



## پژوهش‌نامه ریخته‌گری

### مقاله پژوهشی:

## مدل‌سازی ترمودینامیکی رفتار ذوب نانو ذرات فلزی جاسازی شده در فاز زمینه

محدثه داوری<sup>۱</sup>، محمد امین جباره<sup>۲\*</sup>

۱- کارشناس ارشد، گروه مهندسی مواد و پلیمر، دانشکده فنی، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار، ایران.

۲- استادیار، گروه مهندسی مواد و پلیمر، دانشکده فنی، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار، ایران.

\* نویسنده مکاتبه کننده: Email: m.jabbareh@hsu.ac.ir

### چکیده:

دریافت: ۱۳۹۹/۰۸/۱۶

پذیرش: ۱۳۹۹/۱۱/۱۹

دمای ذوب یکی از مهمترین ویژگی‌های وابسته به اندازه در نانوذرات است. مطالعه تجربی دمای ذوب نانو ذرات بسیار پیچیده است از این رو مدل‌های ریاضی مختلفی جهت پیش‌بینی دمای ذوب نانو ذرات آزاد و نانو ذرات جاسازی شده در فاز زمینه ارائه شده است. با این حال اغلب این مدل‌ها صرفاً بر مبنای خصوصیات فاز جامد ارائه شده‌اند و ویژگی‌های فاز مایع را در نظر نمی‌گیرند. این امر موجب می‌شود که نتایج حاصل از این مدل‌ها عمدتاً با خطای زیادی همراه باشد. لذا ارائه مدل‌های جدید که دقت محاسباتی بالاتری داشته باشند، امری ضروری است. در تحقیق حاضر، بر اساس محاسبه انرژی آزاد گیبس فاز جامد و مایع، مدلی ترمودینامیکی جهت محاسبه دمای ذوب نانو ذرات جاسازی شده در فاز زمینه ارائه شده است. مدل ارائه شده جهت محاسبه دمای ذوب در سه سیستم متفاوت شامل نانو ذرات نقره در زمینه نیکل و نانوذرات سرب در زمینه مس و روی مورد استفاده قرار گرفت. نتایج نشان داد که در سیستم‌های مورد مطالعه کاهش اندازه ذرات موجب افزایش دمای ذوب نانوذرات خواهد شد. مقایسه نتایج حاصل از مدل با داده‌های تجربی و همچنین نتایج حاصل از مدل‌های موجود، دقت بالاتر مدل ارائه شده در مقایسه با سایر مدل‌ها را تایید می‌کند. علاوه بر اندازه، اثر شکل نانو ذرات بر دمای ذوب آنها مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که تغییر دمای ذوب با تغییر شکل نانو ذرات تنها در نانوذرات کوچک‌تر از ۱۰ نانومتر مشهود است.

### واژه‌های کلیدی:

نانو ذره،

ترمودینامیک،

دمای ذوب،

مدل‌سازی.

### ارجاع به این مقاله:

محدثه داوری، محمد امین جباره، مدل‌سازی ترمودینامیکی رفتار ذوب نانو ذرات فلزی جاسازی شده در فاز زمینه، پژوهش‌نامه ریخته‌گری، زمستان ۱۳۹۹، جلد ۴، شماره ۴، صفحات ۲۲۷-۲۲۶.

شناسه دیجیتال: (DOI): 10.22034/FRJ.2021.256081.1132

### ۱- مقدمه

مستقیمی با دمای ذوب نانو ذرات دارد [۶]، به طوری که بر اساس نسبت دمای ذوب نانو ذره به دمای ذوب همان ماده در حالت توده‌ای می‌توان سایر ویژگی‌های نانو ذرات را پیش‌بینی کرد. از این رو دمای ذوب یکی از مهمترین ویژگی‌های فیزیکی در نانو ذرات محسوب می‌شود که مطالعه آن به منظور طراحی مواد جدید و توسعه کاربرد این مواد ضروری است. مطالعات انجام شده نشان می‌دهد دمای ذوب، ارتباط مستقیمی با اندازه ذرات دارد. برای نانو ذرات آزاد با کاهش اندازه ذره، دمای ذوب نیز کاهش می‌یابد [۷، ۸]. این مسئله به دلیل افزایش نسبت اتم‌های سطحی به کل اتم‌های سیستم است که به طور کلی

امروزه نانو ذرات به دلیل خواص ویژه‌ای که از خود نشان می‌دهند مورد توجه محققین و صنایع قرار گرفته‌اند [۱، ۲]. نانوذرات را می‌توان به شکل نانو ذرات آزاد<sup>۱</sup> مورد استفاده قرار داد، با این حال در بسیاری از موارد نانو ذرات در یک فاز زمینه قرار می‌گیرند. به این‌گونه نانو ذرات، نانو ذرات جاسازی شده<sup>۲</sup> می‌گویند. نانو ذرات جاسازی شده می‌توانند در کاربردهای گوناگونی از جمله به عنوان کاتالیست [۳]، مواد تغییر فاز دهنده [۴] و در صنایع دارویی [۵] مورد استفاده قرار گیرند. مشخص شده است که ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نانو ذرات ارتباط

<sup>2</sup> Embedded nanoparticles

<sup>1</sup> Free nanoparticles

[۱۸]. به علاوه محققین مختلف مقادیر متفاوتی را برای ثابت ماده ( $\beta$ ) پیشنهاد کرده‌اند [۱۷، ۱۹-۲۲] که طبیعتاً استفاده از هر کدام از این مقادیر پاسخ‌های متفاوتی را حاصل خواهد کرد. ژائو<sup>۵</sup> و همکاران [۱۸] با در نظر گرفتن نوع فصل مشترک مدلی را جهت محاسبه دمای ذوب نانو ذرات جاسازی شده ارائه کردند. بر اساس این مدل افزایش دمای ذوب با کاهش اندازه ذره تنها زمانی روی می‌دهد که فصل مشترک ذره / زمینه کوهزنت باشد. سایرین نیز مدل‌های متنوعی برای پیش بینی دمای ذوب نانو ذرات جاسازی شده پیشنهاد کرده‌اند [۲۳، ۱۹، ۲۵]. با وجود سادگی، تمامی این مدل‌ها تنها بر اساس ویژگی‌های ماده در حالت جامد ارائه شده‌اند و شرایط فیزیکی فاز مایع را در نظر نمی‌گیرند، لذا نمیتوانند ماهیت ترمودینامیکی فرایند را به درستی بیان کنند [۲۶]. برای رفع این نقیصه لو<sup>۶</sup> و همکاران [۲۷] مدلی را بر مبنای محاسبه انرژی آزاد گیبس سیستم ارائه کردند. هرچند این مدل بسیاری از نواقص مدل‌های قبلی را رفع می‌کند با این حال در این مدل، محاسبه انرژی فصل مشترک ذره/زمینه با ساده‌سازی‌های فراوانی همراه است. به عنوان مثال اثر اندازه ذرات بر انرژی فصل مشترک لحاظ نشده است که می‌تواند باعث کاهش دقت محاسبات به خصوص برای نانو ذرات کوچک‌تر از ۱۰ نانومتر شود [۲۸].

