

纳米金属微粒二元相图的尺寸效应和形状效应*

齐卫宏

(江苏大学材料科学与工程学院, 镇江 212013)

摘要 通过考虑相图计算公式中基本参数——熔化温度和熔化焓的尺寸效应与形状效应, 研究了完全互溶的二元纳米金属微粒系统理想溶液的相图. 研究表明, 纳米微粒的相图也依赖于微粒的尺寸和形状因子. 对 Cr-Mo 纳米微粒系统相图的计算结果表明, 纳米微粒相图的固相线和液相线要比相应块体材料的固相线和液相线低, 但与已报道的结果不同的是, 固、液相线变化的幅度基本相同. 这与本文目前不仅考虑了纳米微粒熔化温度的影响, 还考虑了纳米微粒熔化焓的影响有关.

关键词 纳米微粒, 二元相图, 形状因子

中图法分类号 TG111

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2006)01-0073-04

SIZE AND SHAPE DEPENDENT PHASE DIAGRAM OF BINARY METALLIC NANOPARTICLES

QI Weihong

School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013

Correspondent: QI Weihong, Tel: (0511)5856821, E-mail: weihong.qi@gmail.com

Support by National Natural Science Foundation of China (No. 50401010)

Manuscript received 2005-04-05, in revised form 2005-08-16

ABSTRACT The phase diagram of binary metallic nanoparticles has been studied by considering the size and shape effects on the melting temperature and melting enthalpy. It is found that the phase diagram of binary metallic nanoparticles depends on the particle size and shape. The calculated results on Cr-Mo system show that both the solidus and the liquidus of the phase diagram of nanoparticles are lower than that of the corresponding bulk alloy, and their variation amplitude are similar, which is different from the reported result, due to considering the melting enthalpy.

KEY WORDS nanoparticle, binary phase diagram, shape factor

相图对于研究材料性能和材料设计有非常重要的意义. 一般可以通过实验来测定相图, 也可以结合材料的基本性能数据库通过热力学理论来计算相图. 理论计算相图的也是材料学科的一个重要研究方向, 国际上还专门成立了相图计算的组织“CALPHAD”. Wautelet 等^[1,2]对二元系纳米微粒系统相图的研究表明, 纳米微粒的二元相图固相线(或液相线)要比相应块体材料的二元相图固相线(或液相线)低. 并指出, 纳米微粒二元相图的这种变化主要来自于两种单质纳米微粒组元熔化温度的降低. 该工作的不足是没有考虑纳米微粒的熔化焓尺寸效应和形状效应. 而实验和理论都证明了纳米微粒熔化焓是微粒尺寸和形状的函数^[3-5], 因此有必要对纳米微粒的相图做

进一步的研究.

本文研究理想溶液的二元系完全互溶的纳米微粒系统相图, 通过考虑纳米微粒的尺寸和形状对于熔化温度和熔化焓的影响, 计算一定尺寸和一定形状下纳米微粒系统的二元相图的固相线和液相线, 并将计算结果和相应块体的二元相图进行比较.

1 理论模型

首先, 这里给出在不考虑表面偏聚现象时计算固相线和液相线的计算公式^[6]. 设由 A 组元和 B 组元组成的液相及固相均为理想溶液. 在温度 T 时原子(或摩尔)分数为 x_B^s 的固溶体 σ 与原子(或摩尔)分数为 x_B^l 的液体溶液平衡, 如求出不同温度下的 x_B^s 及 x_B^l , 即可制得这类二元相图. x_B^s 及 x_B^l 的表达式为^[6]

$$RT \ln(x_B^s/x_B^l) = H_{m,B}(1 - T/T_{m,B}) \quad (1)$$

$$RT \ln[(1 - x_B^s)/(1 - x_B^l)] = H_{m,A}(1 - T/T_{m,A}) \quad (2)$$

* 国家自然科学基金资助项目 50401010

收到初稿日期: 2005-04-05, 收到修改稿日期: 2005-08-16

作者简介: 齐卫宏, 男, 1975 年生, 博士

这里的 $H_{m,A}$ 和 $H_{m,B}$ 分别式 A 组元和 B 组元的熔化焓, $T_{m,A}$ 和 $T_{m,B}$ 分别是 A 组元和 B 组元的熔化温度. 式 (1, 2) 并未直接涉及体系的尺寸, 因此只要是在热力学理论成立的范围内, 式 (1, 2) 就是成立的. 对于纳米微粒, Gibbs 自由能的具体表达式要考虑表面项, 但这不影响式 (1, 2) 的表示形式. Wautelet 等^[1,2] 利用式 (1, 2) 研究纳米微粒系统的相图时, 只考虑了纳米微粒熔化温度的变化. 实际上, 纳米微粒的熔化温度和熔化焓都是微粒尺寸的函数, 实验上已经证实了这一点.

