

纳米尺度下 Sm-Co 合金体系中相组成 与相稳定性的研究^{*}

徐文武 宋晓艳[†] 李尔东 魏 君 李凌梅

(北京工业大学材料学院新型功能材料教育部重点实验室, 北京 100124)

(2008 年 6 月 26 日收到, 2008 年 9 月 11 日收到修改稿)

建立了纳米晶合金相的热力学模型,可定量描述纳米尺度下合金体系中化合物相的热力学性质,并预测合金相的稳定性及其转变规律.利用该模型全面计算了纳米晶 Sm-Co 合金体系中各化合物相在不同晶粒尺寸下的摩尔吉布斯自由能随温度的变化关系,预测了纳米尺度下 Sm-Co 合金体系中各物相的相对稳定性及转变规律.模型预测结果显示,在室温附近,随着纳米晶粒尺寸的减小,某些纳米晶合金相的摩尔吉布斯自由能将由负值变为正值,预示着将向其他更稳定的纳米晶合金相转变.这是与传统粗晶材料中合金相的稳定性仅依赖于温度条件而完全不同的纳米晶合金体系的热力学特征.对实际制备的 Sm-Co 纳米晶合金体材料的相组成和相稳定性的测试结果证实了建立的纳米晶合金相热力学模型的正确性.

关键词: 纳米晶材料热力学, Sm-Co 合金, 相稳定性, 相变

PACC: 6146, 0570C

1. 引 言

纳米晶合金体材料^[1]是指平均晶粒尺寸在 100 nm 以下的单相或多相多晶体块体材料,其特点是晶粒细小、晶界所占的体积百分数很大.由于纳米晶合金体材料结构的特殊性,使其具有许多传统粗晶合金材料无法比拟的优异性能,如高强度、高塑性、高热容和高电阻率等.如果纳米晶合金体材料的相稳定性改变,如相分离、相析出、相转变等,或热稳定性发生变化,如纳米晶组织突发晶粒粗化等,将引起纳米晶合金显微结构的改变,从而导致纳米晶材料性能的变化,如与特定相结构相对应的功能特性或力学性能的变化,因纳米晶粒粗化而导致纳米晶合金失去其优异的力学性能等.因此,研究纳米晶合金体材料的热稳定性和相变特性具有十分重要的科学意义和应用价值.

相对于粗晶结构的体材料,纳米晶体材料的热容升高、热膨胀系数成倍增大、以及与同种成分的粗晶材料明显不同的相变特征和相稳定性等特性^[2],

表明基于粗晶体材料的传统热力学模型已不能合理解释纳米晶材料的相变行为.为此,本研究组基于“界面晶体膨胀模型”的假设^[3,4],推导出了描述纳米晶界热力学特性的确定型函数^[5],并在此基础上,发展建立了整体纳米晶体材料的热力学模型^[6],并将其应用于纯金属纳米晶体材料的热稳定性的研究中,获得了与系列实验研究相一致的模拟预测成果^[7-9].

至今,对纳米晶合金体材料的热力学研究无论在实验还是理论模型方面还相当有限.有关纳米晶合金的相变行为和相稳定性的热力学研究鲜见报道.基此考虑,本文在纯金属纳米晶热力学模型的基础上^[6],发展了纳米晶合金相的热力学模型.以 Sm-Co 二元纳米晶合金为例,全面计算了纳米尺度下 Sm-Co 合金体系中各物相(这里指来自标准数据库的 Sm-Co 二元合金相图^[10]中粗晶结构的 Sm-Co 合金化合物)的热力学性质,进而预测了纳米尺度下不同 Sm-Co 合金相的相转变特性和热稳定性.为检验纳米晶合金热力学模型的合理性,开展了相关实验研究,并将实验获得的结果与模型预测结果进行了

^{*} 国家自然科学基金(批准号:50671001,50871001),教育部博士点基金(批准号:20070005010),教育部新世纪优秀人才项目(批准号:NCET2006)资助的课题.

