

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 двофазного 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 двофазний 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.

$$G_{ТВ} = G_{Ж} \quad (1)$$

$$H_{ТВ} - T_{\infty}S_{ТВ} = H_{Ж} - T_{\infty}S_{Ж} \quad (2)$$

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

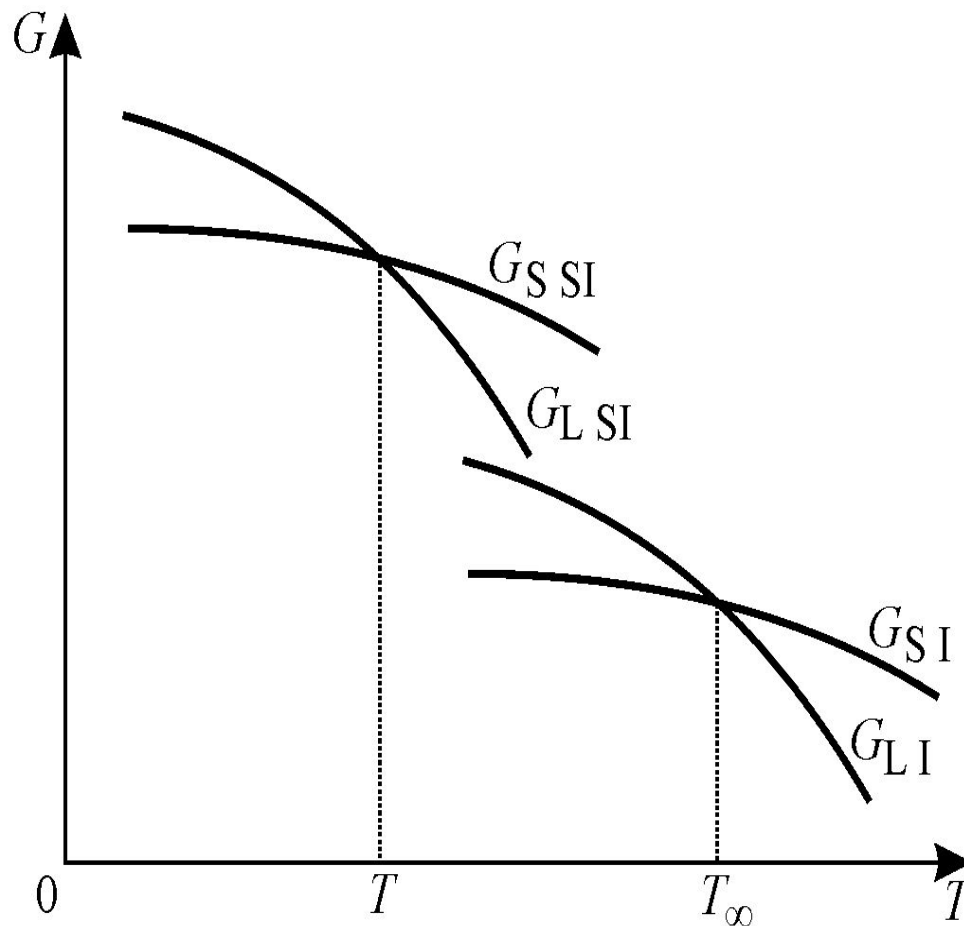


Рис.1. Залежності енергії Гіббса від температури рідкої і твердої фаз однокомпонентної нескінченної (відповідно $G_{L I}$ і $G_{S I}$) і напівнескінченної (Відповідно $G_{L SI}$ і $G_{S SI}$) систем

$$H_{\text{ТВ}} - TS_{\text{ТВ}} + \sigma_{\text{ТВ}} \frac{A_{\text{ТВ}}}{V} = H_{\text{Ж}} - TS_{\text{Ж}} + \sigma_{\text{Ж}} \frac{A_{\text{Ж}}}{V} \quad (4)$$

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 .

$$T\Delta S(T) = \Delta H(T) + \frac{\sigma_{\text{Ж}} A_{\text{Ж}} - \sigma_{\text{ТВ}} A_{\text{ТВ}}}{V} \quad (5)$$