块体金属的“体”性质的热力学性能(如结合能等)可以不考虑表面的影响, 但对于纳米微粒, 表面原子分数大, 有大量的悬空键, 表面对于“体”性质的热力学性能有很大的影响, 而且这种影响随着微粒尺寸的减小而增大, 且依赖于微粒的形状. Qi 等^[7,8] 提出了一个描述晶体结合能的键能模型, 该模型考虑了表面原子对于晶体结合能的影响, 其思路是晶体的原子可以分成表面原子和内部原子, 而晶体的结合能则是所有表面原子键能和内部原子键能之和. 每个内部原子的键能等于相应块体材料中原子的键能; 每个表面原子的键能在数值上等于内部原子的键能减去悬空键的能量. 晶体形状对于结合能的影响可以通过形状因子来描述^[8], 且在计算表面原子键能时要考虑表面原子的弛豫. 键能模型给出的结合能计算公式是晶体形状和晶体尺寸的函数. 当晶体尺寸在 1—100 nm 范围内, 模型就可以描述纳米微粒的结合能(这里假定纳米微粒的结构与相应块体材料相同). 键能模型能够解释最新的 Mo 和 W 纳米微粒结合能的实验数据^[9].

Rose 等^[10] 证明了金属材料的结合能和熔化温度成线形关系, 根据键能模型, 可以给出纳米微粒熔化温度 T_m 计算公式^[8], 即

$$T_m = T_{m,b} \left(1 - \frac{3d\alpha}{D}\right) \quad (3)$$

其中, $T_{m,b}$ 为块体材料的熔化温度, α 为形状因子, d 为原子直径(利用元素摩尔体积求得原子体积, 并假定原子是直径为 d 的理想球体), D 为纳米微粒的直径. 可以看出, 纳米微粒的熔化温度是微粒尺寸和形状因子的函数. 当微粒的尺寸很大时 ($D > 100$ nm), $T_m \approx T_{m,b}$.

晶体振动熵 S'_{vib} 和熔化温度的关系式为^[11,12]

$$S'_{vib} = (3/2)k_B \ln(T_{m,b}/C)$$

式中, k_B 为 Boltzmann 数, C 为常数. 将 S'_{vib} 表达式中的 $T_{m,b}$ 用 T_m 代替, 可得

$$S_{vib} = (3/2)k_B \ln(T_m/C)$$

当晶体尺寸在 1—100 nm 时, S_{vib} 就是纳米微粒的振动熵.

Ragel 等^[12] 和 Ubbelohde^[13] 指出, 材料的熔化焓主要包含三个部分, 即位置熵、振动熵和电子组态熵, 而且指出, 如果化学键的类型在晶体由固态转变为液态时不发生变化, 电子组态熵就可以忽略. 对于金属, 位置熵的贡献相当小. 因此, 金属材料的熔化焓可以近似为振动熵. 可以写为

$$S_m \approx S_{vib}$$

由于熵变和焓变是互相联系, 晶体的熔化焓 H_m 可以写作

$$H_m = T_m \cdot S_m \approx (3/2)k_B T_m \ln(T_m/C)$$

H_m 为考虑了晶体尺寸效应和形状效应的熔化焓. 为了表述方便, 这里以 H_m 表示晶体尺寸在 1—100 nm 时的熔化焓, 而以 $H_{m,b}$ 表示块状晶体的熔化焓. 根据以上讨论, 可以得到 H_m 的表达式

$$H_m \approx [H_{m,b} + \left(\frac{3}{2}\right)k_B T_{m,b} \ln\left(1 - \frac{3d\alpha}{D}\right)] \left(1 - \frac{3d\alpha}{D}\right) \quad (4)$$

其中, $H_{m,b} = (3/2)k_B T_{m,b} \ln(T_{m,b}/C)$.