[†] 通讯联系人, E-mail: xysong@bjut.edu.cn

比较分析, 由此明确了纳米晶合金体系中物相的热稳定性对温度和纳米晶粒尺寸的依赖关系。

2. 纳米晶合金相的热力学模型

在准确化学计量比的某种合金中, 以单相合金化合物的初基晶胞为单元, 对于二元合金体系, 此单个初基晶胞的摩尔体积 V_0 可以用平均原子体积表示为

$$V_0 = x_A V_A + x_B V_B, \quad (1)$$

式中 x_A 和 x_B 分别为合金中二组元的摩尔分数, V_A 和 V_B 分别为二组元原子的摩尔体积。

将合金纳米晶多晶体看作由纳米晶界区域和纳米晶两部分构成。根据纳米晶界区域的结构特点^[1], 应用界面晶体膨胀模型的假设^[3,4], 引入过剩体积的概念来定量表征纳米晶界区域的结构特征, 过剩体积定义为

$$\Delta V = (V_b/V_0) - 1, \quad (2)$$

式中 V_b 和 V_0 分别是纳米晶合金化合物的晶界区域膨胀晶体^[3,4]和晶粒内平衡态晶体的平均原子体积, 可以写成 $V_b = 4\pi r_b^3/3$, $V_0 = 4\pi r_0^3/3$, r_b 和 r_0 分别是纳米晶界区域和晶粒内平衡态晶体中原子的 Wigner-Seitz 半径。显然 ΔV 定量表征了合金相的纳米晶界结构偏离理想晶体的特性。过剩体积 ΔV 随着纳米晶粒尺寸的减小而增大, 但二者之间的准确定量关系目前还存在较大争议^[6]。

假设单相纳米晶界的热力学特性和具有相等过剩体积的膨胀晶体^[3,4]的热力学特性等价, 纳米晶界区域的基本热力学函数, 即焓 H_b 、熵 S_b 和吉布斯自由能 G_b 可表示为^[4]

$$H_b(V_b, T) = E + P(V_b, T)V_b, \quad (3)$$

$$S_b(V_b, T) = C_V \chi(V_b, T) \ln(V_b/V_0), \quad (4)$$

$$G_b(V_b, T) = H_b(V_b, T) + C_V(T - T_R) - T[S_b(V_b, T) + C_V \ln(T - T_R)], \quad (5)$$

下标 b 表示晶界。(3)式中 E 和 P 分别是合金相纳米晶界区域的原子结合能^[11,12]和纳米晶界晶体膨胀引起的负压, 其中纳米晶界负压 P 是纳米晶界区域合金化合物平均原子体积和绝对温度的函数, 表示为^[13]

$$P(V_b, T) = \frac{3B_0}{(V_b/V_0)^3} (1 - (V_b/V_0)^3) \times \exp[\eta_0(1 - V_b/V_0)^3] + \alpha_0 B_0(T - T_R), \quad (6)$$

α_0 和 B_0 分别为参考温度 T_R 时的体膨胀系数和体弹性模量, η_0 为体弹性模量在压强 $P = 0$ 时对压强的偏微分引出的函数, 可表示为 $\eta_0 = 3/2[(\partial B/\partial P)_{P=0} - 1]$ 。

(4)式中 γ 是纳米晶界膨胀晶体的 Grüneisen 参数^[4]。(4)(5)式中, C_V 是定容热容。在传统的热力学理论模型中, 每个作简谐振动的原子的 C_V 是一个等于 $3k_B$ 的常量 (k_B 是波耳兹曼常数), 与过剩体积 ΔV 无关。而在纳米晶合金中, 为了考虑纳米尺寸效应的影响, 我们对 ΔV 的影响进行了研究。引入德拜温度 Θ 和德拜函数 $D(\Theta/T)$ 来表征 C_V , 即

$$C_V = 3R \left\{ 12 \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \int_0^{\Theta/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx - \frac{3 \left(\frac{\Theta}{T} \right)}{e^{\Theta/T} - 1} \right\}, \quad (7)$$

式中 R 为普适气体常量。在纳米晶界区域, 德拜温度是晶界膨胀晶体中原子间距 r_b 的函数^[4],

$$\Theta(r_b) = \left[\frac{\varphi'(r_b)}{\varphi'(r_0)} \right]^{1/2} \Theta_0, \quad (8)$$

其中 $\varphi'(r_b) = \partial \varphi / \partial r_b$, $\varphi''(r_0) = (\partial^2 \varphi / \partial r^2)_{r=r_0}$, r_b 和 r_0 分别是纳米晶界区域和平衡状态下合金化合物平均原子的 Wigner-Seitz 半径, Θ_0 是参考温度下平衡态晶体的德拜温度, φ 是 Morse 函数^[14],

$$\varphi(r_b) = D \{ \exp[-4\gamma_0(r_b/r_0 - 1)] - 2 \exp[-2\gamma_0(r_b/r_0 - 1)] \}, \quad (9)$$