با توجه به موارد فوق در این تحقیق مدلی ترمودینامیکی جهت محاسبه دمای ذوب نانو ذرات جاسازی شده ارائه شده است. این مدل می‌تواند علاوه بر اثر اندازه، تاثیر سایر عوامل از جمله شکل نانو ذرات و کوهزنی فصل مشترک را بر دمای ذوب نانو ذرات جاسازی شده پیش بینی نماید. مدل ارائه شده برای محاسبه دمای ذوب نانوذرات نقره جاسازی شده در زمینه نیکل و نانو ذرات سرب در دو زمینه مس و روی مورد استفاده قرار گرفت. نتایج با نتایج تجربی موجود و نتایج حاصل از مدل‌های ارائه شده قبلی مقایسه شد. همچنین اثر شکل ذرات بر تغییرات دمای ذوب مورد بحث قرار گرفت.

## ۲- مدل

از نظر ترمودینامیکی دمای ذوب دمایی است که در آن مقدار انرژی آزاد گیبس سیستم در دو فاز جامد و مایع با یکدیگر برابر باشد. به عبارت دیگر اختلاف انرژی آزاد گیبس در دو فاز جامد و مایع صفر باشد ( $\Delta G^{S/L} = 0$ ). بنابراین جهت محاسبه دمای ذوب به روش ترمودینامیکی، لازم است انرژی آزاد گیبس سیستم مورد نظر در دو حالت جامد و مایع به صورت تابعی از

باعث افزایش سطح انرژی آزاد سیستم و ناپایدار شدن نانو ذرات در مقایسه با حالت توده‌ای ماده می‌شود. بر خلاف نانو ذرات آزاد، در نانو ذرات جاسازی شده، در بسیاری از موارد شاهد افزایش دمای ذوب با کاهش اندازه ذرات هستیم [۹-۱۱].

از آنجا که مطالعه تجربی دمای ذوب نانو ذرات بسیار دشوار است، عمدتاً از مدل‌های ریاضی و شبیه سازی رایانه‌ای جهت پیش بینی دمای ذوب نانو ذرات استفاده می‌شود [۶]. دو رویکرد اصلی در این زمینه وجود دارد. اول استفاده از شبیه‌سازی‌های مقیاس اتمی مبتنی بر روش‌هایی مانند دینامیک مولکولی، مونت کارلو و تئوری تابع چگالی<sup>۳</sup> که همگی آنها از نظر محاسباتی بسیار پر هزینه هستند [۱۲]. لذا عمدتاً محدود به مطالعه ذراتی با ابعاد بسیار کوچک (کمتر از ۱۰ نانومتر) می‌شوند [۱۳]. رویکرد دوم، استفاده از مدل‌هایی مبتنی بر بسط مدل‌های کلاسیک به سیستم‌های نانو است. در این حالت هزینه محاسبات به شدت کاهش خواهد یافت در نتیجه امکان مدل‌سازی رفتار نانوذراتی با ابعاد تا ۱۰۰ نانومتر فراهم خواهد شد [۶]. محدودیت اصلی در این دسته از مدل‌ها دقت کم محاسبات برای نانو ذراتی با ابعاد کمتر از ۵ نانومتر است [۱۴]. در این ابعاد امکان تغییر شکل نانو ذرات به منظور کاهش انرژی سیستم وجود دارد [۱۵]. همچنین سهم اتم‌های موجود در لبه‌ها و گوشه‌ها در تعیین انرژی سطحی افزایش پیدا می‌کند [۱۶] که معمولاً مدل‌های کلاسیک نمی‌توانند این عوامل را در انجام محاسبات لحاظ نمایند.

تا کنون مدل‌های مختلفی جهت پیش‌بینی دمای ذوب نانو ذرات جاسازی شده بر مبنای روش دوم توسعه یافته است. ناند<sup>۴</sup> و همکاران [۱۷] رابطه

$$T_m^{NP} / T_m^{bulk} = 1 - (\beta/d)(1 - \gamma_m/\gamma_{NP})$$

را برای محاسبه دمای ذوب نانو ذرات جاسازی شده ارائه کردند که در آن  $\gamma_m$  انرژی سطحی فاز زمینه،  $\gamma_{NP}$  انرژی سطحی نانو ذره در حالت توده‌ای،  $d$  قطر نانو ذره و  $\beta$  ثابت ماده است. بر اساس این مدل افزایش دمای ذوب با کاهش اندازه ذره زمانی رخ می‌دهد که انرژی سطحی فاز زمینه بزرگتر از انرژی سطحی نانو ذره در حالت توده‌ای باشد. از آنجا که انرژی سطحی ارتباط مستقیمی با دمای ذوب دارد می‌توان نتیجه گرفت بر اساس این مدل افزایش دمای ذوب با کاهش اندازه ذره زمانی رخ می‌دهد که دمای ذوب فاز زمینه بیشتر از دمای ذوب نانو ذره در حالت توده‌ای باشد. این در حالی است که در بسیاری از سیستم‌ها (مثلاً نانو ذره طلا در زمینه سیلیسی) با وجود شرایط فوق، برخلاف پیش‌بینی مدل ناند، کاهش دمای ذوب نانو ذره با کاهش اندازه مشاهده می‌شود

<sup>5</sup> Zhao

<sup>6</sup> Luo

<sup>3</sup> Density functional theory

<sup>4</sup> Nanda

ذره در فاز  $i$  هستند. همچنین ضرایب  $k$ ،  $\alpha$  و  $c$  به ترتیب اثر بازآرایی اتمی در فصل مشترک، شکل نانو ذره و کوهرنسی فصل مشترک را بیان می‌کنند. مقدار  $c=1$  بیانگر فصل مشترک کاملاً کوهرنس است. کاهش مقدار  $c$  به معنی کاهش کوهرنسی در فصل مشترک بوده و  $c=0$  رفتار نانو ذره آزاد را مدل می‌کند. در واقع در رابطه فوق عبارت  $-\frac{1}{2}c \left[1 + \frac{E_m}{E_p^i}\right]$  بیانگر اثر فاز زمینه بر انرژی فصل مشترک و جمله  $\alpha h/2r$  بیانگر اثر شکل و اندازه ذرات بر انرژی فصل مشترک است. تحقیقات نشان داده است که فصل مشترک ذره فلزی با زمینه فلزی برای ابعاد ذره کمتر از ۱۰۰ نانومتر عمدتاً به صورت کاملاً کوهرنس است [۳۴] همچنین نشان داده شده است که فصل مشترک مایع - جامد از لحاظ اتمی ساختاری مشابه فصل مشترک جامد - جامد کوهرنس دارد [۳۵] لذا در این تحقیق مقدار  $c$  برای هر دو فصل مشترک جامد - جامد و مایع - جامد برابر یک در نظر گرفته شد. مقدار فاکتور شکل برای نانوذرات کروی برابر با یک است و با تغییر شکل نانو ذره این مقدار تغییر می‌کند. در این تحقیق مقادیر ۱، ۱/۲۴ و ۱/۴۹ که به ترتیب معرف نانو ذرات کروی، مکعبی و تتراهدرال [۳۶] هستند مورد استفاده قرار گرفته است. بر اساس توضیحات ارائه شده در مرجع [۳۳]، از نظر تئوری  $k$  می‌تواند مقادیری بین صفر تا ۱۱/۳ داشته باشد. بدون در نظر گرفتن باز آرایایی فصل مشترک، مقدار  $k$  برابر با ۰/۳ خواهد بود که در این تحقیق از مقدار ۰/۳ برای  $k$  استفاده شده است.

