

21E02 20232619

1. Write an expression for the Gibbs energy (for one mole of formula unit) for an Fe-M-C ternary FCC solution phase using a formula unit, $(\text{Fe,M})_{(1-\text{va},\text{C})_1}$, and derive the expression for the chemical potential for carbon. Confirm that you are obtaining the following expression.

$$\begin{aligned} H_C = & -y_{\text{Fe}}^{\circ} G_{\text{Fe}1\text{y}} - y_{\text{M}}^{\circ} G_{\text{M}1\text{y}} + y_{\text{Fe}}^{\circ} G_{\text{FeC}} + y_{\text{M}}^{\circ} G_{\text{MC}} \\ & - RT \ln(1-y_C) + RT \ln y_C \\ & - y_{\text{Fe}} y_{\text{M}} L_{\text{FeM}1\text{y}} + y_{\text{Fe}} y_{\text{M}} L_{\text{FeMC}} \\ & + (1-2y_C) y_{\text{Fe}} L_{\text{FeC}1\text{y}} + (1-2y_C) y_{\text{M}} L_{\text{MC}1\text{y}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} G_m = & y_{\text{Fe}} y_C^{\circ} G_{\text{Fe:C}} + y_{\text{M}} y_C^{\circ} G_{\text{M:C}} + y_{\text{Fe}} y_{\text{va}}^{\circ} G_{\text{Fe:va}} + y_{\text{M}} y_{\text{va}}^{\circ} G_{\text{M:va}} + RT(y_{\text{Fe}} \ln y_{\text{Fe}} + y_{\text{M}} \ln y_{\text{M}}) + RT(y_C \ln y_C + y_{\text{va}} \ln y_{\text{va}}) \\ & + y_{\text{Fe}} y_{\text{M}} y_C L_{\text{Fe:M:C}} + y_{\text{Fe}} y_{\text{M}} y_{\text{va}} L_{\text{Fe:M:va}} + y_{\text{Fe}} y_{\text{va}} y_C L_{\text{Fe:C:va}} + y_{\text{M}} y_{\text{va}} y_C L_{\text{M:C:va}} \end{aligned}$$

$$y_{\text{va}} + y_C = 1 \quad \therefore y_{\text{va}} = 1 - y_C$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow G_m = & y_{\text{Fe}} y_C^{\circ} G_{\text{Fe:C}} + y_{\text{M}} y_C^{\circ} G_{\text{M:C}} + y_{\text{Fe}} (1-y_C)^{\circ} G_{\text{Fe:va}} + y_{\text{M}} (1-y_C)^{\circ} G_{\text{M:va}} \\ & + RT(y_{\text{Fe}} \ln y_{\text{Fe}} + y_{\text{M}} \ln y_{\text{M}}) + RT(y_C \ln y_C + (1-y_C) \ln(1-y_C)) \\ & + y_{\text{Fe}} y_{\text{M}} y_C L_{\text{Fe:M:C}} + y_{\text{Fe}} y_{\text{M}} (1-y_C) L_{\text{Fe:M:va}} \\ & + y_{\text{Fe}} y_C (1-y_C) L_{\text{Fe:C:va}} + y_{\text{M}} y_C (1-y_C) L_{\text{M:C:va}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mu_C = \left(\frac{\partial G}{\partial y_C} \right) = & y_{\text{Fe}}^{\circ} G_{\text{Fe:C}} + y_{\text{M}}^{\circ} G_{\text{M:C}} - y_{\text{Fe}}^{\circ} G_{\text{Fe:va}} - y_{\text{M}}^{\circ} G_{\text{M:va}} \\ & + RT \ln y_C + \cancel{RT} - RT \ln(1-y_C) - \cancel{RT} \\ & + y_{\text{Fe}} y_{\text{M}} L_{\text{Fe:M:C}} - y_{\text{Fe}} y_{\text{M}} L_{\text{Fe:M:va}} + y_{\text{Fe}} (1-2y_C) L_{\text{Fe:C:va}} \\ & + y_{\text{M}} (1-2y_C) L_{\text{M:C:va}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \therefore \mu_C = & y_{\text{Fe}}^{\circ} G_{\text{Fe:C}} + y_{\text{M}}^{\circ} G_{\text{M:C}} - y_{\text{Fe}}^{\circ} G_{\text{Fe:va}} - y_{\text{M}}^{\circ} G_{\text{M:va}} \\ & + RT \ln y_C - RT \ln(1-y_C) \\ & + y_{\text{Fe}} y_{\text{M}} L_{\text{Fe:M:C}} - y_{\text{Fe}} y_{\text{M}} L_{\text{Fe:M:va}} + y_{\text{Fe}} (1-2y_C) L_{\text{Fe:C:va}} + y_{\text{M}} (1-2y_C) L_{\text{M:C:va}} \end{aligned}$$

