящийся за такой точкой термограммы с кривой плавления считается жидким. Если точки пересечения между термограммой и кривой плавления сливаются, то частица считается полностью расплавленной.

На рис. 1б представлен пример однофронтного плавления. Здесь температура окружающей среды ниже, чем температура плавления и составляет 700К. Соответственно при нагреве отсутствует фронт, идущий со стороны внешней границы. К моменту времени выравнивания температуры в частице видно, что его часть находится в жидкой фазе (от центра до пересечения с кривой плавления), а часть остается в твердой (от кривой плавления до внешней границы частицы).

Рассмотрим поведения траекторий границ фазового перехода, см. рис. 2а. Здесь верхние пять кривых соответствуют первой границе фазового перехода, идущей с внешней границы образцов, для различных температур воздействия. Можно отметить, что при невысоких температурах воздействия $T_c = 840$ К движение границы перехода жидкость – твердое вещество осуществляется некоторое время с невысокой постоянной скоростью. Прогрев частицы осуществляется на протяжении примерно 0,85 от всего времени плавления, затем происходит резкая интенсификация процесса плавления. Подобное поведение обусловлено близостью температуры воздействия к температуре плавления образца. При температурах ниже чем температура плавления образца размером в 6 нм, например, при $T_c = 700$ К наблюдается однофронтный режим плавления. При этом в начальные моменты времени происходит прогрев внутренней части частицы. Однако по достижению полного прогрева частицы до температуры в 700 К в расплавленном состоянии находится область с размером 0.48 от размера всей частицы.

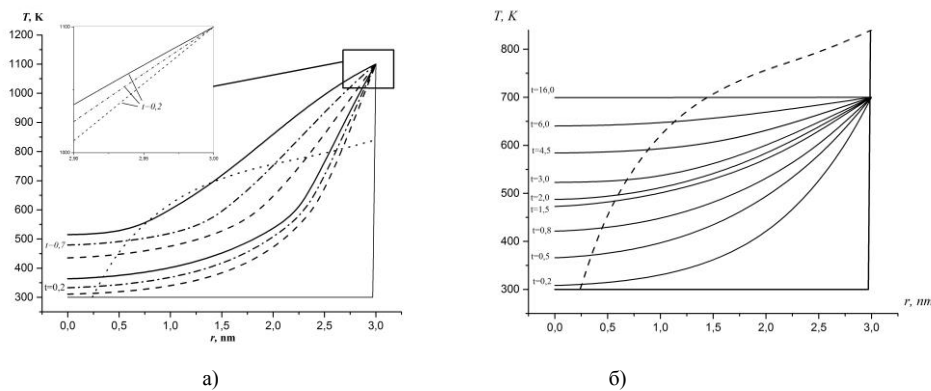


Рис. 1. Термограммы плавления частиц алюминия. а) Сплошная линия – пластина, штрих пунктирная линия – цилиндр, пунктирная линия – сфера. Диаметр частицы 6 нм, температура воздействия 1100 К. Три нижние кривые – термограммы на момент времени $t=0,2$, верхние – $t=0,7$. Во вставке термограммы в окрестности правой границы частицы; б) термограмма однофронтного плавления.

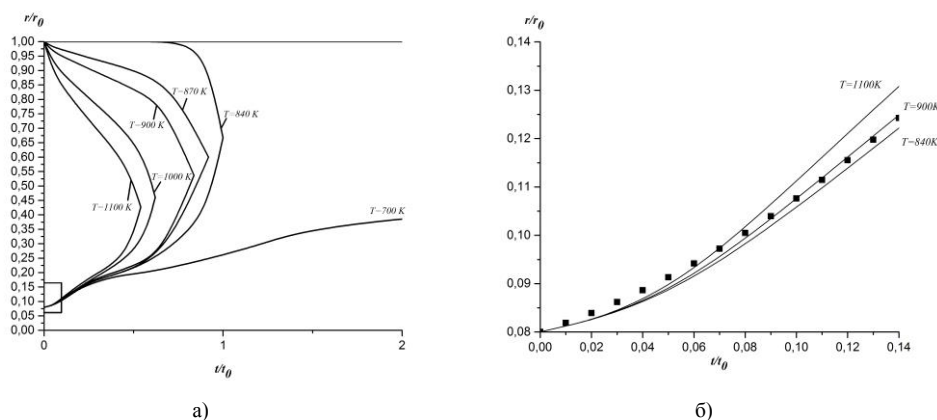


Рис. 2. Линии фазового перехода. а) общий вид линий в безразмерном виде; б) аппроксимация участка траектории от 0 до 0.14 (сплошная линия) полиномом второй степени (точки).

