Класична рівноважна термодинаміка досить строго визначає **температуру фазового переходу** з твердого в рідкий стан, і навпаки. Відповідно до неї - це температура, при якій спостерігається **рівність потенціалу Гіббса** рідкої і твердої фаз.

Фазовий перехід є **асиметричним** по причині внеску міжфазної межі у процес фазового переходу.

Процес **плавлення** не є спонтанним і як наслідок вимагає надання системі додаткової енергії та відбувається при довідниковій температурі плавлення.

Процес **кристалізації** є спонтанним та відбувається з виділенням тепла та не вимагає додаткової енергії, тим не менш відбувається при температурі нижче довідкової.

У **гомогенному** випадку фазовий перехід - це перехід від однофазного стану, в якому взагалі не існує будь-якої поверхні, до двофазному стану, в якому фази розділені між собою міжфазною поверхнею (характерний для кристалізації).

Гетерогенний випадок виникає, коли є двофазним стан вже існує, і, отже, існує поверхню розділу фаз, тобто витрат енергії на її створення не потрібно (характерний для плавлення, але може реалізовуватись і при кристалізації, якщо двохфазний стан там вже існує).

Плавлення ***поверхні кристала*** може відбуватися при температурі, що становить близько половини температури плавлення об'ємного матеріалу.

Слід пам'ятати, що паралельно з процесом фазового переходу - плавлення-кристалізації йде незалежний процес *затвердіння-розрідження*, який **не є фазовим переходом**. Суть даного процесу полягає в зміні в'язкості (або плинності) рідкої фази з температурою.

Крайнім випадком впливу даного процесу є **виникнення твердого аморфного стану** речовини, коли через підвищення в'язкості зі зниженням температури *кристалічна фаза утворитися не може.*

Повторення основ фізичної хімії

2.1. Гетерогенне плавлення напівнескінченної системи

Рівноважна температура переходу при постійному тиску з твердого в рідкий стан T_∞ в рівноважній термодинамічній системі є температура, при якій спостерігається рівність потенціалу Гіббса рідкої і твердої фаз.

