

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЛАВЛЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

А.В. Фёдоров, С.А. Лаврук

*Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича
630090, Новосибирск, Россия*

На современном этапе развития происходит переход от использования микроразмерных частиц к наноразмерным. В нано-диапазоне частиц может происходить изменение теплофизических свойств материалов в зависимости от размера частиц. В результате чего нужно проводить дополнительные исследования интересующих материалов. Ранее в работах [1-4] с использованием феноменологического подхода и метода молекулярной динамики исследовались некоторые металлы при их плавлении и кристаллизации. Были получены зависимости температуры плавления от радиуса частиц, а так же зависимости от радиуса для теплоемкости и теплопроводности для алюминиевых и железных частиц. Рассматривая реальную частицу алюминия известно, что помимо алюминиевого ядра на поверхности частицы присутствует оксидная пленка, которая защищает ядро от механических и химических повреждений. Так же частицы оксида алюминия используются в качестве инертной фазы, например, для предотвращения распространения горения и детонации. В работе с использованием метода молекулярной динамики и феноменологического подхода исследовано плавление оксида алюминия.

Моделирование методом молекулярной динамики проводилось с использованием потенциала внедренного атома Стрейтца – Минтмаейра [5] при периодических граничных условиях. Для моделирования кулоновского взаимодействия между частицами использовался модель Эвальда. Для частицы были выбраны периодические граничные условия. Наночастица оксида алюминия описывалась как шестиугольная упакованная структура [6]. Размер наночастицы оксида алюминия был $1.5 \times 1.2 \times 3.7$ нм.

Моделирование проводилось следующим образом: происходило уравнивание температуры в течение 1 пс с использованием термостатов NVE и Лангевина, после чего отключался термостат Лангевина и рассчитывалось среднеквадратичное расстояние между атомами (MSD) в течение 10 пс. Шаг по температуре был равен 10К, нагрев происходил от температуры в 300К, до температуры в 3000К.

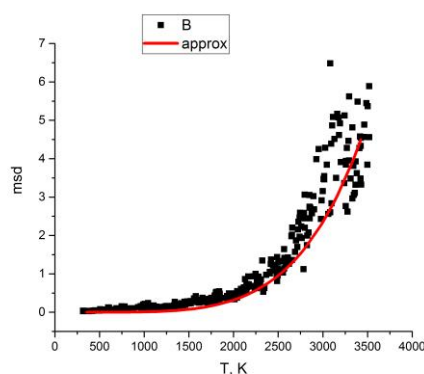


Рис. 1. Результаты моделирования. Точки – результаты моделирования, красная линия – аппроксимация результатов функцией $a = bT^n$, где $b = 1.83 \cdot 10^{-17}$, $n = 4.92$.

© А.В. Фёдоров, С.А. Лаврук, 2017

В результате моделирования были получены данные, представленные на рис. 1. Как видно, что до температуры в 2000 К значение функции MSD практически не изменяется, после 2000 К происходит рост функции. При температуре лежащей в интервале 2000 - 2500 К наблюдается резкий рост значений MSD, говорящий о фазовом переходе. Подобное поведение функции при фазовом переходе описывается в работе [7], а так же было получено для частиц железа и алюминия, когда при фазовом переходе наблюдался резкий скачок функции MSD. Из полученных результатов видно, что фазовый переход происходит чуть выше температуры плавления объемного образца. Такой же результат был получен авторами [8], при схожих условиях моделирования.

При феноменологическом подходе необходимо знать зависимость температуры плавления от радиуса частицы. Для оксида алюминия подобная информация представлена слабо и в работах не описывается связь между температурой плавления и радиусом наночастицы. Нами было выдвинуто предположение, что температура плавления T_m и радиус r частицы оксида алюминия связаны между собой известной зависимостью, типа

$$T_m = T_{m0} (1 - \beta / r), \quad (1)$$

где T_{m0} – температура плавления объемного образца, а β – некоторый коэффициент. В работе [4], было проведено сравнение между зависимостями температуры плавления от радиусов частиц для разных металлов. Рассматривались железо, золото и алюминий. Аппроксимация зависимостей температуры плавления от радиуса проводилась по формуле

$$\bar{T} = 1 - \beta_1 \cdot \bar{r} \quad (2)$$

в качестве безразмерной температуры $\bar{T} = T_{mp}/T_{m0}$ бралось отношение температуры плавления для частицы T_{mp} к температуре плавления объемного образца, а в качестве характерного линейного размера использовалась величина в 1 нм.

Для определения связи между температурой плавления и размером наночастицы оксида алюминия использовалась аппроксимация результатов эксперимента из работы [9], полученная в [4]. Использовались две оценки для β : 1. Зависимость температуры плавления по формуле (2) для оксида проходит выше ($\beta_1=0.6$) и ниже зависимости полученной для алюминия ($\beta_1=0.9$).

