

SmCo₇ 纳米晶合金晶粒组织热稳定性的热力学分析与计算机模拟*

张杨 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)

(2011 年 1 月 8 日收到; 2011 年 4 月 14 日收到修改稿)

推导出了单相纳米晶合金的晶界过剩体积与晶粒尺寸之间的定量关系, 建立了纳米晶合金的晶界热力学性质随温度和晶粒尺寸发生变化的确定性函数. 针对 SmCo₇ 纳米晶合金, 通过纳米晶界热力学函数计算和分析, 研究了单相纳米晶合金的晶粒组织热稳定性. 研究表明, 当纳米晶合金的晶粒尺寸小于对应于体系中晶界自由能最大值的临界晶粒尺寸时, 纳米晶组织处于相对稳定的热力学状态; 当纳米晶粒尺寸达到和超过临界尺寸时, 纳米晶组织将发生热力学失稳, 导致不连续的快速晶粒长大. 利用纳米晶合金热力学理论与元胞自动机算法相耦合的模型对 SmCo₇ 纳米晶合金在升温过程中的晶粒长大行为进行了计算机模拟, 模拟结果与纳米晶合金热力学模型的计算预测结果一致, 由此证实了关于纳米晶合金晶粒组织热稳定性的研究结论.

关键词: 纳米晶合金热力学, SmCo₇ 纳米晶合金, 热稳定性, 计算机模拟

PACS: 61.46.-w, 05.70.Ce, 02.70.-c

1 引言

近年来, 随着航空航天、国防和军工等尖端科技领域的迅速发展, 对磁性材料提出了越来越高的要求, 如要求在高温 (400—500 °C) 条件下仍能保持优良的永磁性能^[1]. 在传统的由热力学稳定相构成的 Sm-Co 永磁合金体系中, Sm₂Co₁₇ 合金具有最突出的高温磁性能^[2], 然而, 其最高工作温度仅为 300 °C, 一旦超过这一温度, Sm₂Co₁₇ 合金的矫顽力将大幅度下降^[3]. 与之相比, 具有 TbCu₇ 结构的热力学亚稳相构成的 SmCo₇ 合金^[4], 其各向异性场高达 105—140 kOe (1 Oe = 10³/4πA · m⁻¹), 同时具有较高的 Curie 温度和低的内禀矫顽力温度系数, 近年来被认为是极具开发潜力和应用前景的新型高温永磁合金^[5].

然而, 粗晶结构的 SmCo₇ 是热力学亚稳相, 不能在室温下稳定存在^[6,7], 因此, 关于无添加稳定化元素的单相二元 SmCo₇ 合金的研究鲜有报道. 最近, 我们通过开发的高能球磨制备非晶态合金粉末再进行放电等离子烧结 (spark plasma sintering, 简记为 SPS)^[8,9] 的方法, 成功制备出了在室温下

稳定存在的二元单相 SmCo₇ 纳米晶合金^[10], 从而证实了二元单相的 SmCo₇ 纳米晶合金与同种成分的粗晶合金相比, 具有不同的室温热稳定性. 由于 SmCo₇ 型纳米晶永磁合金的热稳定性直接影响其功能特性, 因此, 对 SmCo₇ 纳米晶合金随温度变化其热稳定性发生演变的特征进行深入的表征和分析, 可为开发新型纳米晶永磁材料提供设计指导和科学依据. 基于如上考虑, 本文在发展纳米晶合金热力学分析模型的基础上, 结合热力学计算和计算机模拟, 系统研究了 SmCo₇ 纳米晶合金的热稳定性.

2 纳米晶合金热力学分析模型

2.1 晶界过剩体积和晶粒尺寸定量关系的推导

根据纳米晶材料的结构特点, 可将纳米晶材料看成由两部分构成, 即纳米晶体 (晶内部分) 和纳米晶界, 前者可看作由位于正常点阵位置的原子构成, 后者由无序或部分有序排列的原子构成^[11]. 晶内

* 国家自然科学基金 (批准号: 50871001) 和教育部博士点基金 (批准号: 20070005010) 资助的课题.

† E-mail: xysong@bjut.edu.cn

和晶界不同的结构和能量状态必然会对整体纳米晶材料的热力学性质产生不同的作用. 随着晶粒尺寸减小到纳米尺度, 纳米晶界将显著影响甚至主导纳米晶材料的热力学性质. 为了描述纳米晶界的结构状态, Fecht^[12] 和 Wagner^[13] 提出了“界面晶体膨胀模型”, 引入过剩体积的概念来描述纳米晶界的结构特征, 过剩体积的定义^[13] 为