$$G_{тв} = G_{ж} \quad (1)$$

$$H_{тв} - T_\infty S_{тв} = H_{ж} - T_\infty S_{ж} \quad (2)$$

$$\Delta S(T_\infty) = \Delta H(T_\infty)/T_\infty \quad (3)$$

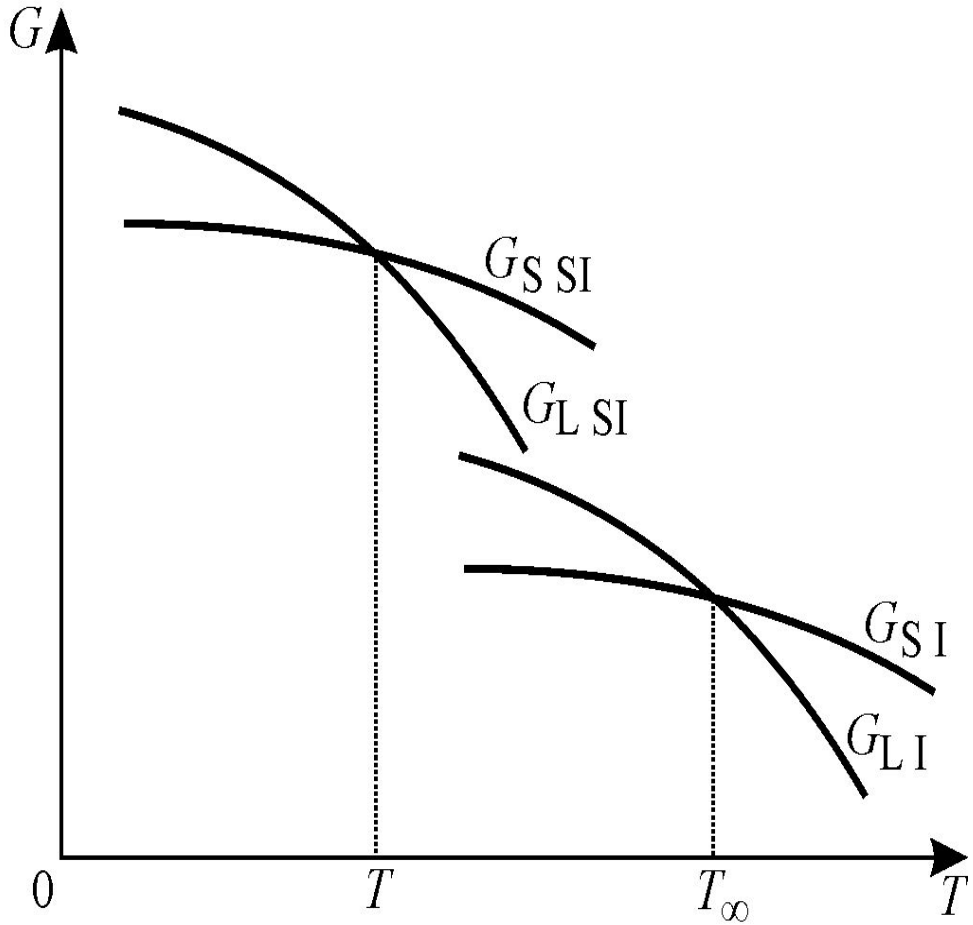

Рис.1. Залежності енергії Гіббса від температури рідкої і твердої фаз однокомпонентної нескінченної (відповідно GL I і GS I) і напівнескінченної (Відповідно GL SI і GS SI) систем

$$H_{тв} - TS_{тв} + \sigma_{тв}\frac{A_{тв}}{V} = H_{ж} - TS_{ж} + \sigma_{ж}\frac{A_{ж}}{V} \qquad (4)$$

Поява додаткових доданків в рівності (4) у порівнянні з (2) приводить до збільшення значення потенціалу Гіббса і зрушенню кривих зміни ізобарно-ізотермічного потенціалу рідкої і твердої фаз на рис. 1, у результаті чого точка рівноваги фаз зміщується від T_∞ в область більш низьких температур до T.

$$T\Delta S(T) = \Delta H(T) + \frac{\sigma_{ж}A_{ж} - \sigma_{тв}A_{тв}}{V}. \qquad (5)$$

Хоча сама ентропія залежить від температури системи, зміна ентропії при переході з кристалічного стану в рідкий слабо залежить від температури, при якій воно відбувається

$$\Delta S(T) \approx \Delta S(T_\infty) \qquad (6)$$

.

$$T = T_\infty \left(\frac{\Delta H(T)}{\Delta H(T_\infty)} + \frac{\sigma_{ж} A_{ж} - \sigma_{тв} A_{тв}}{V \Delta H(T_\infty)} \right), \qquad (7)$$

Приймається допущення, що теплота плавлення також не залежить від температури, при якій відбувається фазовий перехід.

$$\Delta H(T) \approx \Delta H(T_\infty) \qquad (8)$$

Якщо прийняти, що при фазовому переході площа поверхні не змінюється, Аж = Атв, врахувати допущення (8) і, що V = Ah, виходить відомий вираз, що описує зниження температури плавлення тонкої плівки в залежності від її товщини h

$$T = T_\infty \left(1 + \frac{\Delta\sigma}{\Delta H(T_\infty)} \frac{1}{h} \right), \qquad (9)$$

Вираз для оцінки рівноважної товщини розплавленого поверхневого шару в залежності від температури h має вигляд

$$h = \frac{T_\infty \Delta\sigma}{(T - T_\infty)\Delta H(T_\infty)}. \qquad (10)$$