D 是适配参数, γ_0 是平衡状态下晶体的 Grüneisen 参数。由此得到德拜温度关于过剩体积的函数关系,

$$\Theta(\Delta V) = \Theta_0 \{ 2 \exp[-4\gamma_0((1 + \Delta V)^{1/3} - 1)] - \exp[-2\gamma_0((1 + \Delta V)^{1/3} - 1)] \}. \quad (10)$$

引入纳米晶合金晶界区域的原子分数 x_b , 整体纳米晶合金体材料的基本热力学函数可以导出为

$$H = x_b H_b(\Delta V, T) + (1 - x_b) H_i(T), \quad (11)$$

$$S = x_b S_b(\Delta V, T) + (1 - x_b) S_i(T), \quad (12)$$

$$G = x_b G_b(\Delta V, T) + (1 - x_b) G_i(T), \quad (13)$$

式中下标 i 表示纳米晶界区域外的晶体。合金化合物相平衡状态下的基本热力学函数 (H_i , S_i , G_i) 可由欧洲热力学数据科学组 (Scientific Group Thermodata Europe, SGTE) 获取^[15]。

综上, 由(1)式得到二元合金化合物平均原子的摩尔体积, 利用(3)–(10)式计算出纳米晶合金相晶界区域的各种热力学特性, 如定容热容 C_V (进而可推算出定压热容 C_P), 德拜温度 Θ , 焓 H_b 、熵 S_b 和

吉布斯自由能 G_b 等,进而由(11)–(13)式获得纳米晶合金相整体的焓、熵和吉布斯自由能,它们均是纳米晶过剩体积和温度的确定型函数.以纳米晶合金体材料的热力学基本函数为基础,可计算预测纳米尺度下合金体系中不同合金化合物的相稳定性及其随着温度和纳米晶粒尺寸的演变行为,可获得纳米晶合金体系中相组成与相转变的重要规律.

3. 模型预测结果与应用

3.1. 模型计算所用参数

纳米晶稀土-过渡金属类合金磁性材料的研究近年来受到国内外学者的广泛关注,取得了较多的实验研究成果^[16–18],然而,对纳米晶稀土-过渡金属类合金的相变特征及相稳定性的热力学研究目前极少报道.因此,我们选用此类合金中最具代表性的 Sm-Co 二元合金体系为例,研究纳米晶合金体材料的热力学性质,以给出纳米尺度下此合金体系中各种金属间化合物的相稳定性特征及相变规律.

根据前述纳米晶合金相的热力学模型,为计算 Sm-Co 二元体系中纳米晶合金相的热力学性质,所需的各材料参数及其来源或推算途径如下.

体膨胀系数 α_0 应用文献[19]提出的根据键能和电子构型来计算合金线膨胀系数 λ_0 的经验公式,可计算出合金相的体膨胀系数 $\alpha_0 = 3\lambda_0$,其中 $\lambda_0 = \sum (K_i/E_i) \cdot i\% + C$, E_i 为合金元素 i 的键能, K_i 为与纯金属 i 电子构型有关的经验常数, $i\%$ 表示合金元素 i 在合金中的摩尔分数, C 为与合金基体有关的常数.对于 Sm-Co 二元合金, $E_i^{\text{Sm}} = 235.3 \text{ kJ/mol}$, $K_i^{\text{Sm}} = 850$, $E_i^{\text{Co}} = 425.8 \text{ kJ/mol}$, $K_i^{\text{Co}} = 1200$, $C^{\text{Sm-Co}} = 0.84$.

体弹性模量 B_0 应用文献[20]提出的二元合金剪切模量 G_0 与合金熔点存在的近似关系式 $G_0 = 0.05 T_m - 40.2$,以及泊松比 ν 、体弹性模 B_0 、剪切模量 G_0 三者之间的关系式 $\nu = 1/2(3B_0 - 2G_0)/(3B_0 + G_0)$,可估算 Sm-Co 二元合金的体弹性模量.

德拜温度 Θ_0 应用文献[21]中的关系式 $\Theta_0 = 137.4 [T_m (M/V_T^{2/3})]^{1/2}$ 获得,其中 M 和 V_T 分别为合金相的摩尔质量和总摩尔体积, T_m 为熔点.