$$\Delta V = \frac{V_b}{V_0} - 1, \quad (1)$$

式中 V_b 和 V_0 分别是纳米晶材料的晶界区域“膨胀晶体”的原子平均体积和晶内平衡态晶体的原子平均体积; ΔV 表征了晶界原子体积相对于晶内原子体积的增量^[13], 是描述晶界结构和能量状态的重要参量. 纳米晶界过剩体积 ΔV 与晶粒尺寸 d 直接相关. 虽然, 人们普遍认为纳米晶界过剩体积随着纳米晶粒尺寸的减小而增大^[12-14], 但是关于两者之间确切的定量关系罕见报道. 近年来, 人们提出了一些模型来估算两者之间的关系. Chattopadhyay 等^[14] 假设纳米晶界过剩体积可用位于距离晶粒中心 $(d_{2D} + h/2)/2$ 处的界面过剩面积的大小来估计, 提出过剩体积和晶粒尺寸关系的几何模型:

$$\Delta V = \frac{(d_{2D} + h/2)^2 - d_{2D}^2}{d_{2D}^2}, \quad (2)$$

其中 d_{2D} 是纳米晶粒的等效圆直径, h 为晶界厚度. Song 等^[15] 认为, 采用三维纳米晶粒的等效球直径能更准确地估计过剩体积的大小, 即对于纳米晶结构, 考虑相邻晶粒之间的界面共享, 纳米晶界过剩体积可表示为

$$\Delta V = \frac{[d^3 - (d - h)^3]/\rho_b}{d^3/\rho_i}, \quad (3)$$

式中, ρ_b 和 ρ_i 分别为纳米晶界和晶粒内部原子的空间排列密度. 根据已有研究, 纳米晶界区域的原子排列密度常为晶粒内部原子排列密度的 70%—80%, 如以前估算中曾采用 $\rho_b/\rho_i = 0.8$ 的假设^[15]. 但是, 这种处理实际上是不够精确的, 因为 ρ_b/ρ_i 将随晶粒尺寸的变化而改变, 并且当晶粒尺寸小到一定程度时, ρ_b/ρ_i 随晶粒尺寸的变化将更加显著. 为

了表征 ρ_b/ρ_i 随晶粒尺寸的变化关系, 我们引入一个待定函数^[16]:

$$\frac{\rho_b}{\rho_i} = A + Bd^C, \quad (4)$$

式中 A , B 和 C 是待定系数. 这样, 在实际中, 只要获得三对以上的过剩体积 ΔV 和晶粒尺寸 d 的值, 待定系数 A , B 和 C 就可以通过自洽方法得到. 可以通过一种简单的方法来获得 (4) 式中的待定系数. 首先, 假定纳米晶粒为球形, 晶粒尺寸和晶界厚度分别用 d 和 h 表示. 根据已有实验观测结果, h 假定具有 4 个原子层厚度, 并且不随晶粒尺寸大小的变化而改变. 由此可求得纳米晶界的体积百分数为

$$f_b = \frac{3h(d - h/2)^2}{d^3}, \quad (5)$$

晶界原子数占整体纳米晶材料总原子数的百分含量 x_b 为

$$x_b = \frac{f_b}{1 + \Delta V - \Delta V f_b}, \quad (6)$$

纳米晶材料的摩尔体积 $V_{\text{mol}}^{\text{nc}}$ 可表示为

$$V_{\text{mol}}^{\text{nc}} = N_A [(1 - x_b)V_0 + x_b V_b], \quad (7)$$

N_A 为 Avogadro 常数.

另一方面, 纳米晶材料的摩尔体积也可以由其晶格常数计算得到, 其表达式如 (8) 式所示. 晶格常数可通过实验手段如 X 射线衍射 (XRD) 等方法测量得到

$$V_{\text{mol}}^{\text{nc}} = N_A \frac{V_{\text{CE}}}{Z}, \quad (8)$$

其中 V_{CE} 是单胞体积 (对于六方结构的晶体, $V_{\text{CE}} = 3\sqrt{3}a^2c/2$, a 和 c 为晶格常数), Z 是单胞内的原子个数.

结合 XRD 方法和透射电子显微镜 (TEM) 观察, 可确定纳米晶材料的晶粒尺寸. 综上, 结合 (3)—(7) 式和 (8) 式就可以计算得到一定晶粒尺寸所对应的晶界过剩体积. 利用上述方法, 由实验制备的 SmCo_7 纳米晶合金的相关测定数据, 计算得到了三组不同平均晶粒尺寸所对应的晶界过剩体积值, 结果示于表 1.

表 1 实验测定的 SmCo_7 纳米晶合金的平均晶粒尺寸和晶格常数以及计算得到的相应晶界过剩体积

材料	平均晶粒尺寸 d/nm ($\pm 10^{-2}$ — 10^{-1})	晶格常数 /nm ($\pm 10^{-5}$ — 10^{-4})		晶界过剩体积 ΔV ($\pm 10^{-4}$ — 10^{-3})
		a	c	
SmCo_7	20	0.49012	0.4108	0.2095
	25	0.48861	0.4097	0.1615
	35	0.78708	0.409	0.1083