برای محاسبه انرژی فصل مشترک در حالت توده‌ای از مدل ارائه شده در مرجع [۳۷] استفاده شد. بر اساس این مدل مقدار انرژی فصل مشترک جامد - جامد دو فلز  $A$  و  $m$  که به ترتیب معرف ذره و زمینه هستند از رابطه (۶) و انرژی فصل مشترک مایع - جامد آنها از رابطه (۷) محاسبه می‌شود.

$$\gamma_{bulk}^{Asol/msol} = 2\mu\Omega_{A/m}^{solid}/\omega_{A/m} \quad (6)$$

$$\gamma_{bulk}^{Aliq/msol} = (2\mu\Omega_{A/m}^{liquid} + 0.29\Delta H_m)/\omega_{A/m} \quad (7)$$

در روابط فوق  $\Omega_{A/m}^i$  انرژی برهمکنش<sup>۹</sup> دو فلز  $A$  و  $m$  در فاز جامد یا مایع است که تابعی از دما و ترکیب شیمیایی است.  $\Delta H_m$  انتالپی ذوب عنصر  $m$  است و  $\mu$  ضریبی است که تابعی از عدد همسایگی اتمی در حجم و فصل مشترک دو فلز است. مقدار  $\mu$  برای فصل مشترک جامد-جامد ۰/۲۵ و برای فصل مشترک جامد - مایع ۰/۱۸ است [۳۷].  $\omega_{A/m}$  سطح مولار<sup>۱۰</sup> بین دو فلز است که از رابطه (۸) محاسبه می‌شود [۳۷].

دما تعریف شود. برای یک نانو ذره جاسازی شده، انرژی آزاد گیبس در دو حالت جامد و مایع به ترتیب با معادلات (۱) و (۲) قابل تعریف است.

$$G_{NP}^{sol} = G_{bulk}^{sol} + G_{interface}^{sm} \quad (1)$$

$$G_{NP}^{liq} = G_{bulk}^{liq} + G_{interface}^{lm} \quad (2)$$

که در آن  $G_{NP}^{sol}$  و  $G_{NP}^{liq}$  به ترتیب انرژی آزاد گیبس نانوذره جامد و مایع،  $G_{bulk}^{sol}$  و  $G_{bulk}^{liq}$  انرژی آزاد جامد و مایع در حالت توده‌ای و  $G_{interface}^{lm}$  و  $G_{interface}^{sm}$  انرژی آزاد گیبس فصل مشترک نانو ذره جامد و مایع با زمینه است. به طور کلی انرژی آزاد توده‌ای برای هر عنصر در هر فاز مشخص بر اساس رابطه (۳) تعریف می‌شود [۲۹].

$$G_{bulk}^i = a^i + b^i T + c^i T \ln T + \sum d^i T^n \quad (3)$$

که در آن  $a^i$ ،  $b^i$ ،  $c^i$  و  $d^i$  ضرایب تجربی،  $T$  دما،  $n$  متغیری بین ۰-۹ و ۹+ است و  $i$  معرف فاز مورد نظر است. انرژی آزاد گیبس فصل مشترک بر اساس رابطه (۴) قابل تعریف است [۳۰].

$$G_{interface}^{im} = 2V_m\gamma^{im}/r \quad (4)$$

که در آن  $r$  شعاع نانو ذره  $V_m$  حجم مولی نانو ذره در فاز مورد نظر و  $\gamma^{im}$  انرژی فصل مشترک نانوذره در فاز  $i$  با زمینه است. تاکنون مدل‌های مختلفی برای محاسبه انرژی فصل مشترک ذره و زمینه ارائه شده است [۱۹، ۳۱، ۳۲]. در اینجا مدل ارائه شده توسط نویسندگان [۳۳] مورد استفاده قرار گرفته است. مزیت این مدل در مقایسه با سایر مدل‌های ارائه شده این است که همزمان اثر چهار عامل اندازه و شکل نانوذرات، کوهرنسی فصل مشترک و بازآرایی چیدمان اتمی  $\gamma$  در فصل مشترک را در محاسبه انرژی فصل مشترک لحاظ می‌کند. جزئیات مدل در مرجع [۳۳] ارائه شده است. بر اساس این مدل انرژی فصل مشترک ذره و زمینه از رابطه (۵) محاسبه می‌شود.

$$\gamma^{im} = \gamma_{bulk}^{im} \left[ 1 - k \left( \alpha \frac{h}{2r} \right) \left( 1 - \frac{1}{2} c \left[ 1 + \frac{E_m}{E_p^i} \right] \right) \right] \quad (5)$$

در این رابطه  $\gamma_{bulk}^{im}$  انرژی فصل مشترک در حالت توده‌ای،  $h$  قطر اتمی اتم‌های نانو ذره،  $r$  شعاع نانو ذره،  $E_m$  انرژی چسبندگی<sup>۸</sup> اتم‌های زمینه در حالت جامد و  $E_p^i$  انرژی چسبندگی اتم‌های نانو

<sup>9</sup> Interaction parameter

<sup>10</sup> Molar interface area

<sup>7</sup> Atomic relaxation and atomic reconstruction

<sup>8</sup> Cohesive energy

انرژی آزاد گیبس عناصر در حالت توده‌ای از مرجع [۲۹] استخراج شد. همچنین پارامتر برهمکنش ( $\Omega$ ) برای سیستم‌های فوق به ترتیب از مراجع [۳۹]، [۴۰] و [۴۱] استخراج شدند. مقادیر مربوط به سایر کمیت‌ها در جدول (۱) ارائه شده است.

### ۳- نتایج و بحث

انرژی سطحی یکی از عوامل اصلی رفتار متفاوت نانو ذرات در مقایسه با حالت توده‌ای ماده است. شکل (۲) به عنوان نمونه تغییرات انرژی فصل مشترک جامد - جامد را بر حسب اندازه نانو ذرات در سیستم نقره / نیکل نشان می‌دهد. شکل نانو ذرات کروی در نظر گرفته شده است. محاسبات در دمای ۶۱۷/۵ کلون (نصف دمای ذوب نقره در حالت توده‌ای) انجام شده است. همانطور که مشاهده می‌شود برای نانو ذراتی با فصل مشترک کاملاً کوهنت ( $c=1$ ) کاهش اندازه ذرات موجب افزایش انرژی فصل مشترک شده است. در مقابل انرژی سطحی نانو ذرات آزاد ( $c=0$ ) با کاهش اندازه ذرات کاهش یافته است. با توجه به رابطه (۵) در شرایطی که  $c=0$  باشد اثر فاز زمینه بر انرژی فصل مشترک در محاسبات لحاظ نخواهد شد لذا رابطه انرژی فصل مشترک به صورت کلی  $\gamma^{NP} = \gamma_{bulk} \left[ 1 - \frac{x}{2r} \right]$  قابل بیان خواهد بود. این رابطه یک رابطه شناخته شده کلی برای بیان اثر اندازه بر خواص مختلف نانو ذرات آزاد است. در شرایطی که  $c=1$  باشد اثر فاز زمینه بر انرژی فصل مشترک نیز در محاسبات لحاظ خواهد شد. با توجه به داده‌های جدول (۱) در سیستم نقره/نیکل نسبت  $E_m/E_p^i$  بزرگتر از یک است لذا جمله  $\left( 1 - \frac{1}{2}c \left[ 1 + \frac{E_m}{E_p^i} \right] \right)$  مقداری منفی خواهد داشت در نتیجه رابطه انرژی فصل مشترک به صورت کلی  $\gamma^{NP} = \gamma_{bulk} \left[ 1 + \frac{x}{2r} \right]$  قابل بیان است که نشان می‌دهد با کاهش اندازه ذره انرژی فصل مشترک در این سیستم افزایش می‌یابد. افزایش انرژی فصل مشترک در سیستم نقره / نیکل

$$\omega_{A^i/m} = \sqrt{\omega_{A^i} \omega_m} \quad (8)$$

که در آن  $\omega_j$  سطح مولار ماده  $j$  در فاز مورد نظر است که از رابطه (۹) محاسبه می‌شود.