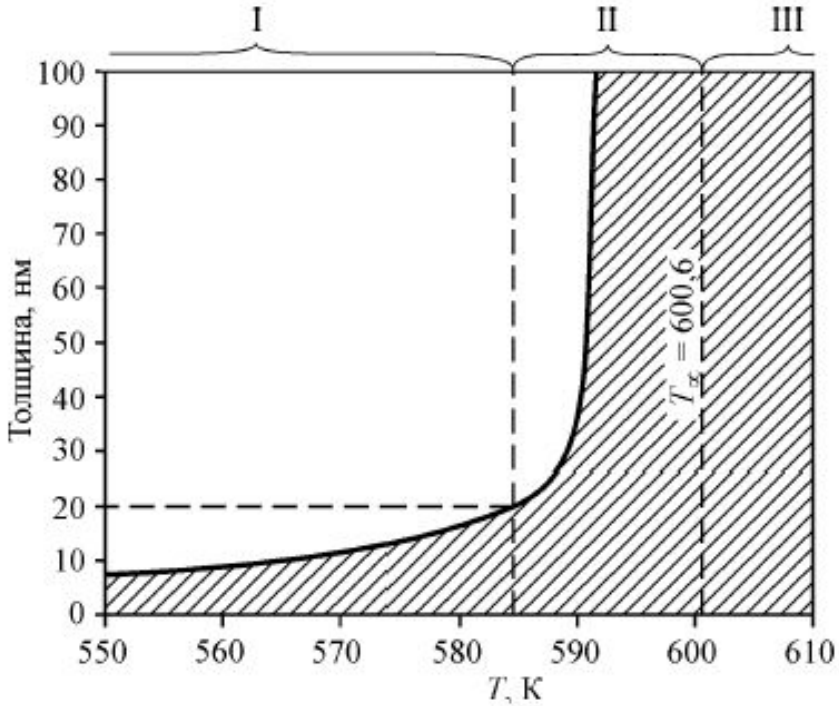

Рис. 2. Гетерогенне плавлення свинцю: розрахункова залежність товщини розплавленого поверхневого шару від температури

Висновк

1) наявність поверхні в напівнескінченній системі, і, як наслідок, виникнення явища плавлення, викликаного цією поверхнею, призводять до того, що повне плавлення напівнескінченної фази практично завжди настає при температурі рівноважного фазового переходу нескінченної системи цього ж матеріалу. Іншими словами, відсутність необхідності витрат енергії на створення поверхні в напівнескінченній системі завжди призводить до гетерогенного плавлення, якому не потрібен перегрів відносно рівноважної температури плавлення нескінченної системи;

2) при температурі нижче довідкової температури на поверхні твердої фази існує шар рідкої фази певної товщини, що знаходиться в рівновазі з твердою фазою. Чим нижче температура, тим тонше шар рідкої фази на поверхні.

2. Залежність температури плавлення нанорозмірних систем від їх розмірів

Для систем розмірами (діаметром нанокристалів, товщиною тонкої плівки) в кілька десятків нанометрів рівноважна температура плавлення відповідно до формул (7) і (10) може знижуватися на сотні градусів нижче рівноважної температури плавлення об'ємного матеріалу T_∞.

Зниження температури плавлення визначається трьома причинами.

1) зменшення питомої поверхневої енергії σ в результаті фазового переходу з твердого в рідкий стан;

2) можливість зменшення площі поверхні нанооб'єктів A в результаті фазового переходу з твердого в рідкий стан;

3) зниження теплоти плавлення фазового переходу ΔH (T).

Нанорозмірні системи можна умовно розділити на дві групи:

1) Системи, в яких немає можливості для зміни форми. Як наслідок, для цих систем зниження температури плавлення обумовлено тільки першою причиною (нанокластери і нанокристали у вільному стані, які мають оптимальну форму з точки зору співвідношення площі поверхні до об'єму).

2) Системи, які можуть змінити свою форму. В результаті для таких систем температура знижується через спільної дії всіх трьох причин (диспергування плівки на краплі).

