

纳米多晶体的热力学函数及其在相变 热力学中的应用*

宋晓艳[†] 高金萍 张久兴

(北京工业大学材料科学与工程学院, 新型功能材料教育部重点实验室 北京 100022)

(2004 年 5 月 20 日收到 2004 年 6 月 18 日收到修改稿)

以往关于纳米材料热力学的研究, 绝大多数以界面的热力学函数表征整体纳米材料的热力学性质, 这种近似处理, 对于尺寸超过几十纳米的较粗纳米材料, 在相变热力学中对特征转变温度和临界尺寸等重要参量的预测, 将导致很大误差. 应用“界面膨胀模型”和普适状态方程, 研究了纳米晶界的热力学特性, 进一步发展了纳米晶整体材料热力学函数的计算模型, 给出了单相纳米多晶体的焓、熵和吉布斯自由能随界面过剩体积、温度, 以及晶粒尺寸发生变化的明确表达式. 以 Co 纳米晶为例, 分析了界面与整体纳米多晶体热力学函数的差异, 确定了相变温度与晶粒尺寸的依赖关系, 以及一定温度下可能发生相变的临界尺寸.

关键词: 纳米多晶体, 热力学函数, 相变热力学

PACC: 6146, 0570C

1. 引 言

纳米材料通常指尺度在 100nm 以下的微细组织材料. 对于纳米多晶体, 由于晶粒极细, 其组织中由晶界、相界或畴界等构成的内界面^[1]含量很高, 显著影响纳米多晶体材料的物理和机械性能, 使其在很多方面体现出优越于粗晶块体材料的奇异性能.

纳米材料的特殊性能是由其化学组成、界面结构, 以及产生微细组织的制备过程等共同决定的, 是与纳米结构和组织形成及转变的热力学和动力学紧密联系的. 然而, 相对于粗晶的大块多晶体材料, 纳米材料的比热值升高、热膨胀系数成倍增大, 以及同成分粗晶材料相差迥异的相变特征和相稳定性等特性^[2], 表明用于研究块体材料的传统热力学理论已不能合理解释纳米材料的相变行为.

Fecht^[3]和 Wagner^[4]最早应用晶界膨胀模型, 分别采用普适状态方程(universal equation of state, EOS)和准谐 Debye 近似模型(quasiharmonic Debye approximation, QDA)计算了一些纯物质纳米晶界面的热力学性质. Lu 等人^[5]应用 QDA 模型计算了纯

Ni 纳米晶界的一些热力学特性, 分析了界面热力学参量与温度的关系, 并讨论了不同晶粒尺寸的纳米 Ni-P 合金的非晶态晶化的热力学问题^[6]. Meng 等人^[7]应用 EOS 理论, 借助纳米界面的热力学参量, 研究了 $\beta\text{-Co}(\text{fcc}) \rightarrow \alpha\text{-Co}(\text{hcp})$ 相变不同于粗晶材料的热力学特征, 获得了高温相($\beta\text{-Co}$)可在较低温度下存在的临界尺寸.

应该注意的是, 迄今关于纳米材料的绝大多数工作集中于研究纳米界面的结构和特性, 而忽略纳米晶粒内部的晶体对整体材料的贡献. 如文献中已有的关于纳米材料热力学性质的研究, 几乎全部以纳米晶界面的焓、熵和自由能作为表征整体纳米材料的热力学函数, 并以之为判据探讨纳米多晶体材料的相变热力学. 这一近似处理对于极细的纳米材料(如尺度小于 10nm, 约 30% 以上的原子位于界面上)是可行的, 这也是 Wagner 在其经典的界面膨胀 QDA 理论中首先指出的模型适用条件: “尺寸为 10 个纳米以下的多晶体且具有随机的晶体取向^[4]”. 然而, 对于较粗的纳米材料, 上述近似处理则显示出局限性, 尤其当晶粒尺寸超过几十纳米时, 在相变热力学中对特征转变温度和临界尺寸等重要参量的预

* 国家自然科学基金(批准号 50401001)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: xysong@bjut.edu.cn

测将导致很大误差. 为此, 本文将在建立纳米界面确定型热力学函数的基础上, 发展整体纳米材料的计算热力学, 明确纳米尺度下多晶体的热力学函数与界面过剩体积、温度和纳米晶尺寸之间的定量关系, 并将其应用于纳米材料相变热力学研究. 基于热力学判据, 预测纳米材料生成相、相稳定存在条件及相变行为, 由此可为具有一定晶体结构和物理、机械性能的稳定纳米相的获得提供依据.