平衡态下 Wigner-Seitz 半径 r_0 将 Wigner-Seitz 晶胞^[22] 体积等同于球体积,得到 $r_0 = [3V_T/(4\pi N_A)]^{1/3}$,其中 V_T 为合金相的总摩尔体积, N_A 为阿伏伽德罗常数.

综上,表 1 列出了计算所用的 Sm-Co 合金体系中各化合物相的有关参数.

表 1 本文模型计算所用的 Sm-Co 合金体系中各化合物相的有关参数

合金相	体膨胀系数 $\alpha_0/10^{-6} \text{ K}^{-1}$	体弹性模量 B_0/GPa	参考温度 T_R/K	德拜温度 Θ_0/K	平衡态 Wigner-Seitz 半径 $r_0/\text{\AA}$
Sm ₂ Co ₁₇	38.98	120.53	298	332	1.471
SmCo ₅	39.59	117.42	298	307	1.519
Sm ₂ Co ₇	40.14	111.36	298	286	1.560
SmCo ₃	40.41	107.48	298	275	1.580
SmCo ₂	41.24	96.91	298	249	1.637
Sm ₉ Co ₄	44.81	17.95	298	152	1.845
Sm ₃ Co	45.38	20.42	298	148	1.875

3.2. 模型预测结果

图 1 是应用本文的纳米晶合金相热力学模型计算得到的不同温度下的 Sm-Co 合金体系中各金属间化合物相的摩尔吉布斯自由能与过剩体积的关系.

总体来说,从图 1(a)–(d)可以看出,在给定温度下,纳米尺度下 Sm-Co 体系中各合金化合物相的

摩尔吉布斯自由能都随过剩体积的增大(即纳米晶粒尺寸的减小)而增大,意味着随纳米晶粒尺寸减小,合金化合物相的稳定性降低.同时,比较图 1 中(a)(b)(c)(d)可知,当过剩体积为同一数值时,即纳米晶粒尺寸相同时,Sm-Co 体系中各纳米晶合金相的摩尔吉布斯自由能值随温度的升高而增大(当温度为 1200 K 时,Sm₃Co 和 Sm₉Co₄ 已成液态,因