根据表 1 中的三组过剩体积 ΔV 和晶粒尺寸 d 的数值, (4) 式中的待定系数 A, B 和 C 可以通过自洽得到, 由此得到 SmCo_7 纳米晶合金的晶界过剩体积和晶粒尺寸之间的定量关系, 如 (9) 式所示

$$\Delta V(d) = \frac{[d^3 - (d-h)^3]}{d^3} / (0.19 + 0.2d^{0.3}). \quad (9)$$

图 1 示出 SmCo_7 纳米晶合金的晶界过剩体积与晶粒尺寸之间的关系曲线. 比较文献 [15] 中得出的过剩体积与晶粒尺寸之间的关系 (假定 $\rho_b/\rho_i = 0.8$), 可以发现, 当晶粒尺寸小于 30 nm 时, 两种方法得到的过剩体积与晶粒尺寸关系的偏差明显增大. 可见, 引入 ρ_b/ρ_i 随晶粒尺寸的变化关系可更准确地表征晶界过剩体积与晶粒尺寸之间的函数关系.

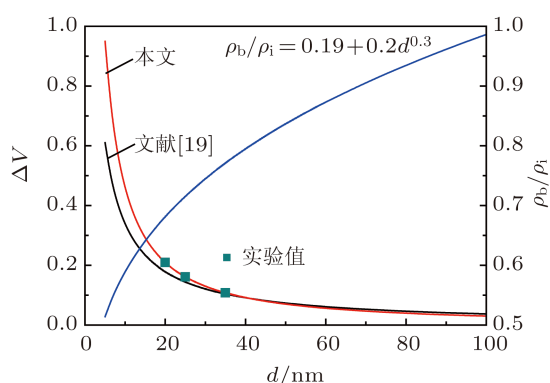


图 1 SmCo_7 纳米晶合金的晶界过剩体积 ΔV 以及晶界和晶内原子空间排布相对密度 ρ_b/ρ_i 随晶粒尺寸 d 的变化关系

2.2 纳米晶界的基本热力学函数

利用上述晶界过剩体积与晶粒尺寸的定量关系, 可进一步得到纳米晶合金晶界原子平均体积与晶粒尺寸之间的定量关系为

$$V_b = V_0 \left(1 + \frac{[d^3 - (d-h)^3]/\rho_b}{d^3/\rho_i} \right), \quad (10)$$

由此可获得纳米晶合金晶界基本热力学函数即晶界单位原子的过剩焓 H_b , 过剩熵 S_b 和过剩 Gibbs 自由能 G_b 关于晶粒尺寸 d 和绝对温度 T 的函数关系 [11]:

$$H_b(d, T) = E(d) + P(d, T)V_b, \quad (11)$$

$$S_b(d, T) = C_V(d, T)\gamma(d, T) \ln[V_b(d)/V_0], \quad (12)$$

$$G_b(d, T) = H_b(d, T) + C_V(d, T)(T - T_R) - T[S_b(d, T) + C_V(d, T) \ln(T - T_R)], \quad (13)$$

式中下标 b 表示晶界, E 为平衡态结合能 [17,18], P 为晶界膨胀产生的负压 [19], C_V 为定容热容 [12,13], γ 为 Grüneisen 参数 [12,13], V_b 和 V_0 为纳米晶界和晶粒内部的 Wigner-Seitz 元胞体积 [20,21], 其中 $V_b = 4\pi r_b^3/3$, $V_0 = 4\pi r_0^3/3$, r_b 和 r_0 分别为纳米晶界和晶粒内部原子的 Wigner-Seitz 半径, T_R 为参考温度. 有关纳米晶界热力学函数的详细推导可参考文献 [22,23].

3 单相 SmCo_7 纳米晶合金热稳定性的热力学分析

利用上述模型计算 SmCo_7 纳米晶合金晶界的过剩热力学函数, 在此基础上, 从纳米材料热力学的角度分析 SmCo_7 纳米晶合金的热稳定性特征. 作为初始输入参数, SmCo_7 合金在参考温度 $T=298$ K 时的体膨胀系数 $\alpha_0 = 21.27 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 体弹性模量 $B_0 = 105.36 \text{ GPa}$, Debey 温度 $\Theta_0 = 328 \text{ K}$, Wigner-Seitz 半径 $r_0 = 0.1485 \text{ nm}$ [24].

3.1 SmCo_7 纳米晶合金的晶界过剩焓和过剩熵

图 2 和图 3 分别示出了模型计算得到的 SmCo_7 纳米晶合金晶界的过剩焓 H_b 和过剩熵 S_b 关于晶粒尺寸 d 和温度 T 的三维函数关系. 计算表明, 一定温度下, 晶界的过剩焓和过剩熵均随晶粒尺寸的减小而增大, 而且, 存在一个特殊的临界尺寸, 当晶粒尺寸小于这一临界尺寸时, 热力学函数值发生显著变化. 随着纳米晶粒尺寸减小, 晶界过剩体积增大, 晶界区域原子所受束缚作用减小, 原子振动幅度增大, 晶界区域原子排列的无序程度增加, 从而引起晶界过剩焓和过剩熵的增大.