Время процесса плавления в общем случае теплового воздействия, если не рассматривать температуры, близкие к температуре плавления и ниже, можно разделить на три временных промежутка: быстрый старт процесса плавления, как изнутри, так и снаружи частицы, выравнивание скорости прогрева частицы и увеличение скорости фазового перехода в конце процесса плавления.

Детальное рассмотрение поведения траектории движения границы фазового перехода для различных видов симметрии образцов отображено на рис 2б. Оказалось, что эти зависимости могут быть описаны квадратичным полиномом $r = t^2 + 0.176t + 0.08$ в безразмерных величинах. То есть при малых временах развития процесса скорость имеет линейное представление во времени, как это изображено на рис. 2б в виде трех кривых, соответствующих температурам воздействия 840, 900, 1100 К. Конечно эти константы являются функциями размера частиц.

Представляет интерес, и распределение скорости распространения границы фазового перехода во времени, которое приведено на рис. 3 для пластины при различных температурах воздействия, выше температуры плавления. Ранее было описано три этапа процесса плавления. Как видно, в данном распределении наблюдается две точки экстремума. На первом этапе плавления скорость границы фазового перехода может быть представлена при малых временах линейной функцией времени, это хорошо видно на данном рисунке. Затем после перехода в нелинейную стадию развития процесса происходит уменьшение темпа роста скорости и после достижения локального максимума начинается ее уменьшение вплоть до локального минимума. После этого скорость нарастает до момента слияния фронтов, то есть полного проплавления частицы. Причиной подобного поведения является, по-видимому, зависимость теплоемкости от размера частицы и температуры. Кроме того, на данное явление оказывает влияние и увеличение темпа убывания кривой плавления, в зависимости от местоположения частицы в материале образца. Действительно, производная $\frac{dT_m}{dr}$ при малых размерах частицы велика и с ростом размера она стремится к нулю. И вот эта суперпозиция свойств наноразмерного образца и приводит к подобной не монотонности скорости плавления $u(t)$.

Заметим, что, несмотря на различие математических моделей, используемых для описания плавления частицы, скорости плавления в нашей работе и в [5], где решается

задача Стефана, близки по порядку величин к 10^4 . Для характерного масштаба времени используется величина $t_0 = \frac{c\rho r_{p0}^2}{\lambda}$, где c , ρ и λ – значения объемной теплоемкости, плотности и теплопроводности. 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. Для характерной скорости распространения границы фазового перехода имеем $u_0 = \frac{r_{p0}}{t_0}$. Для частицы размером 1 нм имеем величину u_0 порядка 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. 3).

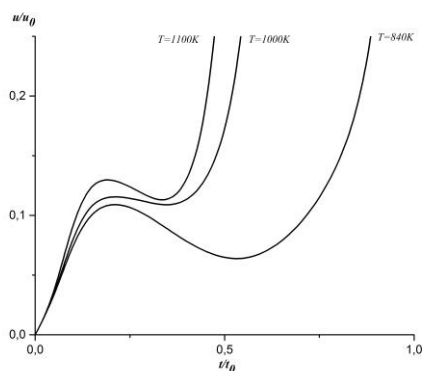


Рис. 3. Изменение скорости распространения границы фазового перехода на правой границе для различных температур воздействия. Размер образца 6 нм.

Вывод. В работе предложена новая физико-математическая модель для описания плавления нано кристаллов алюминия в рамках математической постановки, учитывающей экспериментально установленный факт уменьшения температуры плавления с уменьшением радиуса частиц. Показана возможность двух- и одно- фронтных режимов процесса плавления. Дано сопоставление данных с результатами моделирования по модели типа Стефана.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 15–08–01947–а) и Минобрнауки РФ (грант по Соглашению № 14.577.21.0157 от 28.11.2014).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федоров А.В., Шульгин А.В. Математическое моделирование плавления наноразмерных частиц металла // Физика горения и взрыва. 2011. Т. 47, № 2. С. 23–29.
2. Федоров А.В., Шульгин А.В. Комплексное моделирование плавления наночастицы алюминия // Физика горения и взрыва. 2013. Т. 49, № 4. С. 68–75.
3. Федоров 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.
4. Федоров А.В., Шульгин А.В. Молекулярно динамическое и феноменологическое моделирование нагрева нанобъекта алюминия // ФГВ (в печати)
5. F. Font, T. G. Myers, S. L. Mitchell. A mathematical model for nanoparticle melting with density change // Microfluidics and Nanofluidics. 2014. Vol. 18 Issue: 2, P. 233-243.