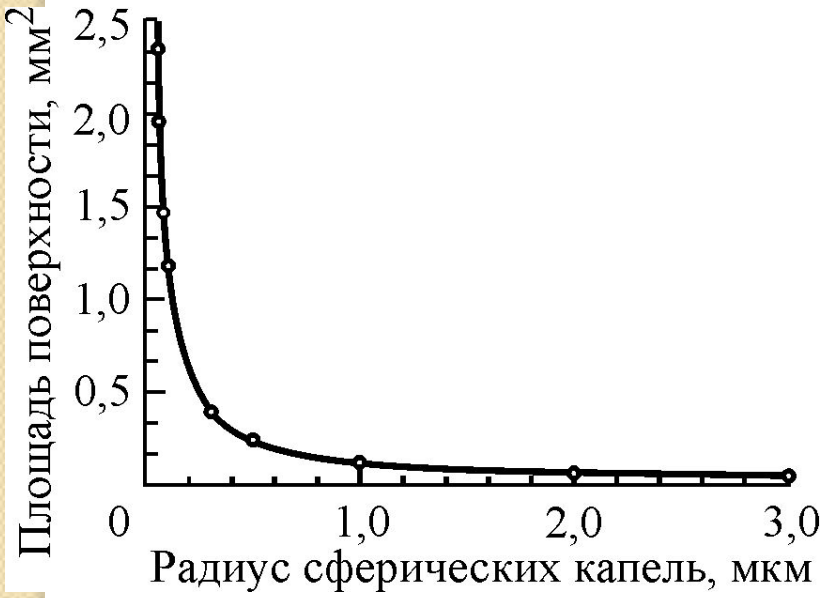

Рис.3. Розрахункова зміна площі поверхні масиву сферичних крапель в залежності від їх радіусу

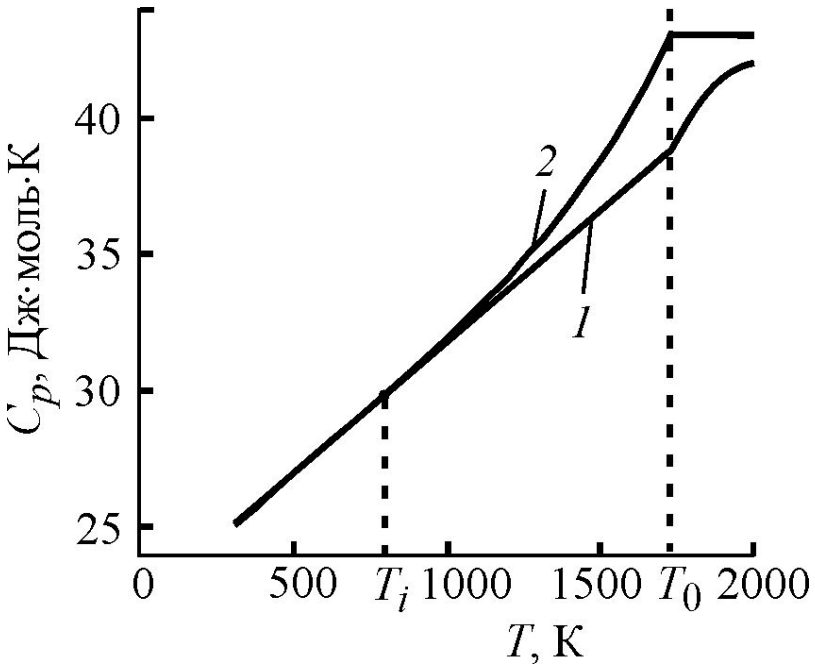

Рис.4. Температурна залежність питомої теплоємності нікелю в твердому (1) і рідкому станах (2)

3. Залежність температури плавлення нанорозмірних систем від їх розмірів без зміни форми