3.2 SmCo_7 纳米晶合金的晶界过剩 Gibbs 自由能及热稳定性分析

在获得晶界过剩焓和过剩熵的基础上, 利用 (13) 式可计算得到晶界过剩 Gibbs 自由能关于晶粒尺寸 d 和温度 T 的三维函数关系. 图 4 为 SmCo_7 纳米晶合金的晶界过剩 Gibbs 自由能随温度和晶粒尺寸的三维变化关系. 由图 4 可看出, 一方面, 当晶粒尺寸一定时, 温度越高, SmCo_7 纳米晶界的过剩 Gibbs 自由能越低. 这表明随温度升高, 系统具有降低自由能达到稳定状态 (低能状态) 的

自发趋势. 另一方面, 在一定的温度下, 晶界过剩自由能随晶粒尺寸的减小发生非单调变化, 即对应一定的临界晶粒尺寸 d_c , 存在一个极大值 (不同温度下临界晶粒尺寸 d_c 不同). 在某一临界晶粒尺寸处晶界过剩自由能偏离原来单调变化的特性, 这意味着 SmCo_7 纳米晶合金的热稳定性在临界晶粒尺寸下将发生突变.

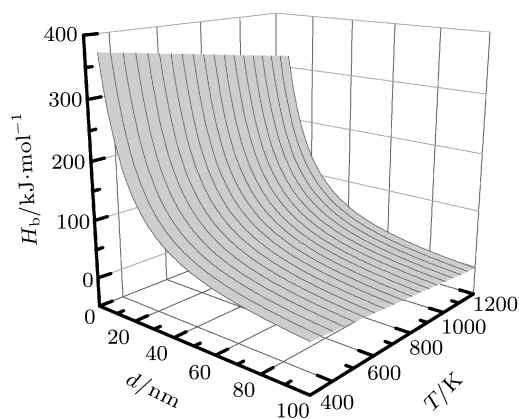


图2 模型计算得到的 SmCo_7 纳米晶合金的晶界过剩焓随温度和晶粒尺寸的变化关系

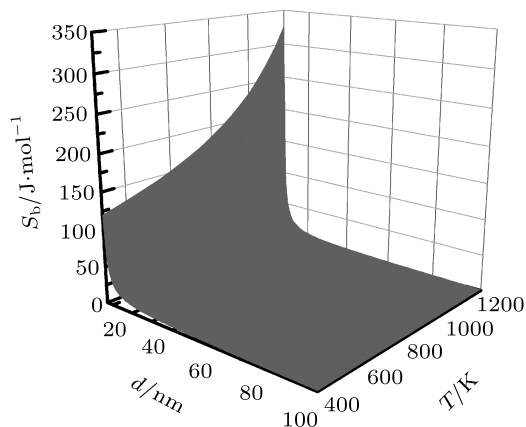


图3 模型计算得到的 SmCo_7 纳米晶合金的晶界过剩熵随温度和晶粒尺寸的变化关系

基于以上关于 SmCo_7 纳米晶合金的晶界过剩 Gibbs 自由能的计算结果, 从纳米尺度热力学的角度对纳米晶合金的热稳定性进行分析和预测. 图5示出了一系列温度下图4的二维截面图, 即不同温度下晶界过剩自由能随晶粒尺寸的变化曲线. 图5表明, 在较高温度下, 均存在一个临界晶粒尺寸 d_c 对应着晶界过剩 Gibbs 自由能的极大值, 且随着温度的升高, d_c 减小, 这意味着在给定的温度及临界晶粒尺寸条件下, SmCo_7 纳米晶合金的热稳定性发生独特变化. 以 $T = 900 \text{ K}$ 为例进行具体分析. 如图5所示, 无论纳米晶粒尺寸大

于还是小于临界晶粒尺寸, 即 $d > d_c$ 或 $d < d_c$, 所对应的晶界过剩 Gibbs 自由能都比其最大值要小, 也就是说, 与处于临界纳米晶粒尺寸的体系相比, 无论晶粒组织的尺寸更大还是更小, 相应的体系都处于相对较低的能量状态. 进一步说, 当纳米晶粒尺寸大于临界晶粒尺寸, 即 $d > d_c$ 时, 晶粒将发生连续长大, 使得纳米晶合金体系的能量降低, 系统趋向稳定. 而当纳米晶粒尺寸小于临界晶粒尺寸, 即 $d < d_c$ 时, 小尺寸的纳米晶合金组织的系统能量比大于临界尺寸的纳米晶合金组织的系统能量更低, 这意味着更细小的纳米晶合金组织