$$\omega_j = 1.1 N^{1/3} V_{mj}^{2/3} \quad (9)$$

در رابطه فوق  $N$  عدد آووگادرو و  $V_{mj}$  حجم مولی عنصر  $j$  است. مدل‌های مختلفی برای تعیین حجم مولی عناصر به صورت تابعی از دما پیشنهاد شده است [۳۰، ۳۸]. در این تحقیق از مدل ارائه شده در مرجع [۳۰] برای محاسبه حجم مولی دو فاز مایع (رابطه (۱۰)) و جامد (رابطه (۱۱)) استفاده شد.

$$V_{m,liq} = V_m^0 [1 + \delta(T - T_m)] \quad (10)$$

$$V_{m,solid} = V_m^0 [1 + \delta(T - T_m)] / (1 + v) \quad (11)$$

در روابط فوق  $\delta$  ضریب انبساط حرارتی حجمی مایع در دمای ذوب،  $T_m$  دمای ذوب،  $v$  نسبت تغییرات حجمی در اثر ذوب و  $V_m^0$  حجم مولی مایع در نقطه ذوب است.

جهت انجام شبیه سازی، معادلات فوق به صورت یک کد رایانه‌ای در محیط نرم‌افزار Mathematica پیاده‌سازی شد. با استفاده از این کد امکان محاسبه مقادیر انرژی فصل مشترک و انرژی آزاد گیبس سیستم بر حسب متغیرهایی مانند دما و اندازه ذرات وجود دارد. برای محاسبه دمای ذوب در هر اندازه ذره مشخص، ابتدا توابع انرژی آزاد فازهای مایع و جامد در بازه دمایی ۳۰۰ تا ۳۰۰۰ کلون بر حسب دما محاسبه شدند. سپس اختلاف انرژی آزاد دو فاز  $(\Delta G^{S/L})$  در تمام بازه دمایی تعیین شد. دمایی که در آن اختلاف انرژی آزاد صفر محاسبه شده است به عنوان دمای ذوب ثبت شد. فلوجارت انجام محاسبات در شکل (۱) ارائه شده است. با توجه به داده‌های تجربی موجود، سه سیستم نقره/نیکل، سرب/مس و سرب/روی برای انجام شبیه‌سازی‌ها انتخاب شدند.

جدول ۱- کمیت‌های ترمودینامیکی مورد استفاده در شبیه سازی‌های رایانه‌ای

مرجع	مقدار					علامت	نام متغیر
	Pb	Ag	Zn	Cu	Ni		
[۴۲]	149 (solid)	284 (solid)	171(solid)	336(solid)	428(solid)	E	انرژی چسبندگی (kJ/mol)
[۴۳]	144 (liquid)	258 (liquid)	-	-	-		
[۴۴]	-	-	7.28	13	17.15	$\Delta H$	انتالپی ذوب (kJ/mol)
[۴۵]	0.36	0.32	-	-	-	h	قطر اتمی (nm)
[۴۳]	$19.4 \times 10^{-6}$	$11.6 \times 10^{-6}$	$9.94 \times 10^{-6}$	$7.94 \times 10^{-6}$	$7.43 \times 10^{-6}$	$V_m^0$	حجم مولی در دمای ذوب ( $m^3/mol$ )
[۴۳]	$1.24 \times 10^{-4}$	$0.98 \times 10^{-4}$	$1.5 \times 10^{-4}$	$1.0 \times 10^{-4}$	$1.5 \times 10^{-4}$	$\delta$	ضریب انبساط حرارتی حجمی ( $1/K$ )
[۴۴]	600.7	1235	692.7	1358	1728	Tm	دمای ذوب (K)
[۴۶]	3.81	3.51	4.08	3.96	6.3	v	نسبت تغییرات حجمی (%)

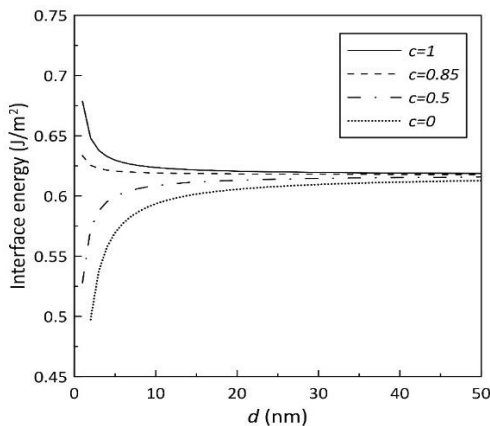
توسط محققین دیگر نیز پیش بینی شده است [۴۷]. با توجه به اینکه نسبت  $E_m/E_p^i$  در دو سیستم سرب / مس و سرب / روی نیز بزرگتر از یک است، تغییرات انرژی فصل مشترک با اندازه ذره در این دو سیستم نیز مشابه سیستم نقره / نیکل خواهد بود. شکل (۲) همچنین نشان می‌دهد که با کاهش می‌زان کوهرنسی، اثر فاز زمینه بر انرژی فصل مشترک به تدریج کاهش می‌یابد تا جایی که در فصل مشترک‌های با کوهرنسی پایین (غیر کوهرنس) تغییرات انرژی فصل مشترک با اندازه ذره رفتار کاملاً متفاوتی در مقایسه با شرایط کاملاً کوهرنس دارد. به عنوان نمونه به ازای  $c=0.5$  بر خلاف فصل مشترک کاملاً کوهرنس انرژی فصل مشترک با کاهش اندازه ذره کاهش یافته است.

لازم به ذکر است با توجه به اینکه نتایج محاسبات برای فصل مشترک جامد - جامد ارائه شده است، دمای محاسبات (۶۱۷/۵ کلوین) به گونه‌ای انتخاب شد که با اطمینان بتوان گفت ذرات در تمام اندازه‌ها در حالت جامد قرار دارند. به علاوه باید توجه داشت که بر اساس معادلات (۵) و (۶) مشخص است که تغییر دما، روند کلی منحنی انرژی فصل مشترک - اندازه را تغییر نمی‌دهد هر چند که مقدار انرژی فصل مشترک با تغییر دما تغییر خواهد کرد. بنابراین تحلیل‌های ارائه شده در این دما برای سایر دماهای کمتر از دمای ذوب نیز صادق است.