3.1. Нанокристали, нанокластери у вільному стані

Якщо нанокластери і нанокристали знаходяться у вільному стані і мають оптимальну форму з точки зору співвідношення між площею поверхні і об'ємом, то при плавленні вони практично не змінюють форму. Якщо прийняти припущення, що форма нанокристалів близька до сферичної, неважко побачити, що для такого роду систем вираз (7) трансформується в

$$T = T_\infty \left(1 + \frac{3\Delta\sigma}{r\Delta H(T_\infty)} \right), \qquad (11)$$

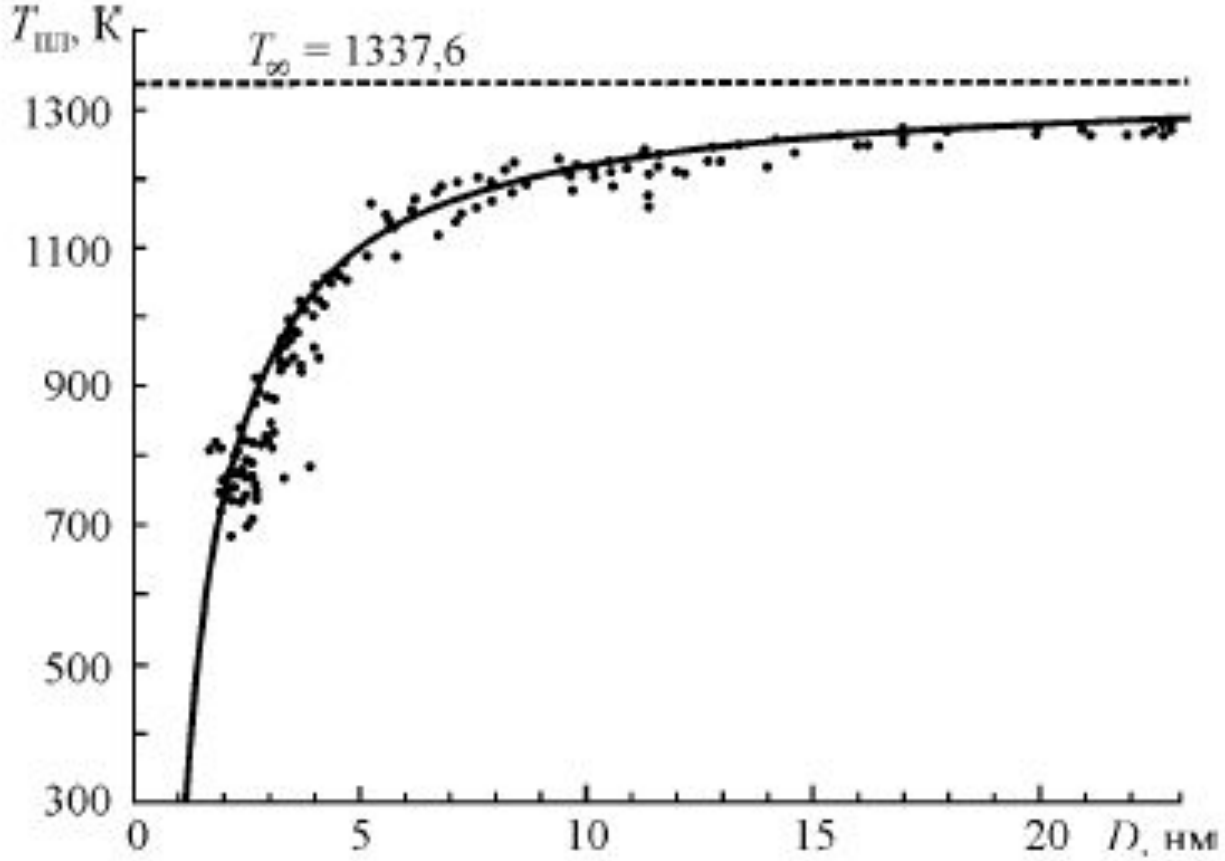

Рис.5. Експериментальні значення та розрахункова крива залежності температури плавления нанокристалітів золота від їх розмеру у відповідності до (11)