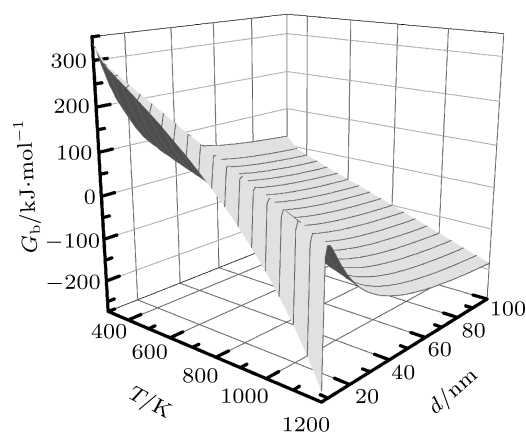


图4 模型计算得到的 SmCo_7 纳米晶合金的晶界过剩 Gibbs 自由能随温度和晶粒尺寸的变化关系

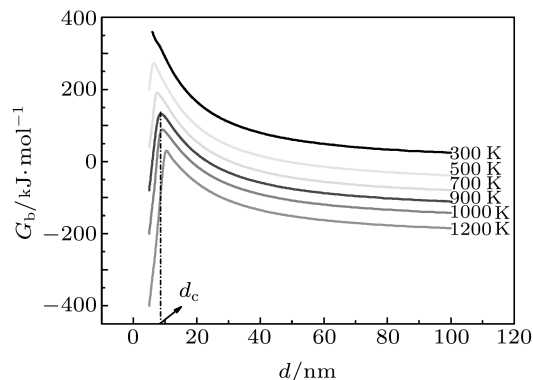


图5 在不同温度下 SmCo_7 纳米晶合金的晶界过剩 Gibbs 自由能随晶粒尺寸的变化

比较大的纳米晶合金组织具有更高的热稳定性. 在这种情况下, 当有额外能量驱动时, 如热激活能或应变储存能等, 可能引起纳米晶合金结构发生不连续晶粒长大而失稳. 也就是说, 对于初始晶粒尺寸小于临界晶粒尺寸的纳米晶合金组织, 当温度超过临界温度 T_c 时, 由于足够的热激活的作用, 原来处于较低能量状态的晶粒组织可能突发快速晶粒长大.

4 单相 SmCo_7 纳米晶合金热稳定性的计算机模拟研究

为验证 SmCo_7 纳米晶合金热稳定性的热力学预测结果, 利用材料显微组织定量化、可视化的计算机仿真方法^[25-27], 通过系列计算机模拟实验对热力学计算结果进行检验和比较分析. 首先将导出的纳米晶合金热力学函数引入计算机仿真算法——元胞自动机 (cellular automaton, 简记为 CA), 建立耦合模型, 对单相 SmCo_7 纳米晶显微组织演变进行计算机模拟研究.

4.1 纳米晶合金热力学/CA 算法相耦合的仿真模型

在具有准确化学计量比的合金中, 以单相合金化合物的初基晶胞为基元, 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 $V_0 = x_A V_A + x_B V_B$, 其中 x_A 和 x_B 分别为合金中二个组元的摩尔分数, V_A 和 V_B 分别为二个组元原子的摩尔体积.

根据合金纳米晶多晶体材料的结构特点, 其显微组织构成组元可分成两种: (1) 晶粒组元, 该组元中所有原子均位于晶体点阵的格点上; (2) 晶界组元, 其中所有原子都位于晶粒之间的界面区域. 用六边形网格离散纳米晶合金材料, 每个元胞大小为一个 SmCo_7 初基晶胞的大小. 设定在纳米晶合金 CA 模型中纳米晶界的厚度为 4 个元胞层, 由此建立纳米晶合金显微组织的 CA 基元模型. 同种取向的元胞构成一个纳米晶粒, 晶粒的最外两层元胞属于晶界区域.

将二维模拟区域离散成 200×200 个六边形元胞, 对每个元胞从 N (N 为模拟材料中表征晶粒取向的总数) 个整数中任取一个赋值代表元胞的微观取向, 相同取向的元胞构成一个晶粒, 晶粒的最外两层元胞构成该晶粒间晶界区域. 整个模拟材料体系的 Gibbs 自由能为所有晶界元胞和晶内元胞自由能之和, 即:

$$G = \sum_{j=1}^N N_{bj} \frac{\Delta G_{bj}}{N_0} + N_i \frac{\Delta G_i}{N_0}, \quad (14)$$

式中, N_0 为 Avogadro 常数, N_{bj} 为第 j 个晶粒中晶界元胞的个数, ΔG_{bj} 为第 j 个晶粒的晶界过剩自由能, N_i 为模拟区域晶内元胞的个数, ΔG_i 为晶内的 Gibbs 自由能函数, 对于亚稳相合金, 如 SmCo_7 , 晶内 Gibbs 自由能函数可由亚稳相合金热力学模

型获得^[28]. 将纳米晶合金晶界和晶粒内部当量原子的 Gibbs 自由能映射到 CA 模型的晶界和晶内元胞上, 获得纳米晶合金初始组织的能量状态. 由晶内和晶界元胞重新取向导致体系能量的变化决定显微组织发生演变的可能性. 在一个元胞自动机的循环步骤 (CAS) 中, 随机选取一个元胞, 考察该元胞的最近邻有 6 个邻居, 随机选取一个邻居的取向值赋于该元胞. 计算元胞重新取向前、后整个模拟区域的 Gibbs 自由能 G_1 和 G_2 , 并由能量的变化 $\Delta E = G_2 - G_1$ 来确定元胞是否重新取向. 元胞重新取向将引起纳米晶组织的局部演变. 如果重新取向后能量升高, 元胞保持原取向; 若能量降低, 元胞实现重新取向; 能量不变, 元胞既可能实现重新取向也可能保持原取向. 由此, 建立纳米晶合金热力学/CA 算法相耦合的定量化、可视化仿真模型.