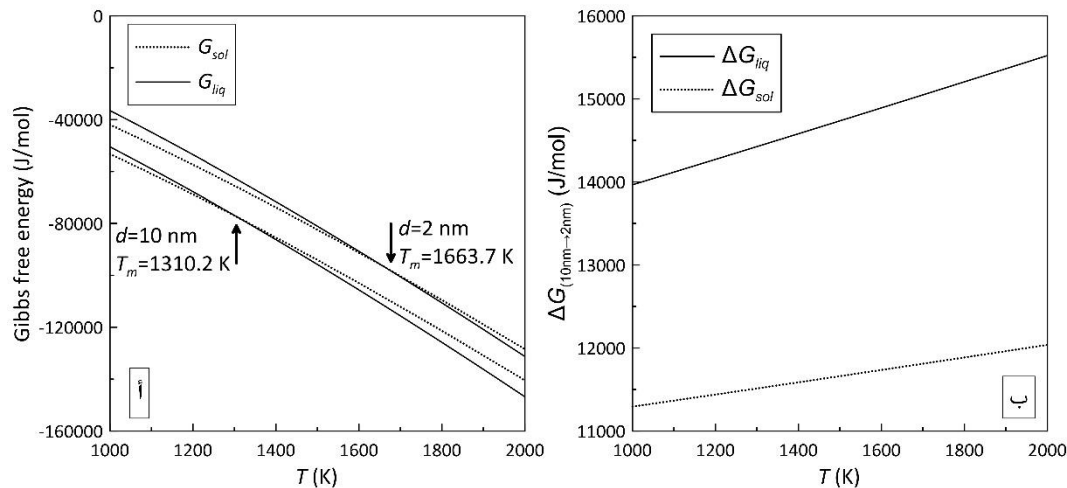
شکل (۳-الف) تغییرات انرژی آزاد گیبس فاز جامد و مایع را برای نانو ذرات نقره در سیستم نقره / نیکل در دو اندازه ذره ۱۰ و ۲ نانو متر بر حسب دما نشان می‌دهد. محل تلاقی دو منحنی فاز جامد و مایع بیانگر دمای ذوب سیستم است که در آن، دو فاز جامد و مایع از نظر انرژی با هم برابر بوده و می‌توانند با یکدیگر در تعادل باشند. همان‌طور که مشاهده می‌شود با کاهش اندازه ذره، انرژی هر دو فاز جامد و مایع افزایش یافته است. این مسئله ناشی از افزایش سهم انرژی آزاد سطحی در انرژی آزاد کل سیستم است [۲۸]. افزایش سطح انرژی سیستم به طور کلی به معنی ناپایدار شدن سیستم و کاهش دمای ذوب است. با این حال با توجه به شکل (۳-ب) که اختلاف انرژی آزاد گیبس دو ذره ۱۰ و ۲ نانومتری (  $\Delta G_{10-2}^i = G_{10\text{ nm}}^i - G_{2\text{ nm}}^i$  ) را در دماهای مختلف نشان می‌دهد، مشاهده می‌شود که با کاهش اندازه ذره از ۱۰ نانومتر به ۲ نانومتر، انرژی سیستم در فاز مایع بیش از فاز جامد افزایش یافته است و از آنجا که دمای ذوب بر مبنای نسبت انرژی آزاد گیبس در دو فاز جامد و مایع تعیین می‌شود شاهد افزایش دمای ذوب با کاهش اندازه ذرات هستیم. افزایش دمای ذوب نانو ذرات جاسازی شده در ماتریس با کاهش اندازه ذره در سیستم‌های مختلفی از جمله نانو ذرات سرب در ماتریس مس و آلومینیوم [۹، ۴۸، ۴۹]، نانو ذرات ایندیم در ماتریس آلومینیوم [۱۱] و نانو ذرات نقره در



شکل ۱- فلوچارت برنامه رایانه‌ای محاسبه دمای ذوب بر اساس مدل ارائه شده



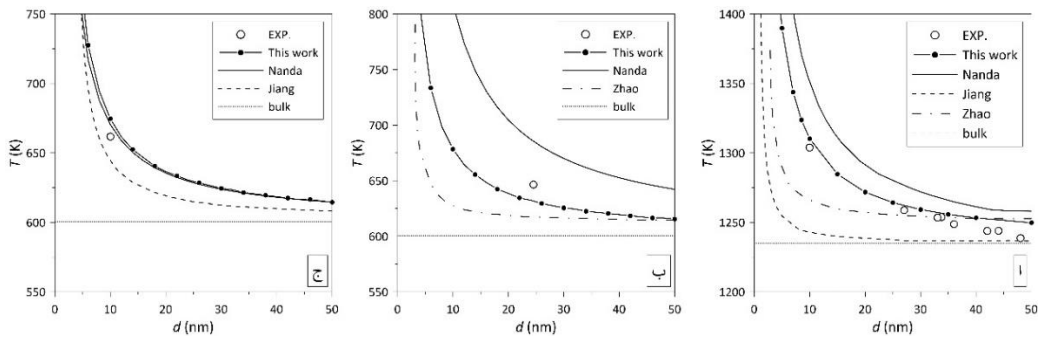
شکل ۲- تغییرات انرژی فصل مشترک جامد - جامد در سیستم نقره / نیکل بر حسب اندازه نانو ذره نقره برای فصل مشترک‌هایی با کوهرنسی متفاوت ( $c=0, 0.5, 0.85, 1$ ) و نانو ذره آزاد ( $c=0$ )



شکل ۳- (الف) انرژی آزاد گیبس فاز جامد و مایع برای نانو ذره نقره جاسازی شده در ماتریس نیکل در دو اندازه ذره ۱۰ و ۲ نانومتر. پیکان‌ها محل تلاقی دو نمودار که معرف دمای ذوب است را نشان می‌دهند. (ب) اختلاف انرژی آزاد گیبس بین ذرات ۱۰ و ۲ نانومتری برحسب دما برای فازهای جامد و مایع. در تمام بازه دمایی تغییر انرژی ناشی از تغییر اندازه ذره در فاز مایع بیشتر از فاز جامد است ( $\Delta G_{liq} > \Delta G_{sol}$ ).

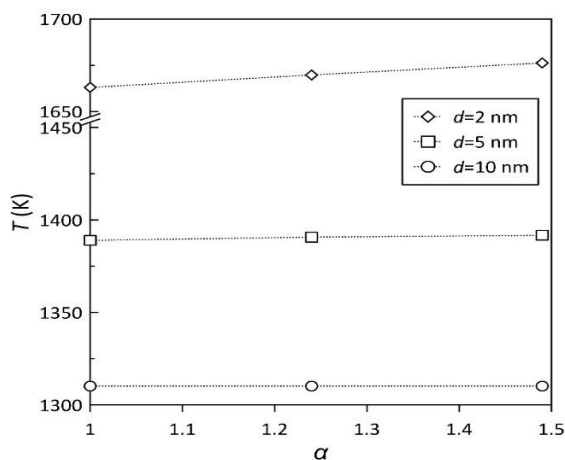
ذره ۱۰ نانو متری ۹۰ کلوین و برای نانو ذره ۵ نانومتری تا ۲۰۰ کلوین افزایش یافته است. در دو شکل (۴-ب) و (۴-ج) نیز شرایط تقریباً مشابهی مشاهده می‌شود. اختلاف دمای ذوب محاسبه شده با نتایج تجربی می‌تواند ناشی از انتخاب غیر دقیق پارامتر  $k$  در محاسبه انرژی فصل مشترک باشد. به عنوان مثال مطالعات قبلی نویسندگان [۲۳] نشان داده است که پارامتر  $k$  مناسب برای سیستم نقره / نیکل و سرب / مس به ترتیب ۱/۲ و ۲/۵ است. در حالی که در این تحقیق برای ساده‌سازی، از بازآرایی اتم‌ها در فصل مشترک صرف نظر شده و لذا مقدار  $k$  برای تمام سیستم‌ها ۰/۳ فرض شده است. این عامل در کنار فرض کروی بودن ذرات باعث ایجاد خطا در محاسبه انرژی فصل مشترک ( $\gamma^{im}$ ) و متعاقباً ایجاد خطا در محاسبه انرژی آزاد گیبس و دمای ذوب خواهد شد. با این حال نتایج ارائه شده در شکل (۴) نشان می‌دهد که محاسبات انجام شده توسط مدل حاضر در مقایسه با سایر مدل‌ها از دقت بهتری برخوردار است. این مسئله به خصوص در شکل‌های (۴-الف) و (۴-ب) مشهود است. همان‌طور که در مقدمه نیز اشاره شد مدل‌های ارائه شده توسط ناندا [۱۷]، جیانگ [۲۳] و ژائو [۱۸] صرفاً بر اساس خواص ماده در حالت جامد ارائه شده‌اند و از ویژگی‌های ماده در حالت مایع صرف نظر میکنند. به عنوان مثال در مدل جیانگ [۲۳] و مدل ژائو [۱۸] افزایش دامنه نوسانات اتمی در حالت جامد از یک مقدار مشخص به عنوان معیاری برای تعیین دمای ذوب در نظر گرفته شده است. به این ترتیب ویژگی‌های مذاب در تعیین دمای ذوب عملاً نقشی ندارد. این مسئله باعث بروز خطا در محاسبه دمای ذوب خواهد شد [۲۶]. این در حالی است که مدل حاضر با محاسبه توابع انرژی آزاد گیبس و استفاده از تعاریف ترمودینامیکی دمای ذوب را محاسبه می‌کند که از دقت بیشتری

