

亚稳相的纳米尺度稳定化: 热力学模型与实验研究*

宋晓艳[†] 徐文武 张哲旭

(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 100124)

(2012年1月6日收到; 2012年5月15日收到修改稿)

建立了亚稳相合金的热力学模型, 描述亚稳相的各种热力学物理量及其随成分、温度、晶粒尺寸等因素的变化. 结合模型计算和系列实验, 揭示了亚稳相的热力学性质、变化特征及其纳米尺度效应. 以亚稳相 SmCo_7 合金为例, 定量研究了亚稳相以单相形式稳定存在的条件及失稳发生的相分解行为. 研究结果对亚稳相合金应用过程中相稳定性和相变的调控具有量化指导意义.

关键词: 亚稳相, 热力学, 相稳定性, 纳米尺度效应

PACS: 05.70.Ce, 05.70.Fh, 05.70.Ln, 05.70.Np

1 引言

纳米晶合金由于晶粒组织细小, 内界面 (包括晶界、相界、畴界等) 所占体积分数很高. 纳米内界面显著地影响纳米晶合金的物理、化学、力学性能和功能特性, 使其呈现传统粗晶合金无法比拟的优异性能, 如高的硬度、强度、热容、电阻率、磁性能等. 如果纳米晶合金的稳定性发生变化, 如纳米晶组织突发晶粒粗化而导致热稳定性降低, 或纳米晶组织发生相分离、相析出、相转变等导致相稳定性降低, 均可造成纳米晶合金性能的显著变化, 如力学性能降低、功能特性减弱等. 可见, 纳米晶合金的稳定性极其重要.

正是由于纳米晶合金中存在较大体积分数的内界面组分, 其物理性能和热力学特性不能由经典热力学模型进行准确描述^[1,2]. 传统的热力学模型忽略内界面的作用, 适于描述界面只占极小比例的粗晶组织的热力学状态. 为了揭示纳米材料的热力学特性, 必须针对纳米组织结构的特点, 建立纳米尺度的热力学理论和模型, 量化地描述纳米结构材料的热稳定性和相稳定性.

从热力学角度来说, 纳米晶界区域处于无序排列或短程有序排列的原子集合体影响材料的组态熵和振动熵^[3], 并由于“晶界负压”效应^[4]影响材料的焓, 从而对 Gibbs 自由能产生重要影响. 基于纳米晶界区域原子集合体的结构和能量状态的描述, 本文作者建立了单相纳米晶热力学模型^[5]定量研究纳米晶组织的热稳定性及其随温度和晶粒尺寸的演变规律, 进而针对合金体系中的热力学平衡相 (即传统相图中存在的物相), 建立了稳定相纳米晶合金热力学模型^[6]定量描述稳定相纳米晶合金体系中的相变行为.

同稳定相合金相比, 亚稳相合金常具有一些特殊的以至优异的力学性能和功能特性. 然而, 对于常规合金体系中的亚稳相, 因处于热力学亚稳平衡态或非平衡态 (为传统相图中不存在的物相), 在不添加稳定化元素或不采用极端实验技术 (如极大地偏离热力学平衡态) 的条件下无法制备出或保持住此类合金相. 因此, 对亚稳相合金的深入研究在实验领域存在很多困难. 至今关于非平衡态亚稳相的热力学特征及其对相变行为的影响鲜见报道. 最近研究发现, 粗晶合金中的亚稳相可以在纳米尺度下稳定存在^[7]. 为此, 本文针对合金体系中的亚

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2011CB612207)、国家自然科学基金 (批准号: 51174009) 和北京市自然科学基金 (批准号: 2112006) 资助的课题.

[†] E-mail: xysong@bjut.edu.cn

稳相, 建立包含尺度效应的合金热力学模型, 以定量描述亚稳相的热力学性质、变化规律及相稳定性. 结合典型的亚稳相 SmCo_7 永磁合金的实验研究, 揭示亚稳相合金的相失稳条件和相变规律.

2 合金亚稳相的热力学描述

2.1 热力学物理量及基本函数

首先, 对于常规的粗晶合金体系, 以 1 mol 物质 (具有 $N = nN_A$ 个原子, n 是体系中化合物分子的摩尔数, N_A 为阿伏伽德罗常数) 为研究对象, 其 Helmholtz 自由能 F 主要由三部分构成^[8]: 原子势能 ϕ , 晶格振动能 F_D 和电子热激发自由能 F_{el} , 即

$$F(r, T) = \phi(r) + F_D(r, T) + F_{\text{el}}(r, T), \quad (1)$$

其中, 原子势能 ϕ 是体系中原子交换势能的加和:

$$\phi = \frac{N}{2} \sum_{i \pm j}^N \varphi(r_{ij}), \quad (2)$$

式中 r_{ij} 是 i 和 j 原子间距. 如果只考虑最邻近原子之间的交互作用, 原子势能可以简化为 $\phi = \frac{1}{2}ZN\varphi(r)$ ^[9], Z 是最邻近原子的配位数. 原子之间交换势 $\varphi(r)$ 可用 Morse 函数来描述:

$$\varphi(r) = D_0 \left(e^{-\tau \left(\frac{r}{R_0} - 1 \right)} - 2e^{-\frac{\tau}{2} \left(\frac{r}{R_0} - 1 \right)} \right), \quad (3)$$

