

新型 FeMB 系纳米晶软磁材料的成分设计

申 坤, 汪明朴, 曹玲飞, 郭明星, 李树梅, 董琦祯

(中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 运用 Miedema 理论, 系统计算 Fe, B 与 Cu, Mo, Ni, Cr, V, Ga, Nb, Hf 和 Zr 等元素形成合金系时的热力学性质。运用理想溶液理论, 计算 1 600 K 时该二元合金系的过剩 Gibbs 自由能、过剩熵和活度。结果表明, 在 FeMB 体系中, Fe-Zr-B 的混合焓最小; 1 600 K 时 Fe-M-B 体系的过剩 Gibbs 自由能与其混合焓相似, 其过剩熵趋近于零, 活度相对于理想溶液偏差极小, 在实际应用中可忽略不计。

关键词: FeMB 纳米晶软磁材料; Miedema 理论; 热力学参数

中图分类号: TM 271

文献标识码: A

Component design theory for new type of FeMB nanocrystalline soft magnetic materials

SHEN Kun, WANG Ming-pu, CAO Ling-fei, GUO Ming-xing, LI Shu-mei, DONG Qi-yi

(School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The mixing enthalpy of the alloy systems of Fe and B with Cu, Mo, Ni, Cr, V, Ga, Nb, Hf and Zr was calculated using Miedema theory. The excess Gibbs free energy, excess entropy and components activities at 1 600 K for FeMB alloy systems were calculated using the ideal solution model. The results show that the formation enthalpy of FeZrB alloy is the least among the above alloys systems. The excess Gibbs free energy is similar with the mixing enthalpy. The excess entropy of FeMB at 1 600 K approaches zero, and the activities curves show infinitesimal deviation from the ideal solution which can be neglected in practice.

Key words: FeMB nanocrystalline soft magnetic alloy; Miedema theory; thermodynamic parameter

FeMB 纳米晶软磁材料以其优越的电磁性能和广泛的应用前景, 成为近年来的研究热点。对于合金成分中 M 的选择, 已扩展到 IVB、VB 和 VIB 族金属元素, 如 Zr、Hf、V、Nb、Ti、Ta、Mo 和 W 等^[1]。对于如此庞杂的 FeMB 纳米晶软磁材料体系, 如何合理地选择实用体系, 是一项非常复杂的工作。此外由于高温实验的复杂性, 对实验设备要求也较高, 且实验结果波动大, 从实验中获得 FeMB 纳米晶合金的热力学参数较为困难, 目前该领域报道的热力学数据仍然较少。因此, 从理论计算上开展该合金热力学性质的研究具有重要的理论和实际意义。

到目前为止, 已提出多种研究金属纳米晶体热力学性质的理论模型, 如溶液模型法、相互作用系数法和解析计算法等合金熔体热力学模型^[2-6]。其中以 Miedema 理论及几何模型法较简单, 运用较广泛, 准确度也较高, 是当前应用的主要方法之一^[7], 陆贵民等^[8]已计算多种合金系的热力学性质。而本文作者针对新型 FeMB 纳米晶软磁材料的成分优化设计, 通过计算 B 和 Fe 元素与 Cu、Mo、Ni、Cr、V、Nb、Hf、Zr、Ga 各元素的混合焓、过剩 Gibbs 自由能、过剩熵和活度来预测 B、Fe 与这些元素形成合金系的热力学性质。利用各个合金系的热力学参数大小来判断哪种

基金项目: 国家高新技术研究发展计划资助项目(2002AA302505); 教育部博士点基金资助项目(20040533069)

收稿日期: 2007-01-05; 修订日期: 2007-07-16

通讯作者: 汪明朴, 教授, 博士; 电话: 0731-8830264; E-mail: shenkun220@yahoo.com.cn

元素加入到 FeMB 合金系中最易形成均匀分布的纳米晶粒,且能有效控制纳米晶粒长大,显著改善 FeMB 系合金的耐热稳定性^[9]。

1 体系模型计算

1.1 二元体系生成焓模型

Miedema 生成热模型^[4]根据元素的基本物性参数预测二元合金的混合焓,能够准确地描述二元合金中的过剩 Gibbs 自由能、过剩熵、活度系数等热力学性质^[10],与实验值吻合得很好^[11]。在 AB 二元系合金中,用 1, 2 代表 A, B 组元。该模型计算公式如下:

$$\Delta H_{12} = \frac{2Pf_{12}(c_S)[x_1V_1^{2/3} + (1-x_1)V_2^{2/3}]}{(n_{ws}^A)^{-1/3} + (n_{ws}^B)^{-1/3}} \cdot \left[-(\phi_1^* - \phi_2^*)^2 + \frac{Q}{P}((n_{ws}^A)^{1/3} - (n_{ws}^B)^{1/3})^2 - \frac{R}{P} \right] \quad (1)$$