显然, 只要将由式 (3) 和式 (4) 计算出的 A 组元和 B 组元纯单质纳米微粒的熔化温度和熔化焓代入式 (1) 和式 (2), 利用计算出的数据就可以绘制出 A 组元和 B 组元完全互溶时纳米微粒的相图.

2 计算结果与讨论

以 Cr-Mo 系为例, Cr-Mo 系一般被认为是固态、液态均无限互溶^[15]. Cr 和 Mo 都是典型的 bcc 结构, 其相应纳米微粒的熔化温度和熔化焓分别可由式 (3) 和式 (4) 近似描述. 计算所需的输入参数列于表 1, 其中原子直径可由原子的摩尔体积计算得到.

图 1 给出了块体、10 nm 的球形微粒以及 10 nm 的正四面体形微粒的 Cr-Mo 系相图. 可以看出, 纳米微粒的固相线和液相线都要比相应的块体材料的固相线和液相线低; 而且微粒的尺寸和形状都对固相线和液相线有影

表 1 计算 Cr-Mo 纳米微粒相图所需的输入数据

Table 1 Input values for calculating the phase diagram of Cr-Mo nanoparticles

Element	Mole volume (cm ³ /mol) ^[16]	Atomic diameter d , nm	Bulk melting enthalpy $H_{m,b}$, kJ/mol ^[17]	Bulk melting temperature $T_{m,b}$, K ^[17]
Cr	7.23	0.2842	20.9	1857
Mo	9.38	0.3099	35.6	2620

响。从图 2a 相同尺寸纳米微粒相图的液相线比较来看，形状因子越大，液相线降低的越多；图 2b 给出了类似的

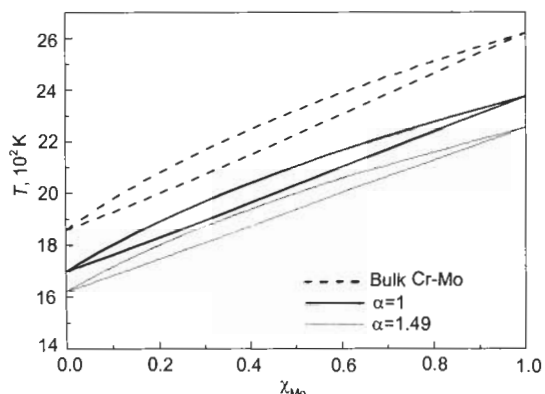


图 1 块体、10 nm 球 ($\alpha=1$) 及 10 nm 的正四面体形 ($\alpha=1.49$) 的 Cr-Mo 纳米微粒的温度 - 原子分数相图

Fig.1 Calculated phase diagram of bulk alloy, spherical (10 nm, $\alpha=1$) and regular tetrahedral (10 nm, $\alpha=1.49$) nanoparticles for Cr-Mo system

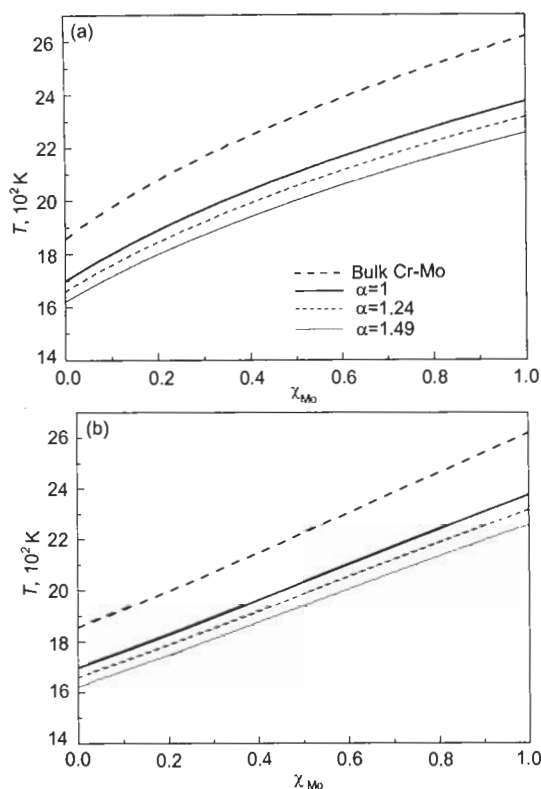


图 2 块体、10 nm 的球形 ($\alpha=1$)、正六面体形 ($\alpha=1.24$) 以及正四面体形 ($\alpha=1.49$) Cr-Mo 纳米微粒液相线与固相线的比较