2. 热力学分析模型

2.1. 几何假设

纳米多晶体中的原子可以分为两部分^[3,4], 一部分是位于晶粒内部点阵位置上有序排列的原子, 另一部分是位于晶界面上无序或部分有序排布的原子. 假设纳米晶粒为球形, 直径为 d , 晶界厚度为 δ , 原子在晶界区域和晶粒内部的排布密度(原子的空间占据百分数)分别为 ρ_b 和 ρ_i . 于是, 位于晶界区域和晶粒内部的原子个数 N_b 和 N_i 可由下式计算:

$$N_b = \frac{4\pi \left(\frac{d-\delta}{2} \right)^2 \delta \rho_b}{V_b}, \quad (1)$$

$$N_i = \frac{4\pi \left(\frac{d-2\delta}{2} \right)^3 \delta \rho_i}{V_0}, \quad (2)$$

其中 V_b 为纳米晶界区域(以膨胀晶体的性质来近似考虑^[3,4])一个原子所占的体积, V_0 为平衡状态的原子体积. 因此, 晶界处的原子分数 x_b 为

$$\begin{aligned} x_b &= \frac{N_b}{N_b + N_i} \\ &= \frac{1}{1 + \frac{(d-2\delta)^3}{6\delta(d-\delta)^2} \frac{V_b \rho_i}{V_0 \rho_b}} \\ &= \frac{1}{1 + \frac{(d-2\delta)^3}{6\delta(d-\delta)^2} \left(\frac{r_b}{r_0} \right)^3 \frac{\rho_i}{\rho_b}}, \end{aligned} \quad (3)$$

其中 r_b 和 r_0 分别为晶界区域和平衡状态的原子半径.

本文设定不考虑界面上原子和晶粒内原子间的交互作用. 纯物质纳米多晶体的热力学函数为以纳米晶界上原子分数为权重的晶界处和晶粒内部两部分热力学函数的求和.

2.2. 纳米晶界的热力学函数

相对于完整晶体点阵结构上的原子, 晶界上原

子的配位数减少, 原子排布密度降低, 可以理解为晶界处于原子体积“胀大”了的非平衡状态. 基于此考虑, Fecht^[3]和 Wagner^[4]认为, 纳米晶界的热力学性质可以用类似于膨胀晶体的性质来描述, 即建立“界面膨胀模型”. 其中以界面的过剩体积 ΔV 作为描述纳米晶界面热力学性质的重要参量, 它反映界面原子体积相对于晶内原子体积的增加量, 定义为: $\Delta V = V_b/V_0 - 1$.

由 Smith 等人发展的 EOS^[8,9]定量描述了原子结合能与点阵常数之间的普适关系, 并已证实^[3]成功地应用于解释双金属层的粘附、化学吸附以及表面能等问题. 更重要的是, EOS 对有较大比例的原子位于晶界的纳米晶体, 由于“晶界膨胀”而产生的晶内负压, 给出了合理的定量描述^[3], 此压力是表征纳米晶界面自由焓的重要参量.

结合“晶界膨胀”假设和 EOS, 以界面原子的体积 V_b 和绝对温度 T 为变量, 纳米晶界处单位原子的基本热力学函数, 即焓、熵和吉布斯自由能的表达式^[3]分别为

$$H_b(V_b, T) = E + P(V_b, T)V_b, \quad (4)$$

$$S_b(V_b, T) = C_v \gamma(V_b, T) \ln(V_b/V_0), \quad (5)$$

$$G_b(V_b, T) = H_b(V_b, T) + C_v(T - T_R) - T[S_b(V_b, T) + C_v \ln(T - T_R)] \quad (6)$$