4.2 SmCo_7 纳米晶合金变温晶粒长大的模拟结果

利用上述建立的纳米晶合金热力学/CA 耦合模型, 对 SmCo_7 纳米晶合金变温晶粒长大进行了模拟研究. 仿真的 SmCo_7 纳米晶合金的初始平均晶粒尺寸为 6 nm. 分别在 $T = 800, 900, 950, 1000$ K 条件下运行 2000 CAS, 以模拟不同温度下单相纳米晶合金的晶粒组织演变过程.

图 6 示出模拟得到的不同温度下 SmCo_7 纳米晶合金的显微组织. 从图中可以看出, 随着温度的升高, 晶粒发生长大, 晶粒个数减少. 在晶粒长大过程中, 尺寸较小的晶粒被相邻的尺寸较大的晶粒所吞并而消失. 在模拟的晶粒长大组织演变过程中, 小边数晶粒从尺寸减小到消失、多边数大尺寸晶粒持续长大的特征与真实多晶体材料正常晶粒长大的特征相同.

图 7(a) 示出了各温度下平均晶粒尺寸随模拟时间的变化. 由图可以看出, SmCo_7 纳米晶合金在 $T = 800$ K 时, 纳米晶组织基本上不发生晶粒长大, 在 $T = 900$ K 时, 纳米晶组织略有长大; 而在 $T = 950$ K 和 $T = 1000$ K 时, 纳米晶组织的平均晶粒尺寸随模拟时间的延长增长迅速. 可见, 在 900—1000 K 较窄的温度范围内, SmCo_7 纳米晶合金晶粒长大的速率显著增加, 可以认为, 在此温度区间内 SmCo_7 纳米晶合金组织发生了不连续快速晶粒长大. 图 7(b) 示出了在相同模拟时间的条件下, SmCo_7 纳米晶合金组织的平均晶粒尺寸随温度的变化关系. 可以看出, 在 900—1000 K 温度范围内, SmCo_7 纳米晶合金组织发生了明显的不连

续快速晶粒长大. 这种快速晶粒长大是整体纳米晶组织同时发生的 (参见图 6 和图 7(a)), 与一些材料中由于粒子钉扎或晶界迁移率各向异性等原因引起的局部异常晶粒长大不同, 其实质是由纳米晶界的热力学状态决定的. 由前面对图 5 的分析可知, 当 SmCo_7 纳米晶合金的晶粒尺寸小于对应于体系中晶界自由能最大值的临界晶粒尺寸时, 其纳米晶组织处于较低的热力学能量状态; 在升温过程中热

激活能的作用下, 当纳米晶粒尺寸达到和超过临界尺寸时, 纳米晶粒继续长大将引起体系中晶界自由能的显著下降, 由此导致 SmCo_7 纳米晶组织发生热力学失稳, 产生不连续的纳米晶粒快速长大. 图 7 所示模拟结果很好地证实了本文纳米晶合金热力学模型关于 SmCo_7 纳米晶合金组织热稳定性的计算预测.