Fig.2 Comparisons of the calculated liquidus (a) and solidus (b) of bulk alloy, spherical (10 nm, $\alpha=1$), regular cubic (10 nm, $\alpha=1.24$) and regular tetrahedral (10 nm, $\alpha=1.49$) nanoparticles for Cr-Mo system

结果，即相同尺寸纳米微粒相图的固相线也随着形状因子的增大而降低；图 3a, b 分别给出了正四面体形纳米微粒在 10, 30 和 100 nm 时液相线、固相线的比较图，可以看出，一定形状下纳米微粒相图的液相线和固相线随着微粒尺寸的增大而升高，当微粒尺寸达到 100 nm 时，其固相线和液相线分别和相应块体材料的固、液相线已经非常接近。根据这些结果，进行以下的分析：

(1) 纳米微粒系统的二元相图不同于相应块体材料的相图，它随着微粒尺寸和形状因子的变化而变化：在一定的尺寸下，纳米微粒相图的固相线和液相线都随着形状因子的增大而下降；在微粒保持一定的形状下，纳米微粒相图的固相线和液相线随着微粒尺寸的增大而上升，逐渐接近相应块体材料的固相线和液相线。纳米微粒的相图依赖于微粒尺寸和形状因子，其原因是由于计算相图用的熔化温度和熔化焓等参量都依赖于微粒的尺寸和形状因子。

(2) 纳米微粒相图的固相线和液相线要比块体材料相应的固相线、液相线要低一些，但也可以发现，对于完全互溶的 Cr-Mo 系统，其固相线和液相线随微粒尺寸或形状因子变化的幅度差异不大，因而纳米微粒相图形状与相

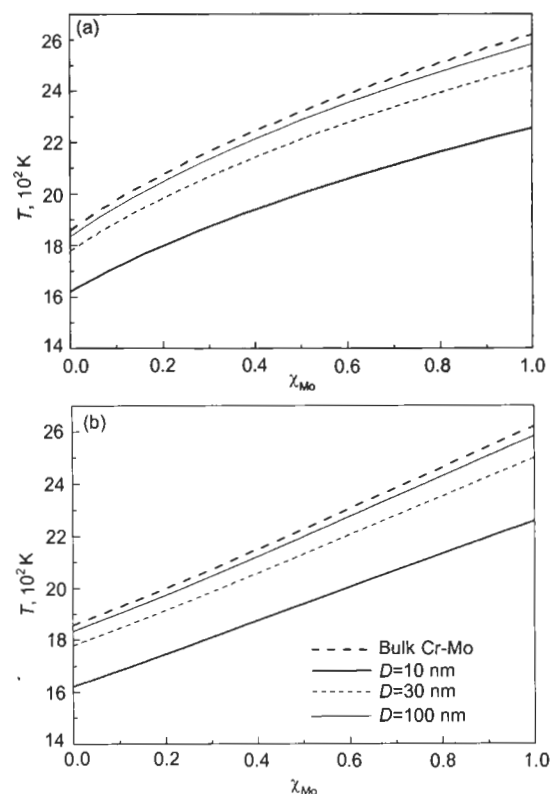


图 3 块体以及 10, 30 和 100 nm 的正四面体形 Cr-Mo 纳米微粒液相线与固相线的比较

Fig.3 Comparisons of the calculated liquidus (a) and solidus (b) of bulk alloy and regular tetrahedral ($\alpha=1.49$) nanoparticles with sizes for Cr-Mo system

应块体材料相图的形状基本相同, 这和 Wautelet 等^[2]给出的结果不同, 他们认为, 不同尺寸的纳米微粒相图一般是液相线变化幅度小而固相线变化幅度大, 表现在相图上就是纳米微粒的相图不但下降而且变“厚”了. 仔细研究 Wautelet 等^[2]的算法和本文的算法, 可以发现在计算互溶相图是只考虑了纳米微粒熔化温度的降低, 但没有考虑纳米微粒熔化焓的降低. 目前, 文献中虽然还没实验测定纳米微粒相图方面的报道, 但自由表面纳米微粒熔化焓依赖于微粒尺寸的现象已经被实验所证实, 因此, 本文计算的金属纳米微粒的相图要更为可靠.