ماتریس نیکل [۱۰] به صورت تجربی مشاهده شده است. لازم به ذکر است که افزایش دمای ذوب نانو ذرات جاسازی شده در ماتریس الزاماً در همه سیستم‌ها مشاهده نمی‌شود. به عنوان نمونه دمای ذوب ذرات طلای جاسازی شده در زمینه سیلیکونی [۵۰] و ذرات آلومینیم جاسازی شده در زمینه آلومینایی [۵۱] با کاهش اندازه ذرات کاهش می‌یابد. این تفاوت رفتار مستقیماً ناشی از اثر فاز زمینه بر انرژی فصل مشترک ذره و زمینه است. تغییر در نسبت  $E_m/E_p^i$  و تغییر در کوهرنسی فصل مشترک می‌تواند اثر چشم‌گیری بر انرژی فصل مشترک و متعاقباً انرژی آزاد گیبس سیستم داشته باشد. به طوری که اگر نسبت  $E_m/E_p^i$  کوچکتر از یک باشد (بر خلاف سیستم نقره / نیکل) با توجه به رابطه (۵) انرژی فصل مشترک با کاهش اندازه ذره کاهش خواهد یافت. حتی در شرایطی که نسبت  $E_m/E_p^i$  بزرگتر از یک باشد نیز کاهش کوهرنسی سیستم می‌تواند منجر به کاهش انرژی فصل مشترک با کاهش اندازه ذره شود (شکل (۲)) که هردو این موارد کاهش دمای ذوب با کاهش اندازه ذره را در پی خواهد داشت. نتایج حاصل از محاسبه دمای ذوب نانو ذرات جاسازی شده در سه سیستم نقره / نیکل، سرب / مس و سرب / روی به ترتیب در شکل‌های (۴-الف)، (۴-ب)، و (۴-ج) ارائه شده است. جهت مقایسه، نتایج تجربی موجود و نتایج حاصل از سایر مدل‌ها نیز آورده شده است. شکل نانو ذرات در هر سه مورد کروی فرض شده و مقدار پارامتر  $k$  در معادله (۵) که تابعی از چیدمان اتمی در فصل مشترک است، ۰/۳ در نظر گرفته شده است. همان‌طور که در شکل (۴-الف) مشاهده می‌شود با کاهش اندازه ذرات اختلاف نتایج بین مدل‌ها افزایش یافته است به طوری که برای نانو ذرات با قطر ۵۰ نانومتر اختلاف حداقل و حداکثر دماهای پیش‌بینی شده ۲۰ کلوین است در حالی که این بازه برای نانو



شکل ۴- دمای ذوب محاسبه شده برای نانوذرات جاسازی شده در زمینه فلزی برحسب اندازه نانو ذرات در مقایسه با نتایج حاصل از مدل‌های ارائه شده توسط ناندا [۱۷]، جیانگ [۲۳] و ژائو [۱۸]. جهت مقایسه، دمای ذوب نانو ذره در حالت توده‌ای با نقطه چین مشخص شده است. الف) نانو ذرات نقره جاسازی شده در زمینه نیکل. داده‌های تجربی مربوط به مرجع [۱۰] است. ب) نانو ذرات سرب در زمینه مس. داده‌های تجربی مربوط به مرجع [۹] است. ج) نانو ذرات سرب در زمینه روی داده‌های تجربی مربوط به مرجع [۹] است.

مورد نانوذرات جاسازی شده در ماتریس، افزایش تعداد اتم‌ها در لبه‌ها و گوشه‌ها به معنی پیوندهای اتمی بیشتر بین ذره و زمینه است. با توجه به اینکه در سیستم مورد مطالعه وجود زمینه باعث افزایش دمای ذوب نانو ذرات شده است، با افزایش بیشتر پیوندهای ذره و زمینه باید انتظار افزایش بیشتر دمای ذوب را داشت. منحنی مربوط به ذرات ۲ نانومتری در شکل (۵) این مطلب را به خوبی نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، افزایش فاکتور شکل از ۱ به ۱/۴۹ که به معنی افزایش تعداد اتم‌ها در لبه‌ها و گوشه‌های نانو ذره است به وضوح موجب افزایش دمای ذوب برای نانو ذرات ۲ نانومتری شده است. این اثر برای ذرات ۱۰ نانومتری تقریباً صفر است. لازم به ذکر است که هرچند در این تحقیق تنها سه شکل کروی، مکعبی و تتراهدرال مورد بررسی قرار گرفته است اما با توجه به سایر مقالات ارائه شده در زمینه اثر شکل بر خواص ترمودینامیکی نانوذرات [۵۲] می‌توان اطمینان داشت که مقدار دمای ذوب برای نانوذراتی با سایر اشکال هندسی بین دمای ذوب نانو ذره کروی و نانو ذره تتراهدرال قرار دارد.



شکل ۵- دمای ذوب نانو ذرات نقره جاسازی شده در ماتریس نیکل با شکل‌های کروی ( $\alpha=1$ )، مکعبی ( $\alpha=1.24$ ) و تتراگونال ( $\alpha=1.49$ ) برای سه اندازه ذره ۲، ۵ و ۱۰ نانومتر. نقطه چین‌ها جهت مشاهده بهتر روند تغییرات اضافه شده است.

برخوردار است. مهمترین عامل تعیین کننده دقت محاسبات در مدل‌های مبتنی بر ترمودینامیک مانند مدل حاضر، محاسبه دقیق انرژی آزاد گیبس فصل مشترک است ( $G_{interface}^{im}$ ). برای این منظور باید انرژی فصل مشترک ( $\gamma^{im}$ ) به دقت محاسبه شود. در حالی که مدل‌های ترمودینامیکی ارائه شده قبلی مانند مدل لو [۲۷] از انرژی فصل مشترک در حالت توده‌ای برای محاسبه انرژی آزاد گیبس فصل مشترک استفاده می‌کنند، مدل حاضر انرژی فصل مشترک را به صورت تابعی از اندازه و شکل نانو ذرات محاسبه کرده و از این انرژی محاسبه شده، جهت تعیین انرژی آزاد گیبس فصل مشترک استفاده می‌کند. همین موضوع، دقت محاسبات مدل حاضر را افزایش می‌دهد که این مسئله با کاهش اندازه ذرات به خوبی قابل مشاهده است.