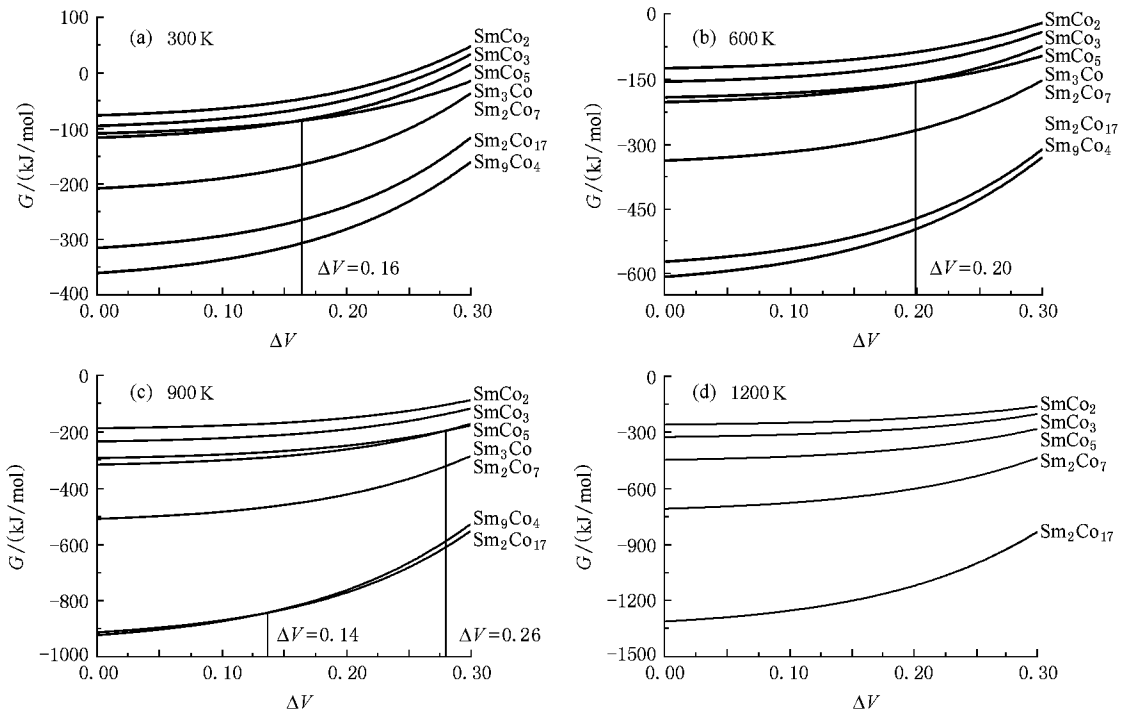


图 1 不同温度下的 Sm-Co 合金体系中各化合物相的摩尔吉布斯自由能与过剩体积的关系

此未在图 1(d) 中列出)。

进一步分析可以发现,当温度为室温附近(300 K)时,从图 1(a)可以看出,随着过剩体积的增大(如当过剩体积 ΔV 超过 0.16 时),纳米晶合金相 SmCo_5 和 Sm_3Co 的摩尔吉布斯自由能的相对大小发生改变,意味着二者的相对稳定性将发生改变,而且随着温度的升高(比较图 1(a)(b)和(c)),这种转变对应的过剩体积也增大。为了方便起见,我们定义一个新的物理量——特殊过剩体积(ΔV_s),来表征这种纳米晶合金相相对稳定性发生改变的临界状态。显然,当温度为 300 K、600 K、900 K 时,纳米晶合金相 SmCo_5 和 Sm_3Co 的相对稳定性发生改变的特殊过剩体积 ΔV_s 分别为 0.16、0.20、0.26。类似的情况也发生在纳米晶合金相 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 和 Sm_9Co_4 之间,由图 1(c)可知,当温度为 900 K 时,其特殊过剩体积 $\Delta V_s = 0.14$ 。

上述模型计算结果表明,在温度相同的情况下,随纳米晶合金体材料中晶粒尺寸的减小,体系中合金化合物相的相对稳定性将发生改变,这是与传统粗晶材料体系中合金化合物相的稳定性仅依赖于温度条件而完全不同的纳米晶合金体系的热力学特征。

3.3. 模型在预测纳米晶合金相组成和相稳定性方面的应用

经典热力学指出,所有引起体系吉布斯自由能降低的转变都是可能发生的。材料体系中某种物相的吉布斯自由能越负,该物相就越有可能作为相应条件下的稳定相而存在。对于纳米晶合金体系,若以粗晶结构的 1 mol Sm 和 5 mol Co 作为初始原料制备出纳米晶合金体材料,那么在室温附近(如 300 K)材料中具有怎样的合金相组成?它们的相对稳定性如何?

本文建立的纳米晶合金相的热力学模型可以对上述问题给出定量预测。根据图 1(a)中给出的纳米晶 Sm-Co 合金体系中各化合物相的摩尔吉布斯自由能值可以推测,尽管 1 mol Sm 和 5 mol Co 为原料时对应的准确化学计量比的合金产物是 SmCo_5 ,然而,当某种合金化合物的摩尔吉布斯自由能比 SmCo_5 相更负时,该合金化合物相就可能在纳米晶合金体系中存在。因此,根据模型的计算结果(图 1(a)),在温度为 300 K 时,纳米晶 Sm-Co 合金体系中可能存在的合金化合物组成为 $\text{Sm}_9\text{Co}_4 + \text{Sm}_2\text{Co}_{17} + \text{Sm}_2\text{Co}_7 + \text{Sm}_3\text{Co} + \text{SmCo}_5$,需要注意的是,只有当合金化合物相的晶粒尺寸足够小($\Delta V > 0.16$), Sm_3Co 相才可能存

在于上述纳米晶合金的相组成体系。

随纳米晶粒尺寸的减小,纳米晶界区域的过剩体积增大,纳米晶 Sm-Co 合金体系中的相组成和相稳定性将发生演变.图 2 示出当过剩体积 $\Delta V = 0.3$ 时,室温附近 ($T = 300\text{—}400\text{ K}$) 纳米晶 Sm-Co 合金体系中各化合物相的摩尔吉布斯自由能的比较.由图可知,当过剩体积较大时(如 $\Delta V = 0.3$) 纳米晶合金相 SmCo_2 , SmCo_3 和 SmCo_5 的摩尔吉布斯自由能由负值变为正值,这意味着当纳米晶粒尺寸较小时,这些合金化合物相在室温附近不能稳定存在,将可能向其他摩尔吉布斯自由能为负值的纳米晶合金相,如 Sm_2Co_7 , Sm_3Co 等转变.由此纳米尺度下合金相的热力学计算结果可知,由一定准确化学计量比的原料制备的纳米晶合金,在其合金体系中不一定能得到该化学计量比的单相合金化合物,而是根据合金体材料中纳米晶粒尺寸级别及晶粒尺寸分布特征可以由单相的其他化学计量比的合金相,或由几种纳米晶合金相构成.