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

$$\Delta S(T) \approx \Delta S(T_{\infty}) \quad (6)$$

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

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

$$\Delta H(T) \approx \Delta H(T_{\infty}) \quad (8)$$

Якщо прийняти, що при фазовому переході площа поверхні не змінюється, $A_{\text{ж}} = A_{\text{тв}}$, врахувати допущення (8) і, що $V = Ah$, виходить відомий вираз, що описує зниження температури плавлення тонкої плівки в залежності від її товщини h

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

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

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

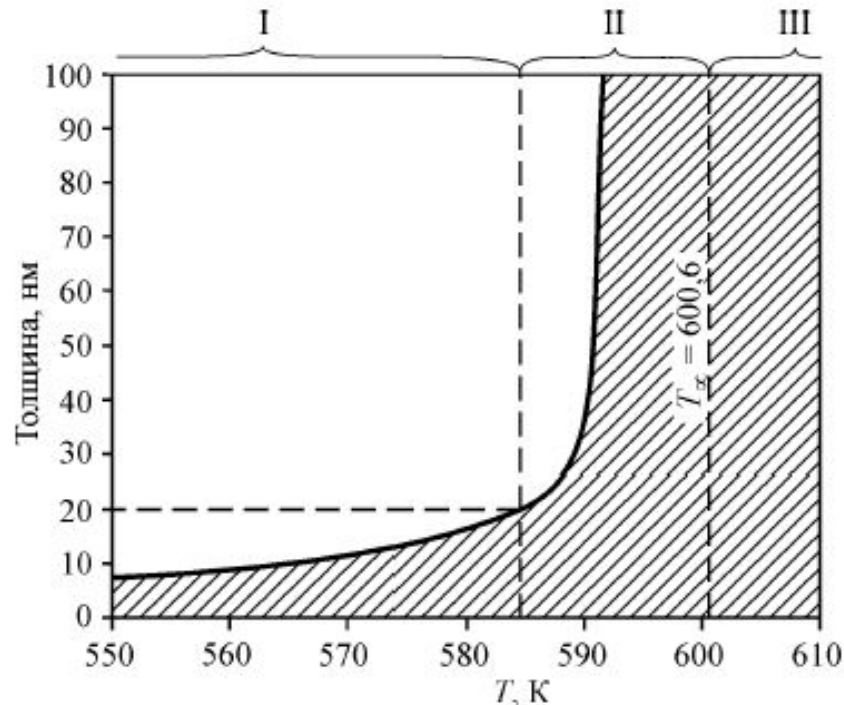


Рис. 2. Гетерогенне плавлення свинцю: розрахункова залежність товщини розплавленого поверхневого шару від температури

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 $\Delta H (T)$.

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).

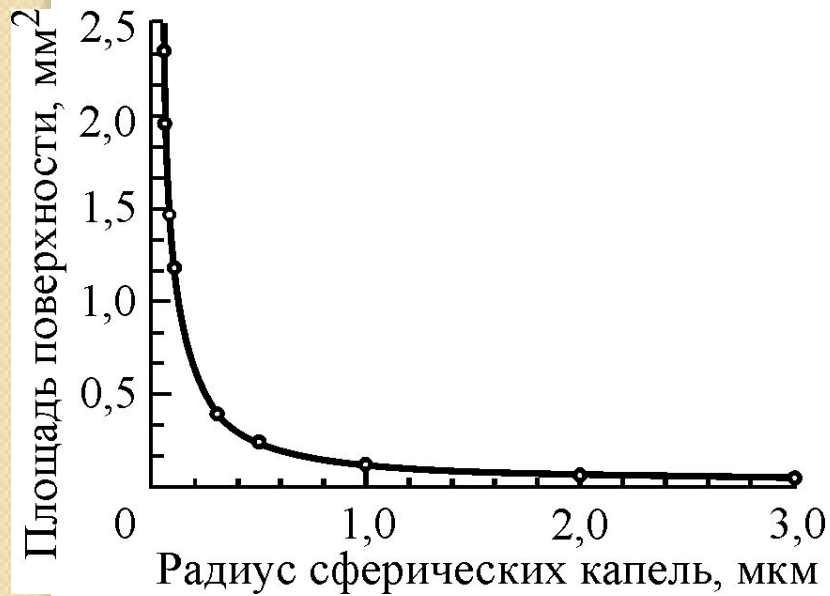


Рис.3. Розрахункова зміна площі поверхні масиву сферичних крапель в залежності від їх радіусу