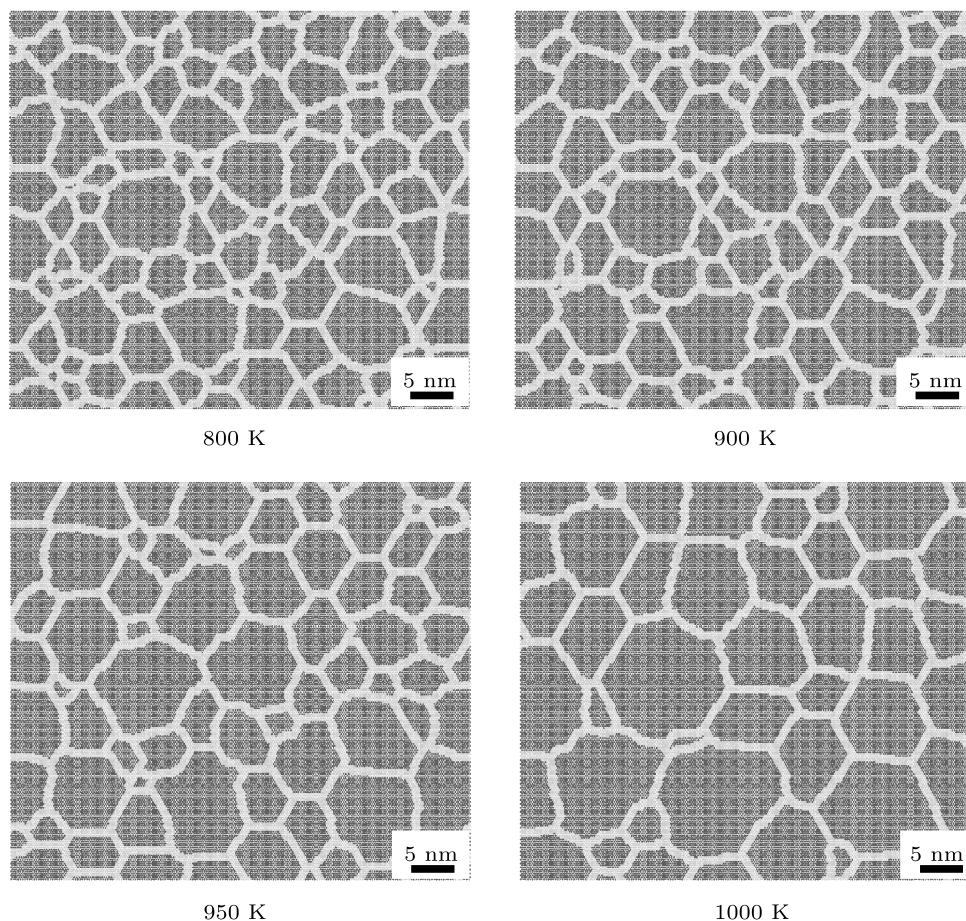


图 6 计算机模拟得到的 SmCo_7 纳米晶合金在不同温度下的晶粒显微组织 (2000CAS)

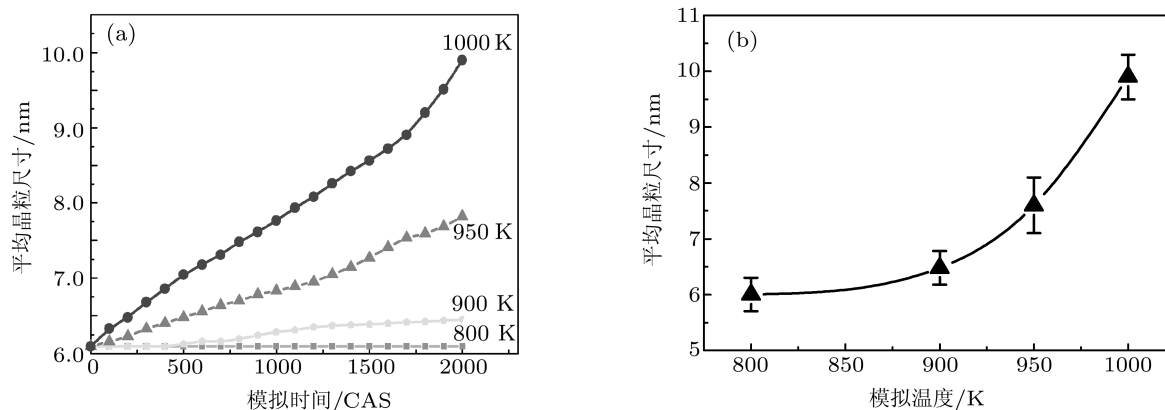


图 7 模拟得到的 SmCo_7 纳米晶合金的平均晶粒尺寸的变化曲线 (a) 一定温度下随时间的变化; (b) 相同时间下随温度的变化

5 结 论

(1) 建立了单相纳米晶合金的晶界过剩体积与晶粒尺寸之间的定量关系, 获得了纳米晶界基本热力学性质与温度和晶粒尺寸的三维函数关系.

(2) 利用推导的纳米晶合金热力学函数描述了 SmCo_7 纳米晶合金的晶界过剩焓、过剩熵和过剩 Gibbs 自由能随温度和晶粒尺寸的变化规律. 由模型计算得到的纳米晶界过剩 Gibbs 自由能随晶粒尺寸和温度的变化关系可知: 纳米晶界过剩 Gibbs 自由能在一定的临界晶粒尺寸和临界温度时存在一个极大值; 当晶粒尺寸小于临界尺寸时, 纳米晶组织处于较低的热力学能量状态; 在升温过程中热

激活能的作用下, 当纳米晶粒尺寸达到和超过临界尺寸时, 纳米晶粒长大将引起体系中晶界自由能的显著下降, 由此导致纳米晶组织发生热力学失稳, 引起不连续的纳米晶粒快速长大.

(3) 应用纳米晶合金热力学函数与 CA 算法相耦合的模型对 SmCo_7 纳米晶合金变温晶粒长大的计算机仿真结果表明, 对于初始晶粒尺寸小于临界晶粒尺寸的纳米晶合金组织, 当温度超过临界温度时, 纳米晶粒组织可发生不连续快速晶粒长大. 由此, 证实了本文纳米晶合金热力学分析对 SmCo_7 纳米晶合金晶粒组织热稳定性及其变化特征的预测结果.