式中 ΔH_{12} 为合金的生成焓; $f_{12}(c_S)$ 为浓度函数; n_{ws}^A 和 n_{ws}^B 分别为纯金属 A 和 B 的 Wigner-Seitz 元胞边界上的电子浓度; P , Q 及 R 均为经验常数; x_1 和 x_2 分别为组元 A 和 B 的摩尔浓度,其中 $x_2=1-x_1$; V_1 和 V_2 分别为组元 A 和 B 的摩尔体积^[4], ϕ_1^* 和 ϕ_2^* 分别为纯金属 A 和 B 的校正功函数。

1.2 二元合金活度模型

AB 二元系合金中,设 A, B 的过剩偏摩尔自由能分别为 G_1^E 和 G_2^E , 组元 A 的活度系数为 γ_1

$$G_1^E = RT \ln \gamma_1 \quad (2)$$

同时

$$G_1^E = G_{mix}^E + (1-x_1) \frac{\partial G_{mix}^E}{\partial x_1} \quad (3)$$

Tanaka 由 Shimo 自由体积理论指出^[12],当二元溶液体系混合焓绝对值较小,组元元素原子量和原子尺寸相差不大时

$$\Delta S_{mix}^E = 0.1\Delta H_{12} \left(\frac{1}{T_{m,1}} + \frac{1}{T_{m,2}} \right) \quad (4)$$

式中 $T_{m,1}$ 与 $T_{m,2}$ 分别为组元 A 和 B 的熔点。

因为理想溶液的混合焓为零,一般溶液的过剩混合焓约等于混合焓,即

$$\Delta H_{12} = \Delta H_{mix}^E \quad (5)$$

根据热力学关系

$$G_{mix}^E = \Delta H_{mix}^E - T\Delta S_{mix}^E \quad (6)$$

由式(4)~(6)可得

$$G_{mix}^E = \Delta H_{12} \left[1 - 0.1T \left(\frac{1}{T_{m,1}} + \frac{1}{T_{m,2}} \right) \right] \quad (7)$$

再由式(2), (3), (7)可得

$$\ln \gamma_1 = \frac{[1 - 0.1T \left(\frac{1}{T_{m,1}} + \frac{1}{T_{m,2}} \right)] [\Delta H_{12} + (1-x_1) \frac{\partial \Delta H_{12}}{\partial x_1}]}{RT} \quad (8)$$

1.3 三元体系生成焓模型

因为三元系对称性的判断以及非对称模型中非对称性组元的选择对计算结果的可靠性会产生很大程度影响^[13],考虑到 Fe-M-B 合金体系的组成结构,将 B 看作非对称组元,作为组元 1。根据非对称模型中的 Toop 模型^[14]计算体系的热力学参数。与式(1)同理,得到 ΔH_{13} , ΔH_{23} , 因此三元系的生成焓为

$$\Delta H_{123} = \frac{x_2}{1-x_1} \Delta H_{12}(x_1, 1-x_1) + \frac{x_3}{1-x_1} \cdot \Delta H_{13}(x_1, 1-x_1) + (x_2 + x_3)^2 \cdot \Delta H_{23} \left(\frac{x_2}{x_2 + x_3}, \frac{x_3}{x_2 + x_3} \right) \quad (9)$$

1.4 三元体系的过剩 Gibbs 自由能

同上,根据 Toop 模型可得三元系过剩 Gibbs 自由能关系式为

$$G_{123}^E = \frac{x_2}{1-x_1} G_{12}^E(x_1, 1-x_1) + \frac{x_3}{1-x_1} G_{13}^E(x_1, 1-x_1) + (x_2 + x_3)^2 G_{23}^E \left(\frac{x_2}{x_2 + x_3}, \frac{x_3}{x_2 + x_3} \right) \quad (10)$$

2 计算结果与分析

计算所需的各元素热力学参数列于表 1。表中除 B 外,其他元素均为过渡金属。根据文献[4],对于二元系合金, P 的取值一般分 3 种情况: 1) 由两种过渡族元素形成的二元系统, $P=14.20$; 2) 由两种非过渡族金属元素形成的二元系统, $P=10.70$; 3) 一种过渡族金属与一种非过渡族金属形成的二元合金系统, $P=12.35$ 。为方便起见,先分别讨论 BM, FeM ($M=Cu$,

Mo, Ni, Cr, V, Nb, Zr, Hf, Ga)二元系的热力学性质, 然后再讨论三元系 FeMB 的热力学性质。

表 1 计算所需的热力学参数^[4]