Используя подход, предложенный в работе [2], был проведен расчет плавления наночастицы оксида алюминия размером 6нм для разного типа симметрии и построены термограммы процесса (рис. 2). На рис. 2а, t – безразмерное время плавления, отнесенное к $\tau_0=7 \cdot 10^{-13}$ с. Видно, что скорость плавления очень высока. Подобное поведение можно объяснить использованием коэффициентов теплоемкости и теплопроводности для объемного материала. Время плавления на порядок ниже, чем для алюминиевой частицы, для которой безразмерное время плавления составляло от 1 до 3. Так же были построены траектории точки фазового перехода (рис. 2б). Из графиков видно, что прогрев из центра происходит медленней, чем с внешней границы. При этом плавление с наружной границы происходит близко к линейному закону и без значительных перегибов, которые наблюдались при нагреве алюминиевых частиц в [2]. Так же для обеих кривых характерно, что до $t=0.04$ для оценки сверху и для $t=0.06$ для оценки снизу ядро частицы оксида алюминия остается твердым, а плавление происходит с верхней границы.

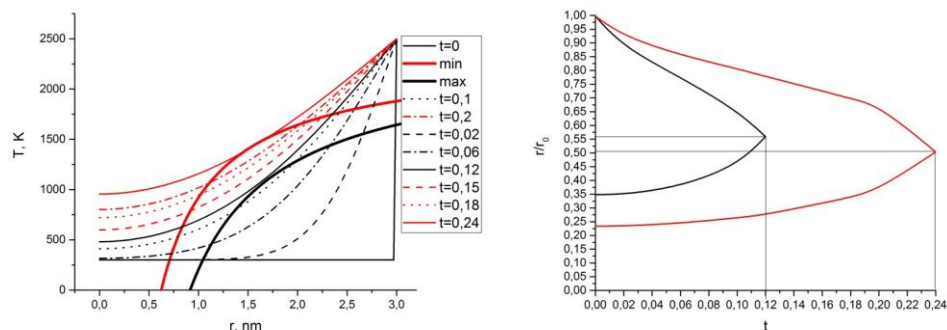


Рис.2. Описание плавления наночастицы оксида алюминия. а) Термограммы процесса плавления оксида алюминия. Красные линии – оценка снизу ($\beta_1=0.9$), черные линии – оценка сверху ($\beta_1=0.6$). б) Траектории плавления. Красная линия – оценка снизу ($\beta_1=0.9$), черная линия оценка сверху ($\beta_1=0.6$).

Выводы. По результатам моделирования получены следующие выводы

1. Молекулярно-динамический подход дает завышенные результаты плавления частицы оксида алюминия, чем для объемного материала.
2. Применяя феноменологический подход получено, что во всех случаях время плавления для оценки сверху и снизу различается в 1.5–2 раза и колеблется в диапазоне $0.7 \cdot 10^{-13}$ – $1.68 \cdot 10^{-13}$ с при различной симметрии частицы оксида алюминия.
3. Интенсивное плавление происходит с поверхности частицы, при этом скорость плавления близка к постоянной.
4. Для фронта плавления, движущегося из центра частицы большую часть времени частица остается в твердом состоянии. Интенсификация процесса плавления происходит в конце процесса плавления.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №16-19-00010.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федоров А.В., Шульгин А.В. Молекулярно-динамическое и феноменологическое моделирование нагрева нанобъекта алюминия // Физика горения и взрыва. 2016. Т.52, № 3. С. 45-50.
2. Федоров А.В., Шульгин А.В., Лаврук С.А. Описание плавления наноразмерных образцов алюминия // Физика горения и взрыва. 2016. Т.52, №4. С. 94-100.
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., Лаврук С.А. Исследование физических свойств наночастиц железа при плавлении и кристаллизации // Физика металлов и металловедение. 2016. Т.118, №6. С. 603-609.
5. Streitz F.H., Mintmire J.W. Electrostatic potentials for metal-oxide surfaces and interfaces // Phys Rev B. 1994, №50. Pp.11996–12003.
6. Puri P. Multi scale modeling of ignition and combustion of micro and nano aluminum particles // A Dissertation in Mechanical Engineering. 2008. P. 274.
7. Алексеев Д. Б., Салецкий А. М., Степанюк О. В. Процессы плавления нанокластеров Cu на поверхности меди (100) // Вестник Московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия. 2008. №2. С. 54 – 57.
8. Vashishta P., Kalia R. K., Nakano A., Rino J. P. Interaction potentials for alumina and molecular dynamics simulations of amorphous and liquid alumina // Journal of applied physics. 2008. №103.
9. 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 // Applied Physics Letters. 1998. Vol. 72, No. 9. P. 1098 – 1100.