Size Dependency of Melting Point of Crystalline Nano Particles and Nano Wires: A Thermodynamic Modeling

기계공학과 20232619 김태영

1. Introduction

나노 구조의 물질은 독특한 특성으로 인해 많은 주목을 받고 있다. 기본적인 물리적 특징은 물질 입자 크기에 영향을 받는다. 특히 녹는점은 열역학의 기본 특징이기 때문에 입자 크기에 따른 녹는점 예측이 중요하다. 이를 예측하기 위하여 많은 연구가 진행된 바 있다. 하지만 선행 연구들은 입자 크기에 따른 잠열이나 보정계수를 결정해주지 않기 때문에 실험에 의한 fitting이 필요하다. 본 연구는 fitting parameter 없이 나노 입자와 나노 와이어의 입자 크기에 따른 녹는점을 예측하는 새로운 모델을 제시한다. Solid-liquid 상평형을 기반으로 하지만 입자 크기에 따른 표면 에너지를 제시한다.

2. Modeling

본 연구의 가장 중요한 우려는 녹는점 depression을 가장 효율적으로(적은 실험 데이터) 예측하는 것입니다. 최근 논문 들에선 사이즈에 따른 enthalpy of fusion이나 correction factor을 도입하였으나, 위 방법들은 각각 실험 데이터를 통해 피팅 해야 하거나 edge, vertices, face의 각각 에너지들이 차지하는 비중을 계산하는 것이 힘든 문제점이 있다. 본 연구에서는 사이즈에 따른 표면 에너지에 집중한다. 표면 에너지가 표면 원자당 끊어진 bonding의 개수이므로 표면 에너지가 증가하는 것 입자 크기가 작아지는 것을 의미한다. Bulk의 경우, upper layer와 surface layer의 면적이 동일하다. 하지만 구형의 경우 upper layer 면적이 더 크게 된다. 이로 인해 interlayer distance가 차이 나게 된다. Interlayer distance는 표면의 결정학적 방향에 따라 달라지므로 가장 가까운 원자까지의 거리와 동일하거나 그보다 가까워야 한다. 이를 통해 Eq. 8와 같이 사이즈에 따른 녹는점을 모델링 할 수 있다.

3. Result and discussion

실제 실험 데이터와 비교한 결과, 본 연구에서 제시한 모델링이 잘 이루어짐을 확인하였다. 위 모델은 nano wire에서도 적용이 가능하다. Capillarity 항(Eq.3)과 표면 면적(Eq.6)항을 변경하면 적용이 가능하다. 또한 nano wire의 결정 방향을 [100], [110], [111]로 변경함에 따라서 녹는점이 변하는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 nano wire의 녹는점도 결정학적 방향에 영향 받음을 알 수 있다. Au와 Sn의 경우 실험 데이터가 존재하여 매칭되는 것을 확인 하였으나, 다른 FCC 결정 물질 (Pt, Ni)이나 근접한 원자까지의 거리가 다른 물질(Mg, W)들의 경우 크기에 따른 녹는점의 실험 데이터가 없어 확인하지 못한다.

4. Conclusion

크기에 따른 표면에너지를 통해 정확하고 다양한 금속 물질에 대한 예측을 하였다. 위 모델은 매개변수가 없고 넓은 범위의 물질에 적용할 수 있습니다.