式中的势能常数 τ , D_0 和 R_0 可由第一性原理方法来计算获得^[10].

晶格振动能 F_D 可表示为

$$F_D(r, T) = E_D(r, T) - TS_D(r, T), \quad (4)$$

根据 Debye 理论,

$$E_D(r, T) = \frac{9}{8}Nk_B\theta + 3Nk_BTD \left(\frac{\theta}{T} \right), \quad (5)$$

$$S_D(r, T) = 3Nk_B \left[\frac{4}{3}D \left(\frac{\theta}{T} \right) - \ln \left(1 - e^{-\theta/T} \right) \right], \quad (6)$$

式中 $D(\theta/T)$ 为 Debye 函数.

电子热激发自由能 F_{el} 可表达为

$$F_{\text{el}}(r, T) = E_{\text{el}}(r, T) - TS_{\text{el}}(r, T), \quad (7)$$

其中,

$$E_{\text{el}}(r, T) = N \int_0^{\infty} n(\varepsilon, r) f(\varepsilon) \varepsilon d\varepsilon$$

$$- N \int_0^{\varepsilon_F} n(\varepsilon, r) \varepsilon d\varepsilon, \quad (8)$$

$$S_{\text{el}}(r, T) = -Nk_B \int_0^{\infty} n(\varepsilon, r) [f(\varepsilon) \ln f(\varepsilon) + (1 - f(\varepsilon)) \ln(1 - f(\varepsilon))] d\varepsilon, \quad (9)$$

式中 $n(\varepsilon, r)$ 和 $f(\varepsilon)$ 分别表示电子态密度和费米-狄拉克分布. 对于粗晶合金体系的亚稳相, 其电子态密度可由第一性原理计算获得.

一般来说, 由于研究中涉及到的温度范围远低于体系的费米温度, 仅需对费米能附近的电子态密度进行积分计算. 这样, 由 (1)—(9) 式可以计算体系的 Helmholtz 自由能. 根据压力的定义式 $P = -(\partial F / \partial V)_T$, 即可求得体系的状态方程

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = - \frac{1}{3Cr^2} \frac{\partial \phi}{\partial r} + \frac{3\Gamma Nk_B T}{V} D \left(\frac{\theta}{T} \right) - \left(\frac{\partial F_{\text{el}}}{\partial V} \right)_T, \quad (10)$$

其中, 体积 $V = Cr^3$, $C = 9Nv/zn$, $v = c/a$ (晶格常数 c 和 a 比值), z 为单胞中的分子数, Γ 是粗晶体系亚稳相的 Grüneisen 参数, 是原子间距 r 的函数, 可由 $\Gamma = -(r/6)\varphi'''(r)/\varphi''(r)$ ^[4] 计算获得, 其中 $\varphi'''(r) = \partial^3 \varphi / \partial r^3$.

根据体系的状态方程, 可以计算体系中热容 (等容热容 C_V 和等压热容 C_p)、体弹性模量和体热膨胀系数等各种热力学物理量^[11]:

$$C_V = -T \left(\partial^2 F / \partial T^2 \right)_V, \quad (11)$$

$$B = -V \left(\partial P / \partial V \right)_T, \quad (12)$$

$$\alpha_V = \left(\partial P / \partial T \right)_V / B, \quad (13)$$

$$C_p = C_V + (\gamma^2 C_V^2 / BV)T. \quad (14)$$

需要注意的是, 对于磁性材料体系, 需考虑不同成分合金中磁性对热力学性质的影响. 这里采用 Hillert-Jarl 模型^[12] 来描述磁性对体系热力学参量的影响, 下式为磁性对体系热容的贡献:

$$C_{p\text{mag}} = R \ln(\beta_0 + 1) c(\tau), \quad (15)$$

式中, R 为气体常数, β_0 为平均原子磁矩, $\tau = T/T^*$, T^* 为居里温度或奈尔温度. $c(\tau)$ 由下式给出:

$$c(\tau) = \left[\frac{474}{497} \left(\frac{1}{p} - 1 \right) \left(2\tau^3 + \frac{2\tau^9}{3} + \frac{2\tau^{15}}{5} \right) \right] / D \quad (\tau \leq 1),$$

$$c(\tau) = \left[2\tau^{-5} + \frac{2\tau^{-15}}{3} + \frac{2\tau^{-25}}{5} \right] / D \quad (\tau > 1), \quad (16)$$

其中, $D = 518/1125 + 11692(1/p - 1)/15975$, p 与体系的晶体结构有关, 对于简单立方结构和六方结构分别为 $p = 0.4$ 和 $p = 0.28$.