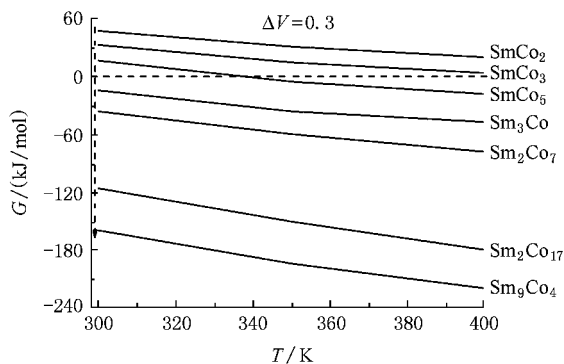


图 2 过剩体积 $\Delta V = 0.3$ 时室温附近 ($300\text{—}400\text{ K}$) 纳米晶 Sm-Co 合金体系中各化合物相的摩尔吉布斯自由能的比较

4. 模型预测与实验结果的比较

为将模型预测结果与实验结果进行比较,以验证模型的合理性及其对纳米晶合金体材料制备及应用的指导作用,我们实际制备了 Sm-Co 纳米晶合金体材料,对其相组成与相稳定性进行了测定分析,并与模型预测结果进行了比较.实验原料为块体粗晶的纯 Sn (99.99%) 和纯 Cd (99.9%),首先利用真空感应熔炼和重熔精炼的技术制备出 SmCo_5 合金铸

锭,经过氩气保护气氛下温度为 1050°C ,时间为 6 d 的退火,获得了成分均匀、纯净单相的 SmCo_5 母相合金,其相组成与相分析参见图 3 中曲线 a 所示的 X 射线衍射图谱.然后,将合金铸锭进行破碎,在高纯氩气的手套箱中进行球磨,制备出完全为非晶态的合金粉末,其结构分析参见图 3 中曲线 b 所示的 X 射线衍射图谱.将球磨获得的非晶粉末装入硬质合金模具,在真空条件下,利用放电等离子烧结 (SPS) 技术在烧结温度为 600°C ,烧结压力为 500 MPa,保温时间为 3 min 的条件下制备得到纳米晶合金块体,其相组成与相分析参见图 3 中曲线 c 所示的 X 射线衍射图谱.纳米晶合金的组织结构参见图 4.对制备的纳米晶 Sm-Co 合金体材料的显微组织分析表明,纳米晶合金的晶粒组织较均匀细小,平均晶粒尺寸约为 15 nm (图 4(b) 中箭头表示纳米晶粒的微观取向).参考以往报道^[6]中对纳米晶界过剩体积与晶粒尺寸关系的估算,制备的纳米晶 Sm-Co 合金的晶界过剩体积 ΔV 可估计为 0.2—0.35 之间.

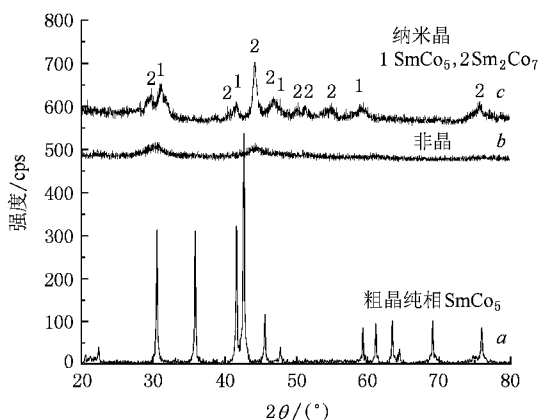


图 3 粗晶合金铸锭(曲线 a)、非晶结构的合金粉末(曲线 b)和纳米晶合金块体(曲线 c)的 X 射线衍射图谱

由图 3 所示,以化学计量比(摩尔比)为 1:5 的单相粗晶的 SmCo_5 合金为母材,制备得到的纳米晶合金体材料的相组成变为 SmCo_5 和 Sm_2Co_7 两相共存.可见,对于同种成分的 Sm-Co 合金,传统粗晶结构的材料和纳米晶结构的材料具有不同的相组成,而纳米晶合金化合物 SmCo_5 和 Sm_2Co_7 两相共存的实验结果证实了本文模型的计算预测结果.