其中下标 b 为晶界, E 为界面过剩能, P 为晶体内的压力, C_v 为恒定体积下的比热(对于单个原子, 其值约为 $3k_B$, k_B 为 Boltzmann 常数), T_R 为参照温度, γ 为 Grüneisen 参数, 为反映晶格振动频率和原子体积之间关系的一个函数, 其表达式^[4]为

$$\gamma = -1 - \frac{V_b}{2} \left[\frac{\partial^2 P / \partial V_b^2 - 10P / 9V_b^2}{\partial P / \partial V_b + 2P / 3V_b} \right], \quad (7)$$

界面过剩能 E 由下式^[8]确定:

$$E = \Delta E E^*(a^*), \quad (8)$$

ΔE 为平衡态结合能, 可由线膨胀系数 λ_0 和体弹性模量 B_0 根据下式^[10]计算:

$$\Delta E = \frac{(3.45k_B)^2}{12\pi r_0^3 \lambda_0^2 B_0}, \quad (9)$$

亦可根据在绝对零度时纯物质的吉布斯自由能值进行估算^[11].

$$E^*(a^*) = (-1 - a^* - 0.05a^{*3})e^{-a^*}, \quad (10)$$

$$a^* = \frac{r_b - r_0}{l}, \quad (11)$$

其中长度尺度 l 用以表征束缚能曲线的宽度^[9], 可由下式得到:

$$l = \left(\frac{\Delta E}{12\pi B_0 r_0} \right)^{1/2}. \quad (12)$$

根据 EOS 理论^[31], 晶体内的压力 P 为晶界区域原子的“膨胀半径” r_b 和温度 T 的函数:

$$P(r_b, T) = \frac{3B_0}{\left(\frac{r_b}{r_0}\right)^2} \left(1 - \frac{r_b}{r_0}\right) \exp\left[\eta_0 \left(1 - \frac{r_b}{r_0}\right)\right] + \alpha_0 B_0 (T - T_R), \quad (13)$$

$$\eta_0 = \frac{3}{2} \left[\left(\frac{\partial B}{\partial P} \right)_{P=0} - 1 \right], \quad (14)$$

$$\left(\frac{\partial B}{\partial P} \right)_{P=0} = 1 + \frac{2.3r_0}{3l}, \quad (15)$$

其中 α_0 为参照温度下的体膨胀系数, 其值取为线膨胀系数 λ_0 的三倍.

综合以上式子, 可以得到以界面过剩体积和温度为变量的纳米晶界处的热力学函数, 即焓、熵和吉布斯自由能, 其具体表达式如下:

$$H_b(\Delta V, T) = \Delta E \left[-1 + \xi(\Delta V) r_0 / l + 0.05 \xi(\Delta V)^3 r_0^3 / l^3 \right] \times \exp(\xi(\Delta V) r_0 / l) - 4/3\pi r_0^3 (1 + \Delta V) [3B_0 (1 + \Delta V)^{-2/3} \times \xi(\Delta V) W(\Delta V) + \alpha_0 B_0 (T - T_R)], \quad (16)$$

$$S_b(\Delta V, T) = 3k_B \ln(1 + \Delta V) \frac{\phi(\Delta V) + \mathcal{A}(\Delta V, T)}{\mathcal{A}(\Delta V) + \mathcal{A}(\Delta V, T)}, \quad (17)$$

$$G_b(\Delta V, T) = H_b(\Delta V, T) + 3k_B (T - T_R) - T [S_b(\Delta V, T) + 3k_B \ln(T - T_R)], \quad (18)$$

其中

$$\xi(\Delta V) = 1 - (1 + \Delta V)^{1/3}, \quad (19)$$

$$W(\Delta V) = \exp[C_0 (1 - (1 + \Delta V)^{1/3})], \quad (20)$$

$$C_0 = 7.0 (\Delta E)^{-1/2} B_0^{1/2} r_0^{3/2}, \quad (21)$$

$$\mathcal{A}(\Delta V) = \frac{81}{8\pi^2} r_0^{-6} (1 + \Delta V)^{-7/3} W(\Delta V) [1 + C_0 \xi(\Delta V)] + \frac{27}{8\pi^2} (1 + \Delta V)^{-2} r_0^{-6} C_0 W(\Delta V) + \frac{27}{16\pi^2} r_0^{-6} (1 + \Delta V)^{-2} C_0^2 \xi(\Delta V) W(\Delta V), \quad (22)$$

$$\mathcal{A}(\Delta V) = -\frac{27}{4\pi} r_0^{-3} (1 + \Delta V)^{-4/3} W(\Delta V)$$

$$\times (1 + C_0 \xi(\Delta V)), \quad (23)$$

$$\mathcal{A}(\Delta V, T) = -\frac{45}{8\pi^2} r_0^{-6} \alpha_0 (1 + \Delta V)^{-2} (T - T_R), \quad (24)$$

$$\mathcal{A}(\Delta V, T) = \frac{9}{2\pi} r_0^{-3} (1 + \Delta V)^{-1} \alpha_0 (T - T_R). \quad (25)$$