综上, 对于具有磁性特征的粗晶合金体系, 其等压热容 C_{ppc} 为

$$C_{ppc} = C_p + C_{pmag}. \quad (17)$$

进而由等压热容可计算亚稳相合金的焓、熵及 Gibbs 自由能函数:

$$\Delta H_{pc}(T) = \Delta H_{pc}^{298} + \int_{298}^T C_{ppc} dT, \quad (18)$$

$$S_{pc}(T) = S_{pc}^{298} + \int_{298}^T (C_{ppc}/T) dT, \quad (19)$$

$$\Delta G_{pc}(T) = \Delta H_{pc}(T) - TS_{pc}(T), \quad (20)$$

式中下标 pc 代表粗晶合金体系.

对于纳米晶合金体系, 基于粗晶合金体系热力学性质的描述, 采用如下步骤获得其热力学函数: 首先, 通过实验制备出具有一定晶粒尺寸的亚稳相纳米晶合金, 对其等压热容 $C_p(T)$ 进行测量. 根据基本热力学函数与等压热容的关系, 可获得该晶粒尺寸下亚稳相纳米晶合金的焓、熵和 Gibbs 自由能表达式. 另一方面, 以粗晶合金体系的热力学物理量表征纳米晶合金中处于晶内区域有序排列的原子的热力学性质, 利用模型计算和实验测定数据的自洽 (方程组求解), 分别确定粗晶体系和纳米晶体系中亚稳相的标准焓 ΔH_{pc}^{298} 和 ΔH_{nc}^{298} . 由此, 可以计算各种晶粒尺寸下亚稳相合金的热力学性质.

2.2 相的化学势及活度

对于独立的纳米晶合金体系, 其 Gibbs 自由能 G_{nc} 是温度 T , 压力 P , 晶粒尺寸 d 以及组元摩尔数的函数, 即

$$G_{nc} = G_{nc}(T, P, d, n_i, n_j, n_k, \dots), \quad (21)$$

其中 n_i, n_j, n_k, \dots 为纳米晶体系中组元 i, j, k, \dots 的摩尔数. 系统的能量状态取决于 (21) 式中的所有因素, 且这些因素并不是彼此完全独立的.

如果系统中各组分的摩尔数保持不变, 对 (21) 式做全微分处理可得

$$dG_{nc} = -S_{nc}dT + V_{nc}dP$$

$$+ \sum_{i=1}^{i=k} \left(\frac{\partial G_{nc}}{\partial n_i} \right)_{T,P,d,n_j,\dots} dn_i, \quad (22)$$

其中 S_{nc} 和 V_{nc} 分别是纳米晶体系的熵和体积, 且都是温度、压力和晶粒尺寸的函数. (22) 式中 $\sum(\partial G_{nc}/\partial n_i)_{T,P,d,n_j,\dots} dn_i$ 即为纳米晶体系中所有组分的偏摩尔 Gibbs 函数求和. 将偏摩尔 Gibbs 函数 $(\partial G_{nc}/\partial n_i)_{T,P,d,n_j,\dots}$ 定义为纳米晶体系中组分 i 的化学势, 用符号 μ_i 表示, 即

$$(\partial G_{nc}/\partial n_i)_{T,P,d,n_j,\dots} = \mu_i, \quad (23)$$

于是, (22) 式可写成

$$dG_{nc} = -S_{nc}dT + V_{nc}dP + \sum_1^k \mu_i dn_i. \quad (24)$$

(24) 式全面描述了体系中各物相的含量、晶粒尺寸和温度的变化对热力学状态函数的定量影响, 因此, 该式可用于计算和分析单相及多相体系中相的稳定性和不同相之间的转变趋势, 尤其是可以量化表征相稳定性的晶粒尺寸效应.