3.2 Нитьовидні нанокристали, оточені іншим твердим розчином

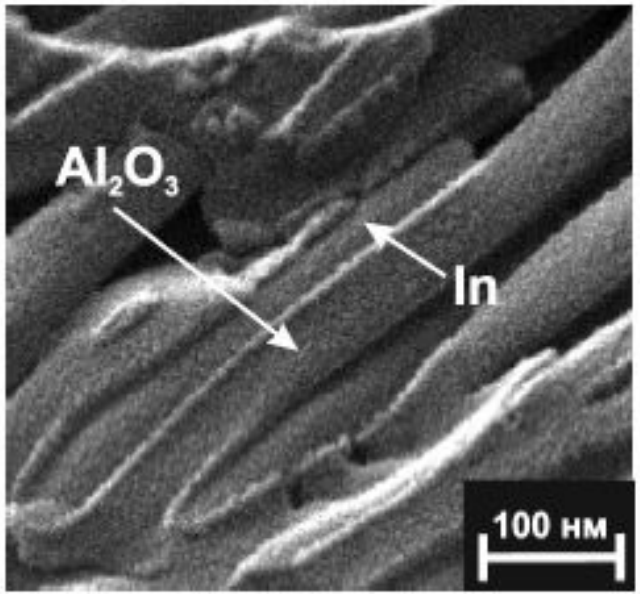

Рис. 6. Нитьовидні нанокристали індію у матриці пористого анодного оксиду алюмінію

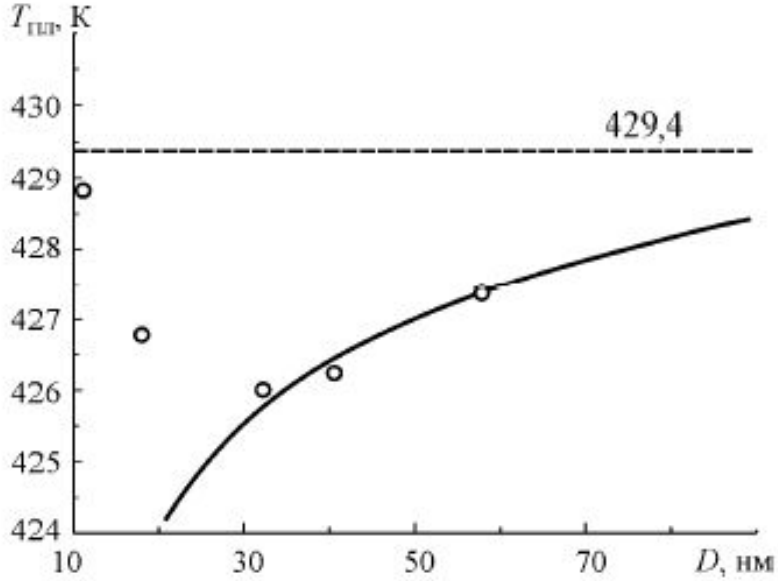

Рис. 7. Експериментальні точки нитьовидних нанокристалів індію у матриці пористого анодного оксиду алюмінію

$$T = T_{\infty}\left(1 + \frac{2\Delta\sigma}{r\Delta H(T_{\infty})}\right). \qquad (12)$$

Таблиця 1 . Вихідні дані для розрахунку температури плавлення нитьовидних нанокристалів In, Cd і Zr

Материал	$\sigma_{тв}$, мН/м	$\sigma_{ж}$, мН/м	$T_{пл}$, К	$\Delta H_{пл}$, Дж/м$^3\cdot 10^9$	ΔC_p
In	633	556	429,4	0,42	0
Cd	606	560	593,9	0,47	$-8{,}99 - 0{,}0258T - -1{,}79^{-5}T^2 + 2{,}63^{5}T^{-2}$
Zn	830	767	692	0,78	$21{,}2 - 0{,}13T + 4{,}9^{-5}T^2 - -8{,}55^{5}T^{-2}$