2.3. 纳米晶粒内部热力学函数

纳米晶粒内部晶体的热力学函数按照块体多晶体材料的热力学性质进行计算. 由经典热力学理论, 计算常规多晶体的焓、熵和吉布斯自由能的函数表达式分别为

$$H_i(T) = \int_{T_R}^T C_p(T) dT, \quad (26)$$

$$S_i(T) = \int_{T_R}^T \frac{C_p(T)}{T} dT, \quad (27)$$

$$G_i(T) = H_i(T) - TS_i(T), \quad (28)$$

其中下标 i 为晶粒内部的晶体. C_p 为多晶体材料的等压热容, 其与温度 T 的定量关系式可由 SGTE 热力学数据库^[1]中提取.

2.4. 整体纳米材料的热力学函数

引入纳米晶界处的原子分数 x_b 作为权重, 整体纳米材料的热力学函数可以表达为

$$H = x_b(r_b, d) H_b(\Delta V, T) + (1 - x_b(r_b, d)) H_i(T), \quad (29)$$

$$S = x_b(r_b, d) S_b(\Delta V, T) + (1 - x_b(r_b, d)) S_i(T), \quad (30)$$

$$G = x_b(r_b, d) G_b(\Delta V, T) + (1 - x_b(r_b, d)) G_i(T). \quad (31)$$

至此, 可以计算整体纳米材料的焓、熵和吉布斯自由能这些基本热力学函数, 它们均是界面过剩体积(或界面原子的“膨胀半径”)、温度和纳米晶粒尺寸的确切函数. 原则上, 这些函数关系是适合任何单相纳米多晶体材料的.

目前, 由于对纳米结构材料的测试技术和表征方式还非常有限, 单靠实验手段无法对纳米材料的特性获得全面和准确的认识. 与之相比, 纳米尺度下的热力学研究则显得高效和实用. 从计算热力学的角度考察纳米材料的组织和性能, 研究纳米材料在制备、合成反应及相变过程中重要热力学参量的变化规律, 可以预测纳米生成相、反应或相变进行的

¹⁾利用本研究组购置的与 FactSage 软件配套的 SGTE 热力学数据库.

趋势、相稳定性等极为重要的纳米材料特性,从而可以有效地指导纳米材料的研制与开发。

3. 模型预测结果

为与文献报道的研究结果^[7,12,13]进行全面比较,本文选用 Co 纳米多晶体作为实例,研究纳米材料的热力学特性。

单相多晶体 $\alpha\text{-Co}$ (hcp)和 $\beta\text{-Co}$ (fcc)的物性参数(平衡态原子半径 r_0 、线膨胀系数 λ_0 、体弹性模量 B_0 和平衡态结合能 ΔE)采用文献^[7]提供的数据。同时根据有关研究报道^[10,14],纳米晶界区域原子的排布密度约为晶粒内部的 70%—90%,故计算中 ρ_v/ρ_i 取值为 0.7。纳米晶界厚度取为 2 个原子层,即 $\delta \approx 4r_0$ 。参照温度取为 $T_R = 298\text{K}$ 。

图 1—图 3 分别示出在给定晶粒尺寸 $d = 50\text{nm}$ 、过剩体积 $\Delta V = 0.05, 0.1, 0.3$ 条件下, $\alpha\text{-Co}$ 纳

米多晶体界面处和整体纳米材料的焓、熵和吉布斯自由能随温度的变化。其中纳米晶界处的热力学函数随温度的变化规律与文献^[1,4,7]的结果一致。然而,本文发现,整体纳米多晶体和晶界处的热力学函数存在明显差异,尤其是焓随温度变化的趋势相反(参见图 1(a)和(b))。因此,若以晶界处的热力学函数表征整体纳米材料的热力学特性,必然引起大的误差,在几十纳米以上较大晶粒尺寸的情况下,差值甚至可以达到一个数量级。