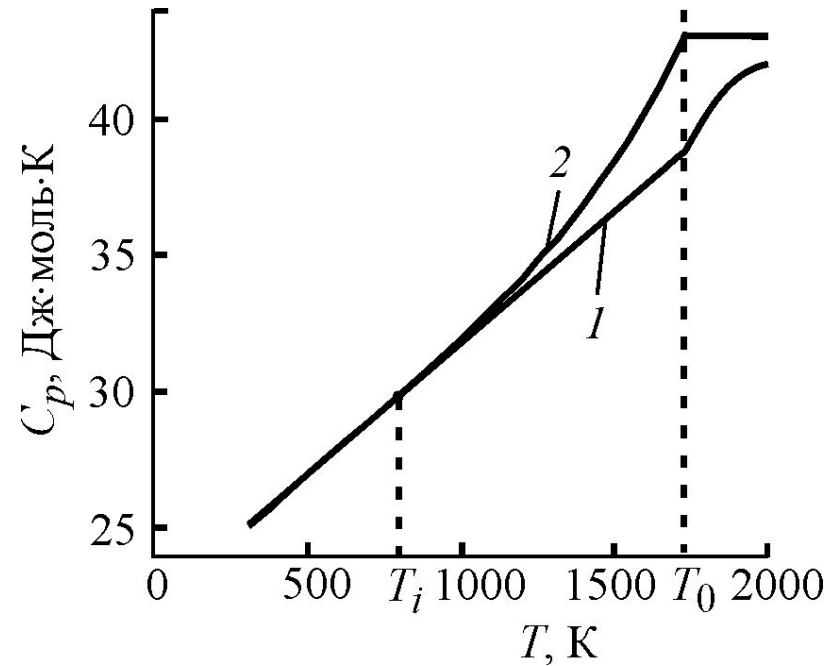


Рис.4. Температурна залежність питомої теплоємності нікелю в твердому (1) і рідкому станах (2)