在定义体系组分化学势的基础上, 引入物相的活度来描述体系中某一组分的化学势与该组分处于参考态下的化学势差异:

$$\mu_i(d) = \mu_i^o(d) + RT \ln a_i(d), \quad (25)$$

式中 a_i 为组分 i 的活度. (25) 式表明, 任何改变化学势的因素都会对该物相的活度产生影响. 在一定晶粒尺寸下, 以纳米晶单相在温度为 298 K、压力为 1 atm ($1 \text{ atm} = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$) 条件下的状态为参考态, 则 $a_i = 1$ 对应 $\mu_i(d) = \mu_i^o(d)$, 即为参考态的组分 i 的化学势, 或称标准化学势. 这意味着: 一方面, 在晶粒尺寸不变的条件下, $a_i = 1$ 表示纳米晶体系中组分 i 处于热力学平衡状态, 该物相具有最高的相对稳定性, 即组分 i 可以稳定相的形式存在于纳米晶体系中; 另一方面, 当其他因素一定时, 随着晶粒尺寸的变化, 纳米晶体系中组分 i 的标准化学势也发生变化. 上述包含尺度效应的化学势和活度的概念及其量化模型的建立, 使得准确描述多相体系中各组分的相对稳定性及其随含量、温度和晶粒尺寸的变化成为可能.

在一定温度、压力和晶粒尺寸条件下, 系统 Gibbs 自由能表示为

$$\Delta G = \sum n_i(\mu_i^o(d) + RT \ln a_i(d)). \quad (26)$$

由此, 根据 Gibbs 自由能最低的原则, 通过组分的活

度计算可以表征不同物相组成的合金体系中相平衡状态及相稳定性,进而可定量研究相变行为.

大量研究已知,成分一定的传统粗晶合金中的相稳定性和相变受温度、压力、外场等多种因素的影响.本文建立的热力学计算模型,针对热力学非平衡相的能量状态随合金显微组织尺度的变化进行定量描述,尤其对纳米尺度下热力学非平衡相的稳定性及其演变进行系统研究,揭示在温度、压力、外场作用等因素一定的条件下,显微组织尺度对热力学非平衡相的稳定性及相变的影响.

3 亚稳相合金体系的热力学计算及分析

应用建立的合金热力学模型,以 Sm-Co 体系中最具代表性的亚稳相合金 SmCo_7 为例,研究其相稳定性及纳米尺度效应的影响.首先对实验制备的纳米晶 SmCo_7 合金(平均晶粒尺寸约为 20 nm)进行等压热容的测试,获得 $C_p(T)$ 函数关系.以此函数为基础,计算获得纳米晶亚稳相 SmCo_7 合金的焓、熵和 Gibbs 自由能.在相同的纳米尺度下,根据实验测定 $C_p(T)$ 函数关系获得的 Gibbs 自由能与合金热力学模型计算获得的 Gibbs 自由能进行自洽,分别得到粗晶组织和纳米晶组织的 SmCo_7 合金的摩尔标准焓值.由此,进一步计算得到亚稳相 SmCo_7 的各种热力学参数及基本函数.

在室温 ($T = 300 \text{ K}$) 下 SmCo_7 合金体系的相平衡关系随晶粒尺寸的变化如图 1 所示.晶粒尺寸大于 51 nm 的 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ($d > 51 \text{ nm}$) 相和晶粒尺寸小于 51 nm 的 SmCo_7 ($d < 51 \text{ nm}$) 相其活度等于 1 ($a = 1$),此外, SmCo_5 相的活度保持为 1,表明这三个物相可能出现在纳米晶 SmCo_7 合金体系的热力学平衡态中.计算结果同时示出,对于粗晶体系 ($d \gg 100 \text{ nm}$),室温下 SmCo_7 相的活度远小于 1 ($a \ll 1$),而 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 和 SmCo_5 的活度为 1,且这两个物相在体系中的摩尔分数之和为 1.即表明,粗晶体系中 SmCo_7 相为热力学非平衡相,在室温下不能稳定存在,会分解成 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 和 SmCo_5 相,此计算结果定量解释了粗晶体系下 SmCo_7 相不能稳定存在的热力学本质.

对于纳米晶体系 ($d < 100 \text{ nm}$),随着晶粒尺寸的减小, SmCo_7 相的活度快速增加,当晶粒尺寸减小到 51 nm 以下时,其活度由 $a < 1$ 变成 $a = 1$,表

明 SmCo_7 的相稳定性随晶粒尺寸的减小而增强,直到晶粒尺寸小于 51 nm 时, SmCo_7 成为稳定相出现在合金体系的热力学平衡态中.也就是说,室温下晶粒尺寸小于 51 nm 的纳米晶 SmCo_7 相可以单相的形式稳定存在.这种粗晶合金体系的亚稳相在纳米尺度下的稳定化,表现出明显不同于传统粗晶合金的反常相稳定性.此外,计算还表明,当晶粒尺寸 $d < 51 \text{ nm}$ 时, $a_{\text{SmCo}_5} = 1$ 同时 $n_{\text{SmCo}_5} = 0$,即纳米晶 SmCo_5 相处于临界状态,一旦合金体系的成分偏离 SmCo_7 时, SmCo_5 相将作为稳定的平衡相出现在体系中.