在给定界面过剩体积的条件下,分别计算了不同温度下 $\alpha\text{-Co}$ 和 $\beta\text{-Co}$ 整体纳米晶的焓、熵和吉布斯自由能随晶粒尺寸的变化。结果表明,随晶粒尺寸增大,焓、熵和自由能数值均随之增大。在小尺寸范围($< 10\text{nm}$)晶粒尺寸对纳米多晶体的热力学性质影响非常显著。晶粒尺寸继续增大时,热力学函数的增大趋于平缓,即纳米多晶体的热力学函数对晶粒尺寸的依赖关系存在一个临界值,且此临界值随温度升高而增大。图 4 示出在界面过剩体积 $\Delta V =$

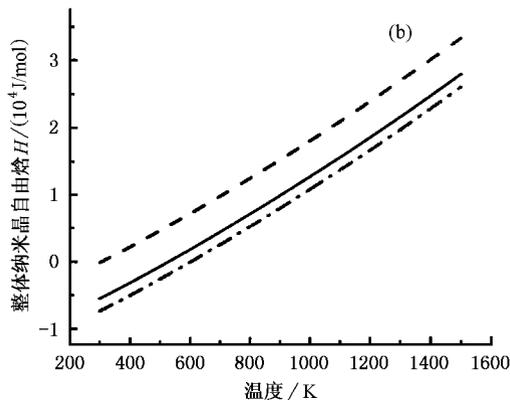
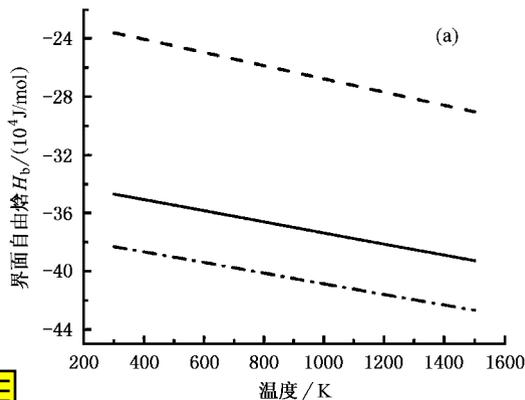


图 1 $\alpha\text{-Co}$ 纳米多晶体界面处 (a) 和整体纳米材料 (b) 的焓随温度的变化。晶粒尺寸 $d = 50\text{nm}$, - - - 为 $\Delta V = 0.05$, — 为 $\Delta V = 0.1$, - · - 为 $\Delta V = 0.3$

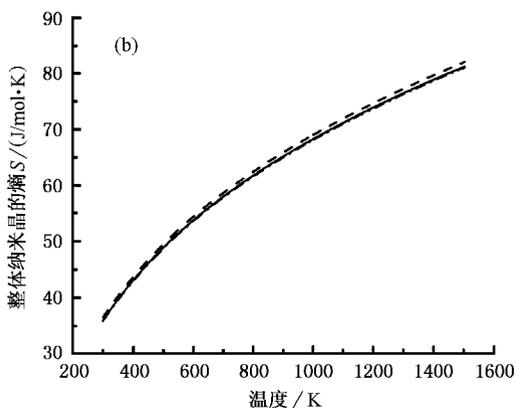
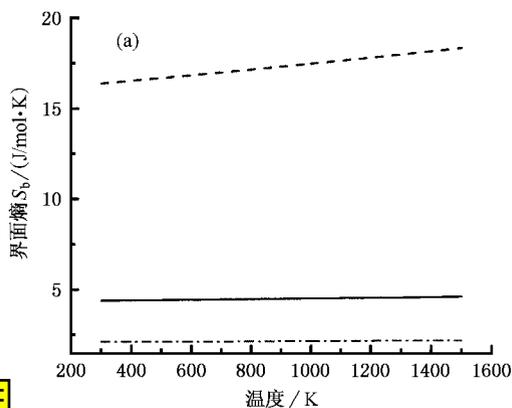


