

phase Transformations Problem Set #1

2022102 01044

$$G_m = y_{Fe} y_c \circ G_{Fe:c} + y_m y_c \circ G_{m:c} + y_{Fe} y_{va} \circ G_{Fe:va} + y_m y_{va} \circ G_{m:va}$$

$$+ RT (y_{Fe} \ln y_{Fe} + y_m \ln y_m) + RT (y_c \ln y_c + y_{va} \ln y_{va})$$

$$+ y_{Fe} y_m y_c L_{Fe,m:c} + y_{Fe} y_m y_{va} L_{Fe,m:va}$$

$$+ y_{Fe} y_c y_{va} L_{Fe:c,va} + y_m y_c y_{va} L_{m:c,va}$$

$$\mu_c = \left(\frac{\partial G_m}{\partial n_c} \right)_{T,P,n_{Fe},n_m,n_{va}} \text{ 을 표현할 수 있다.}$$

$$\mu_{va} = \left(\frac{\partial G_m}{\partial n_{va}} \right)_{T,P,n_{Fe},n_m,n_c} = 0 \text{ 이므로 } \mu_c \text{ 에서 } n_{va} \text{ 를 고정하지 않아도 된다.}$$

$$\therefore \mu_c = \left(\frac{\partial G_m}{\partial n_c} \right)_{T,P,n_{Fe},n_m} = \frac{\partial G_m}{\partial y_c}$$

$$y_{va} = 1 - y_c \text{ 을 이용해 정리하면}$$

$$\mu_c = \frac{\partial G_m}{\partial y_c}$$

$$= -y_{Fe} \circ G_{Fe:va} - y_m \circ G_{m:va} + y_{Fe} \circ G_{Fe:c} + y_m \circ G_{m:c}$$

$$-RT \ln(1 - y_c) + RT \ln y_c$$

$$-y_{Fe} y_m L_{Fe,m:va} + y_{Fe} y_m L_{Fe,m:c} + (1 - 2y_c) y_{Fe} L_{Fe:c,va} + (1 - 2y_c) y_m L_{m:c,va}$$

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

0. abstract

이 논문에서는 크기 의존성에 의해 melting point가 변하는 것을 반영하는 semi-empirical thermodynamic model을 제안한다. 이 model은 표면 에너지에 크기 의존성을 도입해서 다양한 원소의 melting point를 예측하고, 실험 및 MD 결과와 잘 일치했다.

1. introduction

물질을 나노 사이즈까지 줄이면 여러 물리적 특성이 변하는데 melting point도 변한다. 이는 기존의 열역학 데이터를 사용할 때 사이즈가 작아짐에 따라 발생하는 효과를 반영해야한다는 것이다. 여러 모델이 제시되었으나 너무 복잡하다는 문제가 있었으며, 이에 본 연구에서는 fitting parameter 없이 나노 사이즈 물질의 melting point를 예측하는 열역학 모델을 제시한다.

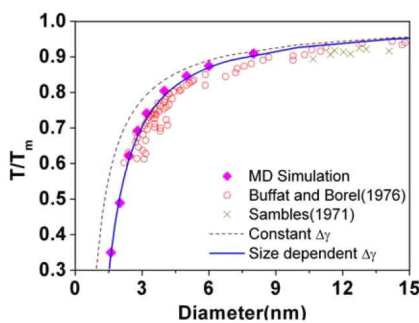
2. modeling

기존 연구들에서는 실험 데이터를 fitting 함으로써 모델 파라미터를 결정하는데, 일반적으로 실험 값이 얻기 힘든 경우가 많다. 그리고 correction factor을 도입하기도 했었는데, 이 방법은 상대적으로 큰 입자에 대해서만 잘 적용된다.

이 논문에서는 표면 에너지의 크기 의존성에 주목한다. 표면 에너지 증가한다는 것은 broken bond의 수가 증가했다고 볼 수 있는데, 입자의 크기가 감소할수록 입자 당 표면에너지가 증가한다. 식을 정리하면 다음과 같다.

$$\Delta T_m = \frac{2V_s T_m}{r \Delta H_m} \Delta \gamma \left(1 + \frac{r_e}{r}\right)^2$$

3. Result and Discussion



위의 수식을 적용한 결과는 왼쪽과 같다. 새로운 식은 Au 나노 입자의 melting point를 잘 예측했으며, 실험 및 MD 결과와 잘 일치했다.

위의 식을 표면적이 r에 비례하게 반영하여 nano wire에도 적용해 봤을 때도 MD 결과와 잘 일치하는 결과가 나왔다.

Au 뿐만 아니라 Pt, Ni, Mg, W에도 적용을 해봤으며 이 역시 실험 데이터 및 MD 결과와 잘 일치했고, 이에 따라 본 모델이 다양한 원소의 nano particle과 nano wire의 melting point를 잘 예측할 수 있음을 보였다.

4. Conclusion

표면 에너지의 크기 의존성을 도입함으로써 다양한 금속 원소에 대한 nano size melting point를 잘 예측하는 열역학 모델을 제시했다.