به منظور بررسی اثر شکل نانوذرات، از فاکتور شکل در رابطه (۵) استفاده شده است. چگونگی محاسبه فاکتور شکل به طور مفصل در مرجع [۳۶] شرح داده شده است. شکل (۵) تغییرات دمای ذوب با تغییر در شکل ذرات را برای نانو ذراتی با قطر ۲، ۵ و ۱۰ نانومتر در سیستم نقره / نیکل نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود اثر شکل ذره بر دمای ذوب، در نانوذرات کوچکتر مشهودتر است. با تغییر در شکل ذرات از کره به اشکال دیگر تعداد اتم‌های مستقر در گوشه‌ها و لبه‌های نانوذره افزایش می‌یابد [۳۶]، از آنجا که این نوع اتم‌ها پیوندهای شکسته شده بیشتری در مقایسه با سایر اتم‌های سطحی دارند می‌زان انرژی آنها نیز متفاوت بوده و به همین دلیل تغییر در شکل نانو ذرات موجب تغییر در انرژی سطحی یا انرژی فصل مشترک نانوذرات می‌شود. با کوچک‌تر شدن ذره سهم اتم‌هایی که در گوشه‌ها و لبه‌های نانوذره قرار می‌گیرند در مقایسه با کل اتم‌های سطحی افزایش می‌یابد. بنابر این با کاهش اندازه ذره سهم این اتم‌ها در انرژی سطحی کل نیز افزایش خواهد داشت. به همین دلیل تغییر انرژی فصل مشترک با تغییر شکل در نانوذرات کوچکتر بیشتر خواهد بود که در نتیجه تغییرات دمای ذوب با تغییر شکل در نانو ذرات کوچکتر بیشتر است. در

## ۴- نتیجه‌گیری

بر اساس محاسبه انرژی آزاد گیبس فازهای جامد و مایع، مدلی ترمودینامیکی جهت محاسبه دمای ذوب نانو ذرات جاسازی شده در ماتریس ارائه شد. مدل ارائه شده علاوه بر اثر اندازه، امکان بررسی تاثیر شکل نانو ذرات و کوهرنسی فصل مشترک بر دمای ذوب نانو ذرات جاسازی شده را فراهم می‌کند. نتایج حاصل عبارتند از:

- ۱- برای نانوذرات جاسازی شده در ماتریس با فصل مشترک کوهرنت، کاهش اندازه ذرات موجب افزایش انرژی فصل مشترک می‌شود اما در نانو ذرات با فصل مشترک غیر کوهرنت با کاهش اندازه ذرات انرژی فصل مشترک نیز کاهش می‌یابد.
- ۲- برای نانوذرات جاسازی شده با فصل مشترک کوهرنت، با کاهش اندازه ذرات دمای ذوب افزایش می‌یابد.
- ۳- با تغییر شکل ذرات از کروی به سایر اشکال هندسی که باعث افزایش فاکتور شکل می‌شود، دمای ذوب نانو ذرات جاسازی شده افزایش می‌یابد. می‌زان افزایش دمای ذوب برای نانو ذرات کوچکتر مشهودتر است.
- ۴- نتایج نشان داد در مقایسه با سایر مدل‌ها، مدل حاضر دمای ذوب را با دقت بیشتری محاسبه می‌کند.

## مراجع

- [9] Chattopadhyay K., Goswami R., Melting and superheating of metals and alloys, *Progress in Materials Science*, 1997, 42(97) 287–300.
- [10] Zhong J., Zhang L., et al., Superheating of Ag nanoparticles embedded in Ni matrix, *Acta Materialia*, 2001, 49(15) 2897–2904.
- [11] Zhang D., Cantor B., Melting behaviour of In and Pb particles embedded in an Al matrix, *Acta Metallurgica et Materialia*, 1991, 39(7) 1595–1602.
- [12] Calvo F., Thermodynamics of nanoalloys, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17, 27922–27939.
- [13] Garzel G., Janczak-rusch J., Zabdyr L., Reassessment of the Ag – Cu phase diagram for nanosystems including particle size and shape effect, *Calphad*, 2012, 36, 52–56.
- [14] Lee J., Tanaka T., Lee J., Mori H., Effect of substrates on the melting temperature of gold nanoparticles, *Calphad*, 2007, 31, 105–111.
- [15] Mayoral A., Barron H., Estrada-Salas R., Vazquez-Duran A., Jose-Yakaman M., Nanoparticle stability from the nano to the meso interval, *Nanoscale*, 2010, 2, 335–342.
- [16] Xiong S., Qi W., Huang B., Wang M., Cheng Y., Li Y., Size and shape dependent surface free energy of metallic nanoparticles, *J. Comput. Theor. Nanosci*, 2011, 8, 2477–2481.
- [17] Nanda, K., Sahu S., Behera S., Liquid-drop model for the size-dependent melting of low-dimensional systems, *Physical Review A*, 2002, 66, 013208.
- [18] Zhao M., Yao X., Zhu Y., Jiang Q., Effect of the interface energy on the pressure-induced superheating of metallic nanoparticles embedded in a matrix, *Scripta Materialia*, 2018, 142, 23–27.
- [19] Xiong S., Qi W., et al., Universal relation for size dependent thermodynamic properties of metallic nanoparticles, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13(22) 10652–10660.
- [20] Lu H., Jiang Q., Size-dependent surface energies of nanocrystals, *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(4) 5617–5619.
- [21] Guisbiers G., Kazan M., Van Overschelde O., Wautelet M., Pereira S., Mechanical and thermal properties of metallic and semiconductive nanostructures, *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112, 4097–4103.
- [22] Zhu Y., Lian J., Jiang Q., Modeling of the melting point, Debye temperature, thermal expansion coefficient, and the specific heat of nanostructured materials, *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(39) 16896–16900.
- [23] Jiang Q., Liang L., Li J., Thermodynamic superheating and relevant interface stability of low-dimensional metallic crystals, *Journal of Physics: Condense Matter*, 2001, 13, 565–571.
- [24] Zhang Z., Li J., Jiang Q., Modelling for size-dependent and dimension-dependent melting of nanocrystals, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2000, 33, 2653–2656.
- [25] Bhatt S., Kumar M., Effect of size and shape on melting and superheating of free standing and embedded nanoparticles, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2017, 106, 112–117.
- [26] Guisbiers G., Review on the analytical models describing melting at the nanoscale, *Journal of Nanoscience Letters*, 2012, 2, 8–18.
- [27] Luo W., Deng L., et al., Gibbs free energy approach to calculate the thermodynamic properties of copper nanocrystals, *Physica B: Condens Matter*, 2011, 406(4) 859–863.
- [28] Monji F., Jabbareh M., Thermodynamic model for prediction of binary alloy nanoparticle phase diagram including size dependent surface tension effect, *Calphad*, 2017, 58, 1–5.
- [29] Dinsdale A., SGTE data for pure elements, *Calphad*, 1991, 15(4) 317–425.
- [1] Kaur A., Gupta U., A review on applications of nanoparticles for the preconcentration of environmental pollutants, *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19, 8279–8289.
- [2] Ealia S., Saravakumar M., A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2017, 263, 032019.
- [3] Jiang H., Umegaki T., Akita T., Zhang X., Bimetallic Au – Ni nanoparticles embedded in SiO<sub>2</sub> nanospheres: Synergetic catalysis in hydrolytic dehydrogenation of Ammonia Borane, *Chemical European Journal*, 2010, 16, 3132–3137.
- [4] Shin S., Guzman J., et al., Embedded binary eutectic alloy nanostructures: A new class of phase change materials, *Nanoletters*, 2010, 10, 2794–2798.
- [5] Liu Y., Sun X., et al., Preparation of nanoparticles embedded microcapsules (NEMs) and their application in drug release, *Materials Letter*, 2012, 75, 48–50.
- [6] Yang C., Mai Y., Thermodynamics at the nano scale: A new approach to the investigation of unique physicochemical properties of nanomaterials, *Materials Science and Engineering R*, 2014, 79, 1–40.
- [7] Luo W., Hu W., Xiao S., Size effect on the thermodynamic properties of silver nanoparticles, *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(7) 2359–2369.
- [8] Zhao S., Wang S., Cheng D., Ye H., Three distinctive melting mechanisms in isolated nanoparticles, *Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105(51) 12857–12860.