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

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

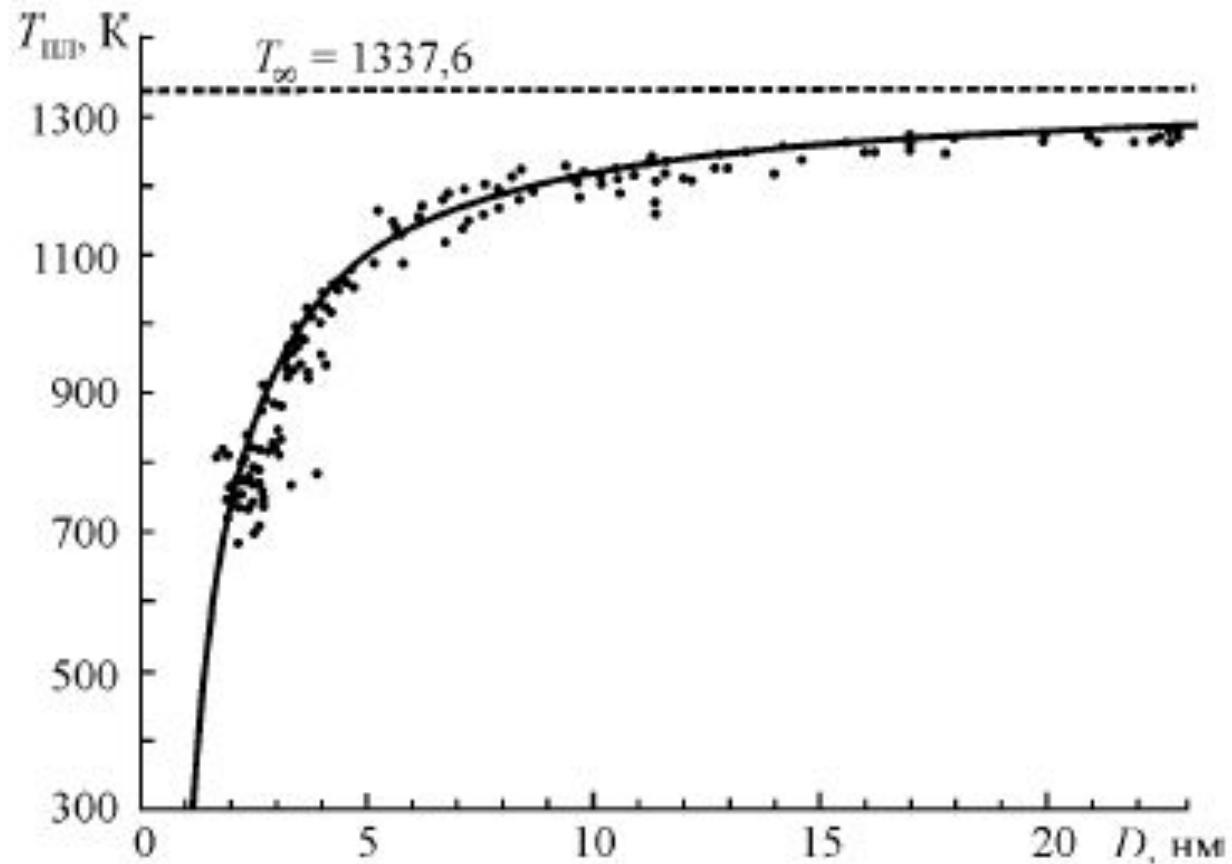


Рис.5. Експериментальні значення та розрахункова крива залежності температури плавлення нанокристалітів золота від їх розміру у відповідності до (II)

3.2 Нитьовидні нанокристали, оточені іншим твердим розчином

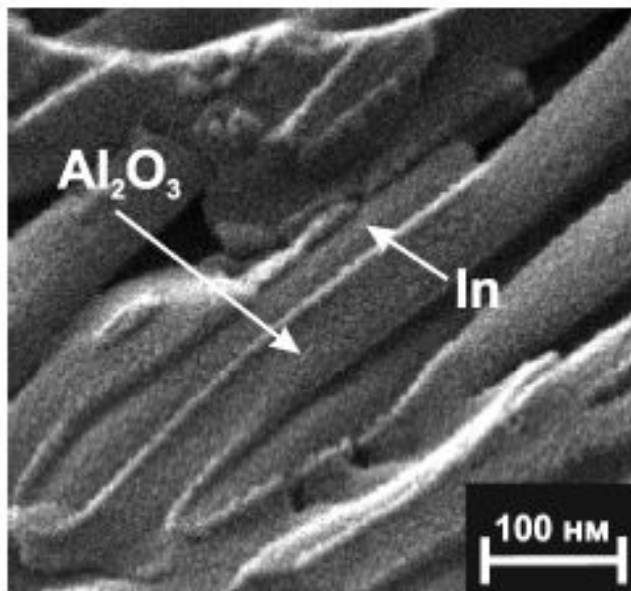


Рис. 6. Нитьовидні нанокристали індію у матриці пористого анодного оксиду алюмінію

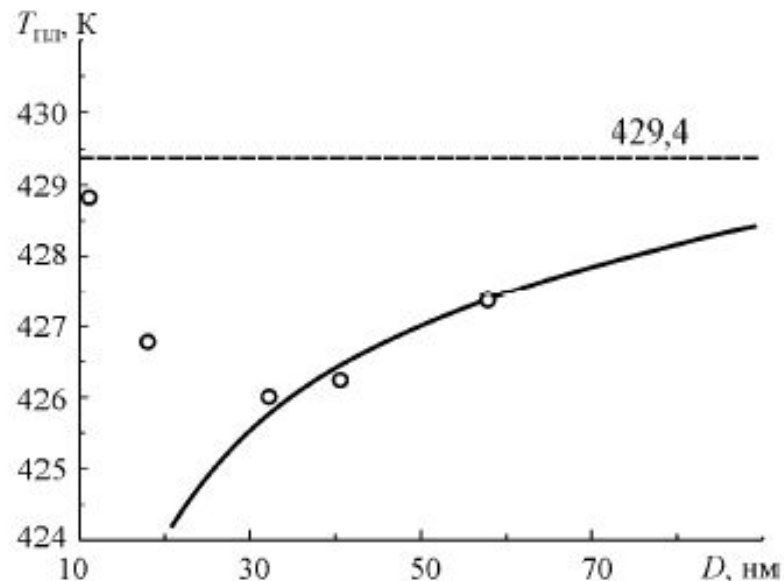


Рис. 7. Експериментальні точки нитьовидних нанокристалів індію у матриці пористого анодного оксиду алюмінію

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

Таблиця І . Вихідні дані для розрахунку температури плавлення нитьовидних нанокристалів In, Cd I Zr

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