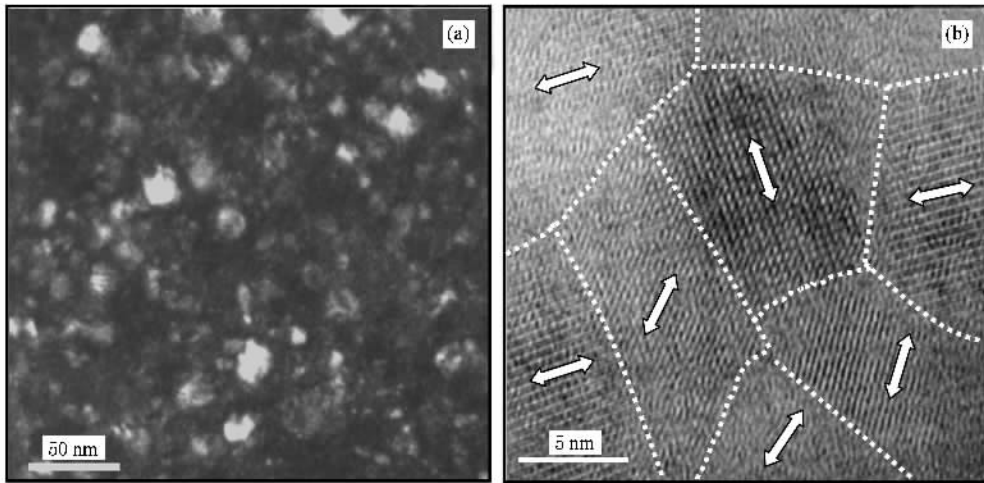


图4 实验制备的纳米晶合金体材料的透射电子显微分析 (a)JEM暗场像 (b)高分辨TEM像

5. 结 论

本文发展建立了纳米晶合金相的热力学模型, 可以定量描述纳米晶合金体系的热力学性质, 并预测纳米晶合金相的热稳定性和相转变规律. 以 Sm-Co 纳米晶合金体系为例, 借助模型计算系统研究了多种合金化合物相的热力学特性及其热稳定性, 并进行了 Sm-Co 纳米晶块体合金的实际制备和相分析, 得到如下结论:

1. 在纳米晶 Sm-Co 合金体系中, 随着晶粒尺寸的减小, 某些纳米晶合金相的相对稳定性将发生改变. 这种纳米晶合金相稳定性的晶粒尺寸效应是与传统粗晶材料体系中合金相的稳定性仅依赖于温度条件而完全不同的纳米晶合金体系的热力学特征.

2. 模型预测结果显示, 由一定准确化学计量比的原料制备的纳米晶合金体材料, 根据纳米晶粒尺寸级别及晶粒尺寸分布特征可以由单相或多种纳米晶合金相组成. 对于 Sm-Co 合金体系, 在室温附近, 当晶粒尺寸较小时, 纳米晶合金相 SmCo_2 , SmCo_3 和 SmCo_5 的摩尔吉布斯自由能由负值变为正值, 表明这些纳米晶合金相在室温附近不能稳定存在, 将可能向其他摩尔吉布斯自由能为负值的纳米晶合金相转变.

3. 对实际制备的 Sm-Co 合金体材料的研究表明, 以化学计量比(摩尔比)为 1:5 的单相粗晶的 SmCo_5 合金为母材, 制备得到的纳米晶合金中相组成变为 SmCo_5 和 Sm_2Co_7 两相共存, 此实验结果证实了本文纳米晶合金相热力学模型的预测结果.