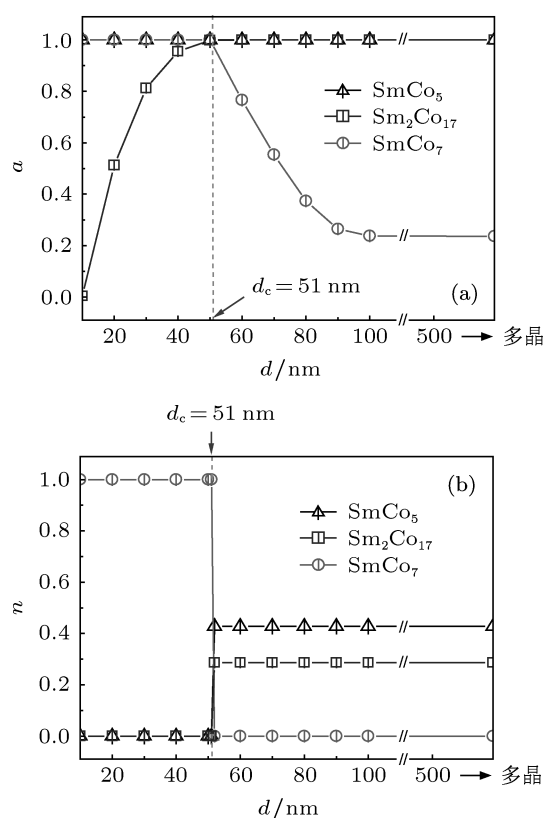


图 1 亚稳相 SmCo_7 合金体系在室温下相平衡关系随晶粒尺寸变化的计算结果 (a) 热力学活度 a ; (b) 摩尔数 n

图 2 为计算得到的临界晶粒尺寸之上 SmCo_7 相的分解产物 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 和 SmCo_5 与母相 SmCo_7 的 Gibbs 自由能之差 ($\Delta G_{\text{decomposition}}$) 随晶粒尺寸和温度的变化关系,可由此定量预测不同晶粒尺寸级别的纳米晶 SmCo_7 相的稳定性及相分解行为.温度一定的条件下,自由能差随晶粒尺寸的减小而增大.在室温 ($T = 300 \text{ K}$),当晶粒尺寸减小到 50 nm 时, $\Delta G_{\text{decomposition}}$ 由负值变为正值,意味着此时纳米晶 SmCo_7 相可以稳定存在.对于 $d < 50 \text{ nm}$ 的合金体系,其 $\Delta G_{\text{decomposition}} = 0$

对应的温度(即相变点)随晶粒尺寸的减小而升高,意味着纳米晶 SmCo_7 相能稳定存在的温度区间随晶粒尺寸的减小而增大. 如当晶粒尺寸为 20 nm 时, SmCo_7 相的分解温度约为 830 K; 如果晶粒尺寸减小到 10 nm, SmCo_7 相的分解温度将升高到约 1257 K (如图 2 所示). 计算结果给出的重要启示是: 当纳米晶粒尺寸减小到一定程度时, 亚稳相 SmCo_7 可以在相当宽的温度区间内稳定存在.

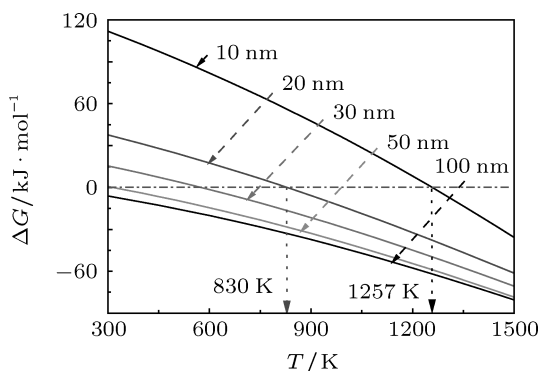


图 2 不同晶粒尺寸下纳米晶 SmCo_7 合金体系中 SmCo_7 → $\text{Sm}_2\text{Co}_{17} + \text{SmCo}_5$ 相变 Gibbs 自由能变化与温度的关系