- [42] Kaptay G., Csicsovszki G., Sahba Yaghmaee M., An absolute scale for the cohesion energy of pure metals, *Mater. Sci. Forum.*, 2003, 414-415, 235-240.
- [43] Iida T., Guthrie R., *The Physical Properties of Liquid Metals*, Clarendon Press, Oxford, 1988.
- [44] Kittel C., *Introduction to Solid State Physics*, 8th ed. John Wiley & Sons, Inc., New York, 2005.
- [45] Nanda K., Liquid-drop model for the surface energy of nanoparticles, *Physics Letters A*, 2012, 376(19) 1647-1649.
- [46] Wittenberg L., DeWitt R., Volume contraction during melting; emphasis on Lanthanide and Actinide metals, *Journal of Chemical Physics*, 1972, 56(9) 4526-4533.
- [47] Ouyang G., Liang L., Wang C., Yang G., Size-dependent interface energy, *Applied Physics Letters*, 2006, 88(9) 091914.
- [48] Meyer G., Michailov M., Menzler M., LEED studies of the epitaxy of Pb on Cu(111) *Surface Science*, 1987, 189/190, 1091-1093.
- [49] Gråbaek L., Bohr J., et al, Superheating and supercooling of Lead precipitates in Aluminum, *Physical Review Letters*, 1990, 64(8) 934-937.
- [50] Dick K., Dhanasekaran T., Zhang Z., Meisel D., Size-dependent melting of silica-encapsulated Gold nanoparticles, *Journal of American Chemical Society*, 2002, 124(10) 2312-2317.
- [51] Mei Q., Wang S., et al., Pressure-induced superheating of Al nanoparticles encapsulated in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> shells without epitaxial interface, *Acta Materialia*, 2005, 53, 1059-1066.
- [52] Fu Q., Zhu J., Xue Y., Cui Z., Size- and shape-dependent melting enthalpy and entropy of nanoparticles, *J. Mater. Sci.*, 2017, 52, 1911-1918.
- [30] Tanaka T., Hara S., Thermodynamic evaluation of binary phase diagrams of small particle systems, *Zeitschrift für Materials*, 2001, 92(5) 467-472.
- [31] Guisbiers G., Wautelet M., Size, shape and stress effects on the melting temperature of nano-polyhedral grains on a substrate, *Nanotechnology*, 2006, 17(8) 2008-2011.
- [32] Jiang Q., Lu H., Size dependent interface energy and its applications, *Surface Science Reports*, 2008, 63, 427-464.
- [33] Davari M., Jabbareh M., Modeling the interfacial energy of embedded metallic nanoparticles, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2020, 138, 109261.
- [34] Xie J., Wang F., et al, Structure transformation and coherent interface in large lattice-mismatched nanoscale multilayers, *Journal of Nanomaterials*, 2013, 12, 71-76.
- [35] Geysmans P., Pontikis V., The structure of the solid-liquid interface: Atomic size effect, *Journal of Physics IV*, 2002, 12, 239-248.
- [36] Qi W., Wang M., Liu Q., Shape factor of nonspherical nanoparticles, *Journal of Materials Science*, 2005, 40, 2737-2739.
- [37] Kaptay G., Modelling interfacial energies in metallic systems, *Materials Science Forum*, 2005, 473-474, 1-10.
- [38] Kaptay G., Approximated equations for molar volumes of pure solid fcc metals and their liquids from zero Kelvin to above their melting points at standard pressure, *Journal of Materials Science*, 2014, 50(2) 678-687.
- [39] Liu X., Gao F., Wang C., Ishida K., Thermodynamic assessments of the Ag-Ni binary and Ag-Cu-Ni ternary Systems, *Journal of Electronic Materials*, 2008, 37(2) 210-217.
- [40] Wang C., Olmumma I., Kainuma R., Isidda K., Thermodynamic assessment of the Cu-Ni-Pb system, *Calphad*, 2001, 24, 149-167.
- [41] Liu Y., Liang D., A contribution to the Al-Pb-Zn ternary system, *J. Alloys Compd.*, 2005, 403, 110-117.

IRANIAN FOUNDRYMEN'S  
SOCIETY

## Founding Research Journal

*Research Paper:*

### Thermodynamic Modeling of the Melting Behavior of Metallic Nanoparticles Embedded in a Matrix

Mohadeseh Davari<sup>1</sup>, Mohammad Amin Jabbareh<sup>2\*</sup>

1. M.Sc., Department of Materials and Polymer Engineering, Faculty of Engineering, Hakim Sabzevari University, Sabzevar, Iran.

2. Assistant Professor, Department of Materials and Polymer Engineering, Faculty of Engineering, Hakim Sabzevari University, Sabzevar, Iran.

\* **Corresponding author:** m.jabbareh@hsu.ac.ir

**Paper history:**

Received: 13 October 2019  
Accepted: 01 December 2020

**Keywords:**

Nanoparticle,  
Thermodynamic,  
Melting temperature,  
Modeling.

**Abstract:**

Melting temperature is one of the most important size-dependent properties in nanoparticles. The experimental study of nanoparticle melting is so complicated. So, many mathematical models have been proposed to predict the melting temperature of free and embedded nanoparticles. However, most of these models are based solely on solid phase properties and does not take the properties of the liquid state into account. This causes inaccuracies in the results of these models. Therefore, development of new models with more accuracy is essential. Based on the calculation of Gibbs free energies of solid and liquid phases, in the present study, a thermodynamic model is proposed to calculate the melting temperature of embedded nanoparticles. The proposed model used to calculate the melting temperature of silver nanoparticles embedded in nickel matrix and Pb nanoparticles embedded in Cu and Zn matrices. The results showed that in the studied systems, reducing the particle size will increase the melting temperature of the nanoparticles. Comparing the calculated results with the available experimental data as well as the results of the previous models confirms the higher accuracy of the proposed model. In addition to the particle size, the effect of nanoparticle shape on the melting temperature is investigated. The results showed that the change in melting temperature with the change in nanoparticles shape is evident only in nanoparticles smaller than 10 nm.

**Please cite this article using:**

Mohadeseh Davari, Mohammad Amin Jabbareh, Thermodynamic Modeling of the Melting Behavior of Metallic Nanoparticles Embedded in a Matrix, in Persian, Founding Research Journal, 2021, 4(4) 227-236.

DOI: 10.22034/FRJ.2021.256081.1132

Journal homepage: [www.foundingjournal.ir](http://www.foundingjournal.ir)