-
- [1] Sun J B, Han D, Cui C X, Yang W, Li L, Yang F, Yang L G 2010 *Intermetallics* **18** 599
 - [2] Li A H, Dong S Z, Li W 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2320 (in Chinese) [李安华, 董生智, 李卫 2002 物理学报 **51** 2320]
 - [3] Gutfleisch O, Müller K H, Khlopkov K, Wolf M, Yan A, Schäfer R, Gemming T, Schultz L 2006 *Acta Mater.* **54** 997
 - [4] Zhang C W, Li H, Dong J M, Wang Y J, Pan F C 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1814 (in Chinese) [张昌文, 李华, 董建敏, 王永娟, 潘凤春 2005 物理学报 **54** 1814]
 - [5] Sun J B, Han D, Cui C X, Yang W, Li L, Yang F 2009 *Acta Mater.* **57** 2845
 - [6] Guo Y Q, Li W, Feng W C, Luo J, Liang J K, He Q J 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 192513
 - [7] Wang W Q, Wang J L, Tang N, Bao F Q, Wu G H, Yang F M, Jin H M 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 752 (in Chinese) [王文全, 王建立, 唐宁, 包富泉, 吴光恒, 杨伏明, 金汉民 2001 物理学报 **50** 752]
 - [8] Song X Y, Zhang J X, Yue M, Li E D, Zeng H, Lu N D, Zhou M L, Zuo T Y 2006 *Adv. Mater.* **18** 1210
 - [9] Song X Y, Liu X M, Zhang J X 2006 *J. Am. Ceram. Soc.* **89** 494
 - [10] Zhang Z X, Song X Y, Xu W W 2010 *Scr. Mater.* **62** 594
 - [11] Gleiter H 2000 *Acta Mater.* **48** 1
 - [12] Feth H J 1990 *Phys. Rev. Lett.* **65** 610
 - [13] Wagner M 1992 *Phys. Rev. B* **45** 635
 - [14] Chattopadhyay P P, Nambissan P, Pabi S K, Manna I 2001 *Phys. Rev. B* **63** 054107
 - [15] Song X Y, Zhang J X, Li L M, Yang K Y, Liu G Q 2006 *Acta Mater.* **54** 5541
 - [16] Xu W W, Song X Y, Lu N D, Huang C H 2010 *Acta Mater.* **58** 396
 - [17] Rose J H, Smith J R, Ferrante J 1983 *Phys. Rev. B* **28** 1835
 - [18] Rose J H, Smith J R, Guinea F, Ferrante J 1984 *Phys. Rev. B* **29** 2936
 - [19] Vinet P, Smith J R, Ferrante J, Rose J H 1987 *Phys. Rev. B* **35** 1945
 - [20] Vinet P, Ferrante J, Smith J R, Rose J H 1986 *J. Phys. C* **19** L467
 - [21] Kittel C 1996 *Introduction to Solid State Physics* (New York: John Wiley & Sons)
 - [22] Xu W W, Song X Y, Li E D, Wei J, Zhang J X 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 104310
 - [23] 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]
 - [24] Xu W W, Song X Y, Zhang Z X 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 181911
 - [25] Song X Y, Liu G Q, He Y Z 1998 *Prog. Nat. Sci.* **8** 92
 - [26] Song X Y, Liu G Q 1998 *Scr. Mater.* **38** 1691
 - [27] Song X Y, Liu G Q 1999 *J. Mater. Sci.* **34** 2433
 - [28] 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]

Thermodynamic study and cellular automaton simulation of thermal stability of nanocrystalline SmCo_7 alloy*

Zhang Yang 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 8 January 2011; revised manuscript received 14 April 2011)

Abstract

The accurate quantitative relationship between the excess volume at the grain boundary and the nanograin size in nanocrystalline alloy is deduced. The fundamental thermodynamic function of nanocrystalline alloy is derived as a function of nanograin size and temperature. By taking the SmCo_7 alloy for example, the thermal stability of the nanocrystalline alloy, as well as its evolution characteristics, is studied based on the calculated excess Gibbs free energy of nanograin boundary. The results show that the nanostructure with grain size below a critical value that corresponds to the maximum excess Gibbs free energy can have higher thermal stability than a coarser nanograin structure. Once the grain size is larger than the critical value, the nanostructure may lose its stability and undergo discontinuous grain growth. By combining the nanothermodynamic model with the cellular automaton algorithm, the quantitative and visual simulations of nanograin growth in nanocrystalline SmCo_7 alloy are performed. The nanograin growth behavior described by the two approaches are consistent with each other, which validates the conclusion of the thermal stability of nanocrystalline alloy, drawn from the present thermodynamic study.

Keywords: nanothermodynamics, nanocrystalline SmCo_7 alloy, thermal stability, cellular automaton simulation

PACS: 61.46.-w, 05.70.Ce, 02.70.-c

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50871001), and the Doctorate Foundation of Chinese Education Ministry, China (Grant No. 20070005010).

[†] E-mail: xysong@bjut.edu.cn