图 2 $\alpha\text{-Co}$ 纳米多晶体界面处 (a) 和整体纳米材料 (b) 的熵随温度的变化。晶粒尺寸和图注同图 1

0.1、温度 $T = 300$ 和 1200K 条件下, $\alpha\text{-Co}$ 和 $\beta\text{-Co}$ 纳米多晶体的吉布斯自由能随晶粒尺寸的变化曲线。

一些实验工作已发现,有些金属纳米晶表现出与大块多晶体材料不同的相变特征和相稳定性。如粗晶的 Co 多晶体通常在 420°C 发生 $\beta\text{-fcc}$ 相 \rightarrow $\alpha\text{-hcp}$ 相的同素异构转变,但当晶粒尺寸减小到纳米尺度时,高温的 fcc 相可以在较低温度下稳定存在。Kitakami 等人用磁控溅射制备的纳米多晶薄膜实验证实^[12],当晶粒尺寸小于 20nm 时,全部为 $\beta\text{-Co}$ 纳米晶;当晶粒尺寸增大到 30nm 时, Co 纳米晶为 α 相和 β 相的混合;而当晶粒尺寸增大到 40nm 以上时,则为大量 α 相和少量 β 相的混合。由此说明,纳米材料中的相变是需要满足一定的临界尺寸条件的。下面通过研究 Co 纳米晶 α 和 β 相吉布斯自由能差对温度和晶粒尺寸的依赖关系,对 Co 纳米多晶体的相变特性给出基于热力学的物理机理。

图 5 示出不同晶粒尺寸下 $\alpha\text{-Co}$ 和 $\beta\text{-Co}$ 纳米晶吉布斯自由能差随温度的变化。由图 5 可见, $\beta\text{-Co}$

(fcc) \rightarrow $\alpha\text{-Co}$ (hcp) 相变温度(即 $\Delta G_{\text{hcp}} - \Delta G_{\text{fcc}} = 0$ 所对应的临界温度 T_c)随晶粒尺寸的增大而升高。在给定界面过剩体积 $\Delta V = 0.1$ 的条件下,当平均晶粒尺寸 $d = 80\text{nm}$ 时,在 $T = 517\text{K}$ 时 β 相将转变为 α 相;当平均晶粒尺寸 $d = 50\text{nm}$ 时,相变温度降为 397K 而当平均晶粒尺寸减小到 10nm 时,室温下 $\beta\text{-Co}$ 的自由能低于 $\alpha\text{-Co}$ 的自由能值,故无相变发生,显微组织将为单相的 $\beta\text{-Co}$ 纳米晶。由于实际材料中经常存在较宽的晶粒尺寸分布,故 Co 纳米晶在较低温度下表现为 α 和 β 相共存。图 6 示出不同温度下 Co 纳米晶可能发生相变的临界尺寸,即 $T = 300\text{K}$ 晶粒尺寸小于 38nm 时, β 相能够稳定存在;当 $T = 500\text{K}$, β 相能够稳定存在的临界尺寸增大到 71nm 。Kajiwara^[13]否定了 Co 纳米晶中 β 相是细小颗粒长大过程中快速冷却而获得的非平衡相,指出 β 相的存在源于 Co 纳米晶的尺寸效应,即 $\beta\text{-Co}$ 较小的表面能有利于小尺寸区域内 β 相的潜在生长;与之形成对比的是,当颗粒尺寸增大以后, α 相就成为

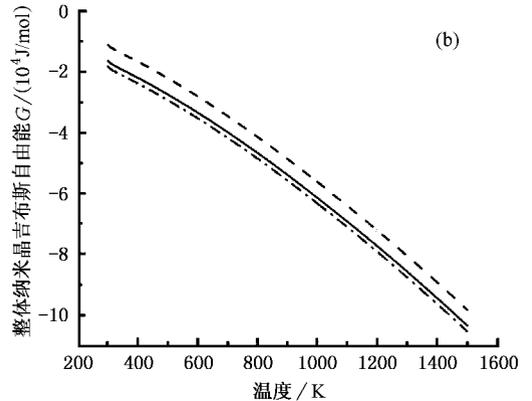
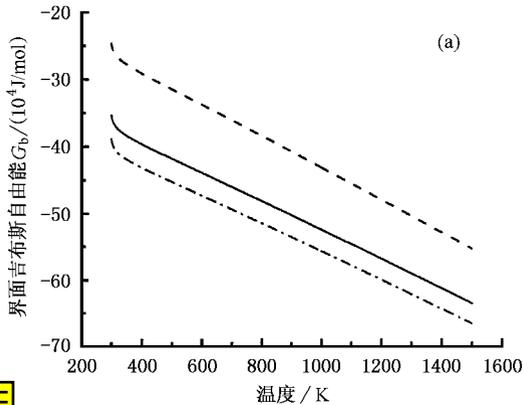