4 亚稳相合金体系相稳定性的实验研究

为了验证亚稳相合金体系热力学模型的计算结果, 对亚稳相合金中的相稳定性和相变行为进行了系列实验研究. 首先, 分别制备名义成分为 SmCo_7 的粗晶合金铸锭和纳米晶合金块体. 具体方法是: 将金属 Sm (纯度为 99.99%) 和 Co (纯度为 99.99%) 原料按照化学计量比 1 : 7 (摩尔比) 进行配料. 为了补偿 Sm 在熔炼过程中的挥发损失, 配料时 Sm 的质量多加 3 wt.%. 3 次精炼后的合金铸锭在高纯氩气保护下进行高温退火, 以获得成分均匀的粗晶合金. 在高纯氩气手套箱中将粗晶合金破碎, 再在氩气保护下进行高能球磨, 获得非晶合金粉末. 在真空条件下, 利用放电等离子烧结技术将非晶合金粉末同时进行晶化和致密化, 制备得到纳米晶合金块体. 然后, 将纳米晶合金在真空条件下进行系列退火实验, 通过对不同温度退火后缓慢冷却到室温的样品的物相组成进行检测和分析, 即在同一温度(室温)、不同的显微组织尺度(平均晶粒尺寸)条件下, 检测合金的相稳定性.

图 3 为制备的名义成分为 SmCo_7 的粗晶合金和纳米晶合金的 X 射线衍射 (XRD) 图谱. 物相

分析表明, 室温下粗晶合金的相组成为 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 和 SmCo_5 两相共存 (图 3 曲线 (a)). 粗晶合金中 SmCo_7 相在室温下不能稳定存在的实验结果与文献报道的研究结果 [7,13] 一致, 也与前文热力学模型计算结果 (图 1) 完全一致. 纳米晶合金的 XRD 图谱 (图 3 曲线 (b)) 表明室温下其相组成为单相的 SmCo_7 , 由 Scherrer 公式 [14] 计算出平均晶粒尺寸约为 20 nm. 可见, 粗晶合金中不能稳定存在的 SmCo_7 相, 在纳米尺度下其相稳定性发生改变, 可在室温下存在. 这一实验事实与热力学模型预测的晶粒尺寸小于 50 nm 的合金中 SmCo_7 相可在室温下稳定存在的结果 (图 2) 相一致, 证实了纳米尺度对亚稳相稳定化的作用.

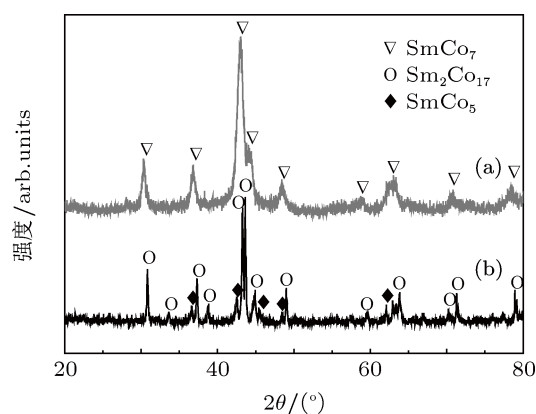


图 3 实验制备的名义成分为 SmCo_7 的粗晶合金 (a) 和纳米晶合金 (b) 的 XRD 图谱

图 4 为初始平均晶粒尺寸为 20 nm 的纳米晶合金在温度为 673, 773, 873 和 973 K 下退火 30 min 后室温下各样品的物相分析结果. 如图中曲线 (a), (b) 和 (c) 所示, 纳米晶合金在 873 K 及以下温度退火后缓冷到室温的样品均由单相 SmCo_7 构成. 利用 Scherrer 公式计算得到 673, 773 和 873 K 退火样品的平均晶粒尺寸分别为 25, 29 和 35 nm. 图 5 示出 873 K 退火样品的透射电镜 (TEM) 明场像、电子衍射图谱及标定和晶粒尺寸统计分布结果. 电子衍射图谱标定结果进一步证实了 873 K 退火样品室温下为单相 SmCo_7 合金. 该样品的晶粒尺寸主要集中在 20—40 nm 之间, 测定平均晶粒尺寸为 33 nm (与根据 XRD 数据 (图 4 曲线 (c)) 计算的结果非常接近).

当退火温度升高到 973 K 时, 由退火样品的 XRD 图谱 (图 4 曲线 (d)) 分析可知, 室温下相组成为 $\text{SmCo}_7 + \text{Sm}_2\text{Co}_{17} + \text{SmCo}_5$ 多相共存. 图 6 所示电镜分析结果也证实了 973 K 退火样品的多相组

成. 测定该样品的平均晶粒尺寸约为 161 nm. 实验结果表明, 973 K 退火样品在室温下部分 SmCo_7 相发生了分解, 生成 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 和 SmCo_5 , 即 $\text{SmCo}_7 \rightarrow \text{Sm}_2\text{Co}_{17} + \text{SmCo}_5$. 图 2 所示的模型计算表明, 晶粒尺寸 $d > 20$ nm 的 SmCo_7 合金体系中相分解的 Gibbs 自由能变化在 973 K 均为负值, 即 973 K 温度下, 大于一定晶粒尺寸的合金体系中 SmCo_7 相的分解反应均可能发生. 可见, 实验结果证实了热力学模型的预测结果.