(3) 本文对于纳米微粒相图的计算只是简单的尝试, 只计算了完全互溶的 Cr-Mo 理想溶液. 对于纳米微粒相图计算, 还有很多问题没有解决, 如对于非理想溶液, 必将在相图的计算公式中增加新的项, 这种非理想效应如何考虑? 如何考虑纳米微粒产生表面聚集? 对于纳米微粒其它类型的相图, 如何计算等等.

(4) 文献中也有不少模型讨论纳米微粒热力学, 如液滴模型^[16]认为纳米微粒的形状对于热力学性能的影响不大. 但从本研究对于纳米微粒熔化热力学的计算的结果来看, 若假定尺寸和形状引起纳米微粒的热力学量的变化为 100%, 则尺寸部分的贡献为 90% 左右, 形状部分的贡献为 10% 左右. 本文计算相图中同时用到熔化温度和熔化焓, 形状对于这两个热力学量的影响累积起来, 使得形状的影响大大加强, 从图 1 所示的相图中可以看出, 10 nm 的球形微粒和正四面体形微粒的相图差别很大, 这再一次说明了本研究引入形状因子并考虑纳米微粒热力学性能的形状效应有重要的实际意义.

3 结论

推导出了考虑熔化焓尺寸效应和形状效应的二元互

溶纳米体系相图计算公式, 对纳米 Cr-Mo 系相图的计算表明, 除了纳米微粒的固相线和液相线要比相应块体材料的固相线和液相线低以外, 还发现固、液相线变化的幅度基本相同. 本文计算结果与文献中考虑熔化温度尺寸效应的计算结果明显不同.

参考文献

- [1] Wautelet M, Dauchot J P, Hecq M. *Mater Sci Eng*, 2003; C23: 187
- [2] Wautelet M, Dauchot J P, Hecq M. *Nanotechnology*, 2000; 11: 6
- [3] Lai S L, Guo J Y, Petrova V. *Phys Rev Lett*, 1996; 77: 99
- [4] Eckert J, Holzer J C, Ahn C C, Fu Z, Johnson W L. *Nanostuct Mater*, 1993, 2: 407
- [5] Jiang Q, Yang C C, Li J C. *Mater Lett*, 2002; 56: 1019
- [6] Xu ZY, Li L. *Thermodynamics of Material*. Beijing: Science Press, 2001: 148
(徐祖耀, 李麟. 材料热力学. 北京: 科学出版社, 2001: 148)
- [7] Qi W H, Wang M P. *Chem Phys Lett*, 2003; 372: 632
- [8] Qi W H, Wang M P. *Mater Chem Phys*, 2004; 88: 280
- [9] Kim H K, Huh S H, Park J W, Jeong J W, Lee G H. *Chem Phys Lett*, 2002; 354: 165
- [10] Rose J H, Ferrante J, Smith J R. *Phys Rev Lett*, 1981; 47: 675
- [11] Mott N F. *Proc Roy Soc Lond*, 1934; 146A: 465
- [12] Regel A R, Glazov V M. *Semiconductors*, 1995; 29: 405
- [13] Ubbelohde A R. *Melting and Crystal Structure*. Oxford: Clarendon Press, 1965: 88
- [14] Zhang Z, Lu X X, Jiang Q. *Physica*, 1999; B270: 249
- [15] Hou Z S, Lu G X. *Principle of Metallography*. Shanghai: Shanghai Technology and Science Press, 1990: 63
(侯增寿, 卢光熙. 金属学原理. 上海: 上海科学技术出版社, 1990: 63)
- [16] Nanda K K, Sahu S N, Behera S N. *Phys Rev*, 2002; 66A: 013208
- [17] Brandes E A. *Smithells Metals Reference Book*. 6th ed. London: Butterworths, 1983: 8