[1] Zhang L D, Xie S S 2005 *Nanomaterial and Nanostructure* (Beijing: Chemical Industry Press) (in Chinese) [张力德、解思深 2005 纳米材料和纳米结构(北京:化学工业出版社)]

[2] Tjong S C, Chen H 2004 *Matr. Sci. Eng. R* **45** 1

[3] Fecht J H 1990 *Phys. Rev. Lett.* **65** 610

[4] Wagner M 1992 *Phys. Rev. B* **45** 635

[5] 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]

[6] Song X Y, Zhang J X, Li L M 2006 *Acta Mater.* **54** 5541

[7] Song X Y, Zhang J X, Yang K Y 2005 *J. Mater. Res.* **20** 3054

[8] Gao J P, Song X Y, Zhang J X 2005 *J. Mater. Sci. Technol.* **21** 705

[9] Li L M, Song X Y, Zhang J X 2007 *Prog. Nat. Sci.* **17** 1316 (in Chinese) [李凌梅、宋晓艳、张久兴 2007 自然科学进展 **17** 1316]

[10] Su X P, Zhang W J, Liu G Q, Du Z M 1998 *J. Alloys Compd.* **267** 149

[11] Rose J H, Ferrante J, Smith J R 1983 *Phys. Rev. B* **28** 1835

[12] Rose J H, Smith J R, Guinea F, Ferrante J 1984 *Phys. Rev. B* **29** 2963

[13] Vinet P, Smith J R, Ferrante J, Rose J R 1987 *Phys. Rev. B* **35** 1945

[14] Gerifalco L A, Weaver V G 1959 *Phys. Rev.* **114** 687

[15] Dinsdale A T 1991 *CALPHAD* **15** 317

- [16] He S L ,Zhang H W ,Rong C B ,Chen R J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3408 (in Chinese) [贺淑莉、张宏伟、荣传兵、陈仁杰 2005 物理学报 **54** 3408]
- [17] Pang L J ,Sun G F ,Chen J F ,Qiang W J 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3049 (in Chinese) [庞利佳、孙光飞、陈菊芳、强文江 2006 物理学报 **55** 3049]
- [18] Yang B ,Shen B G ,Zhao T Y ,Sun J R 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 3528 (in Chinese) [杨 白、沈保根、赵同云、孙继荣 2007 物理学报 **56** 3528]
- [19] Xu S Q 1981 *Shanghai Met.* **2** 62 (in Chinese) [许孙曲 1981 上海金属 **2** 62]
- [20] Zhang Y G ,Han Y F ,Chen G L 2001 *Intermetallic Structural Material* (Beijing :National Defence Industry Press) (in Chinese) [张永刚、韩雅芳、陈国良 2001 金属间化合物结构材料(北京 :国防工业出版社)]
- [21] Tian S ,Li X C ,Li B S 1985 *Metallic Physical Property* (Beijing : National Defence Industry Press) (in Chinese) [田 蔚、李秀臣、李邦淑 1985 金属物理性能(北京 :国防工业出版社)]
- [22] Kittel C 1979 *Introduction to Solid State Physics* (Beijing :Science Press) (in Chinese) [C. 基泰尔 1979 固体物理导论(北京 :科学出版社)]

Phase configuration and stability in the nanocrystalline Sm-Co system *

Xu Wen-Wu Song Xiao-Yan[†] Li Er-Dong Wei Jun Li Ling-Mei

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

(Received 26 June 2008 ; revised manuscript received 11 September 2008)

Abstract

A thermodynamic model that describes the thermal properties of the compound phases in the nanocrystalline (NC) alloy systems has been developed ,which provides quantitative predictions on the stabilities and transition features of different phases . By using the NC Sm-Co alloy system as an example ,the temperature dependence of the mole Gibbs free energy of the NC alloy phases with different excess volumes in the nano-grain boundary regions were provided . Based on the model calculations ,the relative stability of different phases and the phase transition rules in the NC Sm-Co system were analyzed . It was shown by the calculation results that near the room temperature ,some of the NC alloy phases ,whose mole Gibbs free energy values change from negative to positive due to the decrease of the nano-grain size ,will transform into stable NC alloy phases . This is distinctly different from the phase transformation features in the coarse-grained alloy systems ,whose thermodynamic properties are only dependent on the temperature . The experimental results on the phase configuration and the phase stability obtained from the prepared NC Sm-Co alloy confirmed the theoretical predictions of the present thermodynamic model .

Keywords : nanocrystalline thermodynamics , Sm-Co alloy , phase stability , phase transition

PACC : 6146 , 0570C

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50671001 , 50871001) , the Doctorate Foundation of Chinese Education Ministry (Grant No. 2007005010) , the Program for New Century Excellent Talents in University (Grant No. NCET2006) .

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