图 3 $\alpha\text{-Co}$ 纳米多晶体界面处 (a) 和整体纳米材料 (b) 的吉布斯自由能随温度的变化 晶粒尺寸和图注同图 1

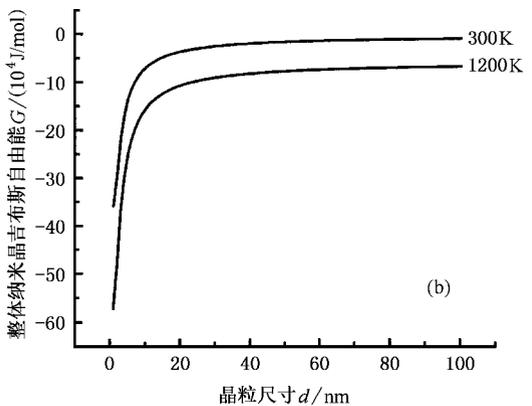
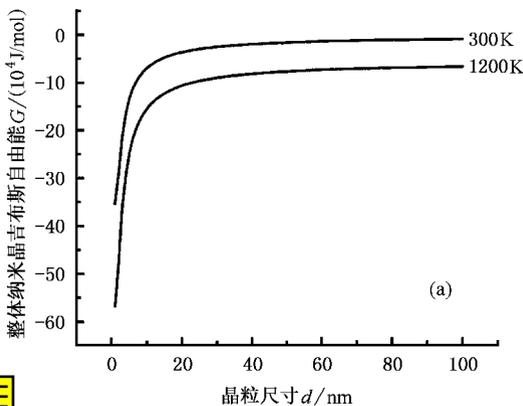


图 4 不同温度下 $\alpha\text{-Co}$ (a) 和 $\beta\text{-Co}$ (b) 整体纳米多晶体的吉布斯自由能随晶粒尺寸的变化 界面过剩体积 $\Delta V = 0.1$

了主要相,这也是由于随颗粒尺寸增大, α 相表面自由能降低的缘故.本文的热力学计算表明,Kajiwara的观点是正确的.