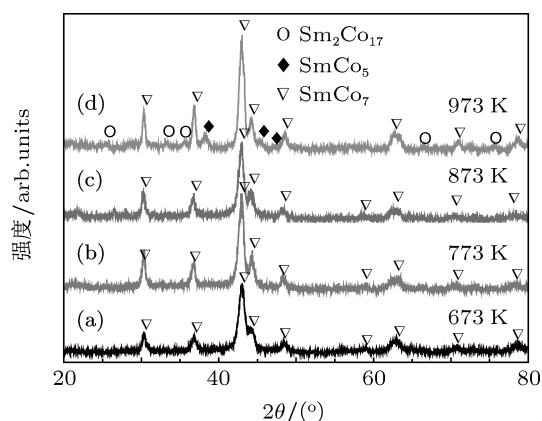


图 4 名义成分为 SmCo_7 的纳米晶合金经不同温度退火后样品的 XRD 图谱 (a) 673 K; (b) 773 K; (c) 873 K; (d) 973 K

上述系列实验结果表明, 名义成分为 SmCo_7 的初始平均晶粒尺寸为 20 nm 的纳米晶合金, 在室温到 873 K 的温度范围内其平均晶粒尺寸在 35 nm 以下, 合金体系中相组成均以单相的 SmCo_7 稳定存在. 在 873—973 K 温度范围内, 纳米晶组织突发快速晶粒长大^[5], 平均晶粒尺寸增大到 161 nm; 同时, 合金体系中相组成发生明显变化, 由单相 SmCo_7 发生分解, 形成多相共存的状态. 可见, 实验结果全面证实了描述亚稳相热力学特性的合金热力学模型计算结果.

综合以上关于亚稳相 SmCo_7 合金的相稳定性热力学计算结果及系列实验研究, 可以得出: SmCo_7 的相稳定性和相转变是由晶粒尺寸级别和晶粒长大过程决定的; 温度 (也可以是外加应力等因素) 导致纳米晶粒长大, 当超过临界晶粒尺寸时, SmCo_7 相发生失稳, 合金体系由单相分解成多相共存状态. 由于亚稳相 SmCo_7 的相稳定性直接影响其永磁性能^[13], 本文针对亚稳相建立的合金热力学模型对材料设计和制备具有重要的指导意义. 可以认为, 只要有效控制纳米晶粒组织的粗化, 使得纳米晶粒尺寸保持在临界值以下, SmCo_7 合金体系

即可保持稳定的单相状态, 这是提高亚稳相合金的室温和高温磁性能极其重要的科学依据.