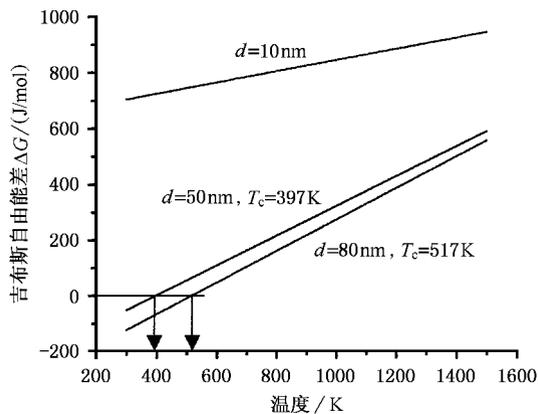


图5 不同晶粒尺寸下 α -Co和 β -Co纳米晶吉布斯自由能差随温度的变化 界面过剩体积同图4

4. 结 论

本文用“晶界膨胀”假设和用EOS研究了纳米晶界的热力学特性,进一步发展了纳米晶整体材料热力学函数的计算模型,给出了单相纳米多晶体的

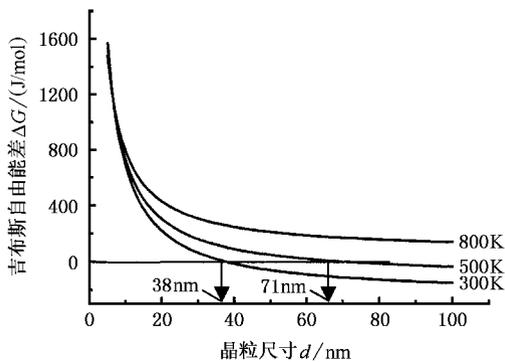


图6 不同温度下 α -Co和 β -Co纳米晶吉布斯自由能差随晶粒尺寸的变化 界面过剩体积同图4

焓、熵和吉布斯自由能随界面过剩体积、温度以及晶粒尺寸变化的明确表达式.由此可以定量预测纳米多晶体材料发生相变的特征温度和临界尺寸.对Co纳米晶的计算实例表明,当晶粒尺寸减小到纳米尺度以下时, β -Co(fcc) \rightarrow α -Co(hcp)相变温度均低于粗晶块体材料的相变点,且随晶粒尺寸减小进一步降低;另一方面,随保持温度的降低,发生 β -Co \rightarrow α -Co相变的临界晶粒尺寸减小.上述理论计算全面证实了文献报道的实验结果,并提供了具有明确物理意义的相变热力学机理.

- [1] Lu K 1995 *Acta Phys. Sin.* **44** 1454 (in Chinese) [卢柯 1995 物理学报 **44** 1454]
- [2] Gleiter H 2000 *Acta Mater.* **48** 1
- [3] Fecht J H 1990 *Phys. Rev. Lett.* **65** 610
- [4] Wagner M 1992 *Phys. Rev. B* **45** 635
- [5] Lu K *et al* 1995 *Acta Metal Sin. A* **31** 74 (in Chinese) [卢柯等 1995 金属学报 **A 31** 74]
- [6] Lu K 1994 *Acta Metal Sin. B* **30** 1 (in Chinese) [卢柯 1994 金属学报 **B 30** 1]
- [7] Meng Q P, Rong Y H and Xu Z Y 2002 *Sci. China E* **32** 457 (in

- Chinese) [孟庆平、戎永华、徐祖耀 2002 中国科学 **E 32** 457]
- [8] Rose J H *et al* 1984 *Phys. Rev. B* **29** 2963
- [9] Vinet P *et al* 1987 *Phys. Rev. B* **35** 1945
- [10] Guinea F *et al* 1984 *Appl. Phys. Lett.* **44** 53
- [11] Xie Y Q and Liu X B 1999 *Sci. China E* **29** 391 (in Chinese) [谢佑卿、刘心笔 1999 中国科学 **E 29** 391]
- [12] Kitakami O, Sato H and Shimada Y 1997 *Phys. Rev. B* **56** 13849
- [13] Kajiwara S, Ohno S and Honma K 1991 *Phil. Mag. A* **63** 625
- [14] Sui M L *et al* 1991 *Phys. Rev. B* **44** 6466

Thermodynamic functions of nanocrystals and its application to the study of phase transformations^{*}

Song Xiao-Yan[†] Gao Jin-Ping Zhang Jiu-Xing

(*School of Materials Science and Engineering, Key Laboratory of Functional Materials, Ministry of Education, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China*)

(Received 20 May 2004; revised manuscript received 18 June 2004)

Abstract

In the literature, a majority of studies on thermal properties of nanocrystals have taken the thermal features of interfaces as a representative of those of the whole nanocrystal. This treatment may cause big errors in predicting some important parameters such as the transition temperatures and critical sizes of phase for transformation in nanocrystalline materials, when the grain size is larger than several tens of nanometers. In the present paper, a model to calculate the thermodynamic functions of the whole nanocrystal has been developed with the consideration of the effects of both the interfaces and the crystal in the grain interior. The expressions of the enthalpy, entropy and Gibbs free energy, as a functions of the excess free volume at interfaces, temperature and grain size, are derived for single-phase nanocrystals. Using the Co nanocrystal as an example, thermal features of interfaces and the bulk nanocrystal have been compared with the conventional. Furthermore, the characteristics of $\beta\text{-Co} \rightarrow \alpha\text{-Co}$ phase transformation in nanocrystalline materials are studied, the transformation temperatures at different levels of grain size, as well as the critical grain sizes at different temperatures, are predicted and compared with experimental results.

Keywords nanocrystals, thermodynamic function, thermodynamics of phase transformation

PACC: 6146, 0570C

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50401001).

[†] Corresponding author. E-mail: xysong@bjut.edu.cn