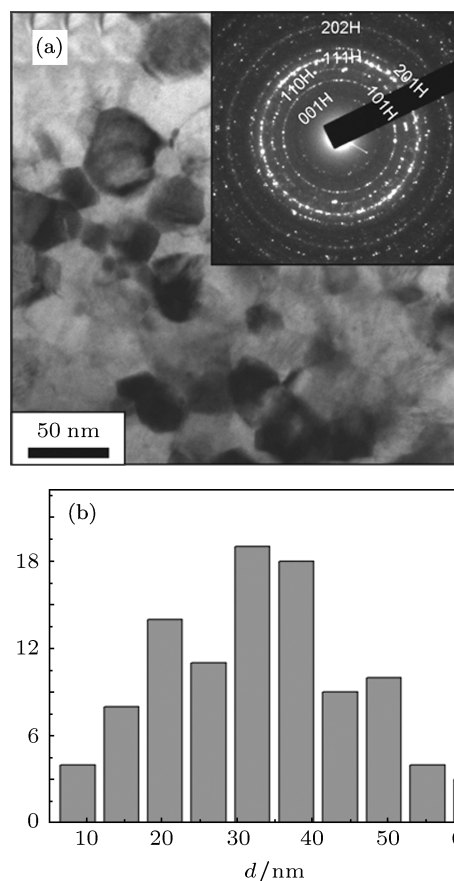


图 5 纳米晶 SmCo_7 合金 873 K 退火后样品的 TEM 分析 (a) 明场像和相应的电子衍射谱及标定; (b) 晶粒尺寸统计分布

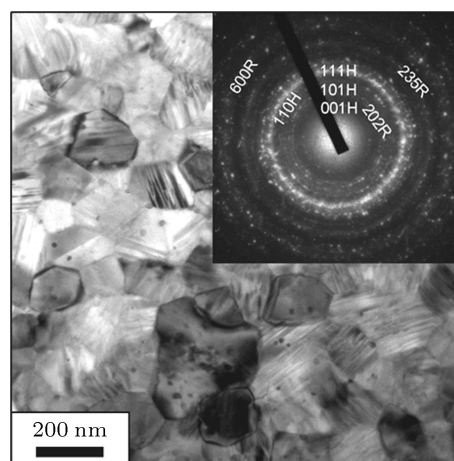


图 6 纳米晶 SmCo_7 合金 973 K 退火后样品的 TEM 明场像和相应的电子衍射谱及标定

5 结论

本文结合热力学计算和系列实验研究了亚稳相合金的相稳定性和相变行为, 得到结论如下.

1) 在压力、外场作用等因素一定的条件下, 建立的合金热力学模型导出亚稳相的各种热力学物理量和热力学函数均是成分、温度、晶粒尺寸的多变量函数. 在成分和温度确定时, 当晶粒尺寸减小到一定程度, 粗晶合金体系的亚稳相可以在纳米尺度下高度稳定化.

2) 以亚稳相 SmCo_7 合金为例的热力学计算表明, 当晶粒尺寸增大到临界值 (约 51 nm) 以上时,

SmCo_7 将失稳发生相分解. 当晶粒尺寸保持在临界尺寸以下时, 纳米晶 SmCo_7 相能稳定存在的温度区间随晶粒尺寸减小而增大. 系列实验结果全面证实了模型预测.

3) 如果有效控制纳米晶粒组织的粗化使晶粒尺寸保持在临界值以下, 亚稳相可以在相当宽的温度区间内稳定存在. 本文建立的热力学模型对高性能亚稳相合金的设计和制备具有重要的指导意义.

-
- [1] Song X Y, Gao J P, Zhang J X 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1313 (in Chinese) [宋晓艳, 高金萍, 张久兴 2005 物理学报 **54** 1313]
- [2] Xu W W, Song X Y, Li E D, Wei J, Li L M 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3280 (in Chinese) [徐文武, 宋晓艳, 李尔东, 魏君, 李凌梅 2009 物理学报 **58** 3280]
- [3] Fultz B 2010 *Prog. Mater. Sci.* **55** 247
- [4] Wagner M 1992 *Phys. Rev. B* **45** 635
- [5] Song X Y, Zhang J X, Li L M, Yang K Y, Liu G Q 2006 *Acta Mater.* **54** 5541
- [6] Xu W W, Song X Y, Lu N D, Huang C 2010 *Acta Mater.* **58** 396
- [7] Zhang Z X, Song X Y, Xu W W, Seyring M, Rettenmayr M 2010 *Scr. Mater.* **62** 594
- [8] Lu X G, Selleby M, Sundman B 2005 *Acta Mater.* **53** 2259
- [9] Meng Q, Zhou N, Rong Y, Chen S, Hsu T Y, Xu Z Y 2002 *Acta Mater.* **50** 4563
- [10] Guo J G, Chen N X, Shen J 2006 *J. Alloy Compd.* **425** 14
- [11] Barron T, Collins J, White G 1980 *Adv. Phys.* **29** 609
- [12] Dinsdale A T 1991 *Calphad* **15** 317
- [13] Zhang Z X, Song X Y, Xu W W 2011 *Acta Mater.* **59** 1808
- [14] Cullity B D 1995 *Elements of X-Ray Diffraction Addition* (MA: Wesley Reading)

Nanoscale stabilization of metastable phase: thermodynamic model and experimental studies*

Song Xiao-Yan[†] Xu Wen-Wu Zhang Zhe-Xu

(College of Materials Science and Engineering, Key Laboratory of Advanced Functional Materials, Ministry of Education,
Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

(Received 6 January 2012; revised manuscript received 15 May 2012)

Abstract

A thermodynamic model, into which the nanoscale effect is introduced, is established to describe the thermal parameters of metastable phase, as well as their changes with the concentration, temperature and grain size. Based on the model calculations and experiments, the thermodynamic properties and dependence on the grain size are disclosed. Taking the metastable SmCo_7 phase for example, the conditions for the single-phase stability and the phase decomposition are studied. The results are important for the control of the phase stability and phase transformation of the metastable-phase alloy.

Keywords: metastable phase, thermodynamics, phase stability, nanoscale effect

PACS: 05.70.Ce, 05.70.Fh, 05.70.Ln, 05.70.Np

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2011CB612207), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51174009), and the Beijing Natural Science Foundation, China (Grant No. 2112006).

[†] E-mail: xysong@bjut.edu.cn