Table 1 Thermodynamic parameters needed in calculation^[4]

Element	ϕ^*/V	$n_{ws}^{1/3}$	$V_m^{2/3}/cm^2$	R/P	T_m/K
B	4.75	1.55	2.80	1.9	2 349
Ni	5.20	1.75	3.50	1.0	1 728
Cu	4.55	1.47	3.70	0.3	1 358
Mo	4.65	1.77	4.40	1.0	2 896
Fe	4.93	1.77	3.70	1.0	1 811
Cr	4.65	1.73	3.70	1.0	2 180
V	4.25	1.64	4.10	1.0	2 183
Nb	4.00	1.62	4.90	1.0	2 750
Zr	3.40	1.39	5.80	1.0	2 128
Hf	3.55	1.43	5.60	1.0	2 506
Ga	4.10	1.31	5.20	1.9	303

图 1~4 所示分别为 B、Fe 与其它几种常见的 Cu、Ni、Cr、Mo、V、Ga、Nb、Hf 和 Zr 等元素两两组合形成有序化合物或固溶体时, 混合焓随 B 和 Fe 元素含量变化的关系曲线。由图 1 和 2 可知, 含 B 的二元有序化合物和固溶体的混合焓变化趋势相似。在大部分成份范围内, 混合焓由大到小的顺序为: $\Delta H_{B-Cu} > \Delta H_{B-Mo} > \Delta H_{B-Cr} > \Delta H_{B-Ni} > \Delta H_{B-V} > \Delta H_{B-Nb} > \Delta H_{B-Ga} > \Delta H_{B-Hf} > \Delta H_{B-Zr}$, 且所有的混合焓均为负值。而对于 Fe 与其他各元素形成有序化合物和固溶体两种情况, 其混合焓由大到小的顺序为: $\Delta H_{Fe-Cu} > \Delta H_{Fe-Ga} > \Delta H_{Fe-Ni} > \Delta H_{Fe-Cr} > \Delta H_{Fe-Mo} > \Delta H_{Fe-V} > \Delta H_{Fe-Nb} > \Delta H_{Fe-Hf} > \Delta H_{Fe-Zr}$; 其中只有 ΔH_{Fe-Cu} 为正值, 其余混合焓均为负值。

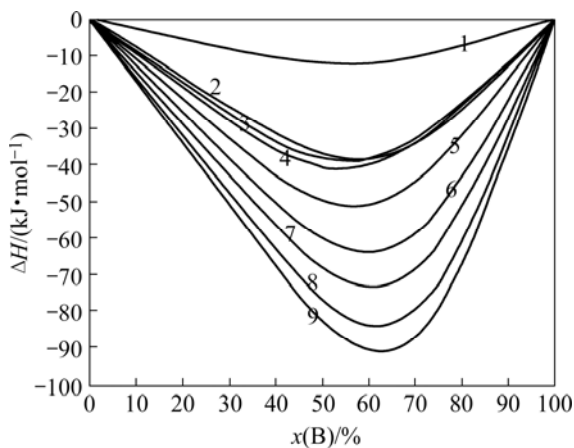


图 1 含 B 二元有序化合物的混合焓随 B 含量的变化
Fig.1 Variations of mixing enthalpy with B content in binary

ordered compounds including B: 1—B-Cu; 2—B-Mo; 3—B-Cr; 4—B-Ni; 5—B-V; 6—B-Nb; 7—B-Ga; 8—B-Hf; 9—B-Zr

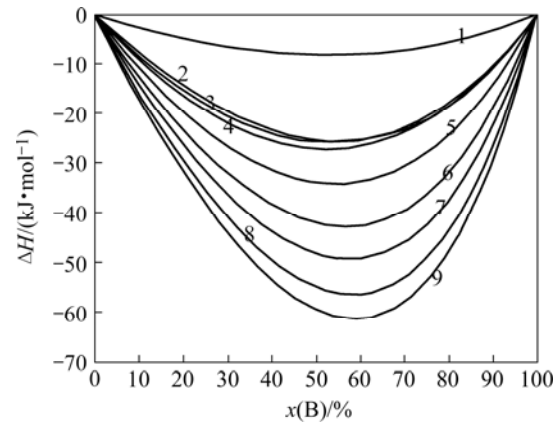


图 2 含 B 二元固溶体的混合焓随 B 含量的变化
Fig.2 Variations of mixing enthalpy with B content in binary solid solution including B: 1—B-Cu; 2—B-Mo; 3—B-Cr; 4—B-Ni; 5—B-V; 6—B-Nb; 7—B-Ga; 8—B-Hf; 9—B-Zr

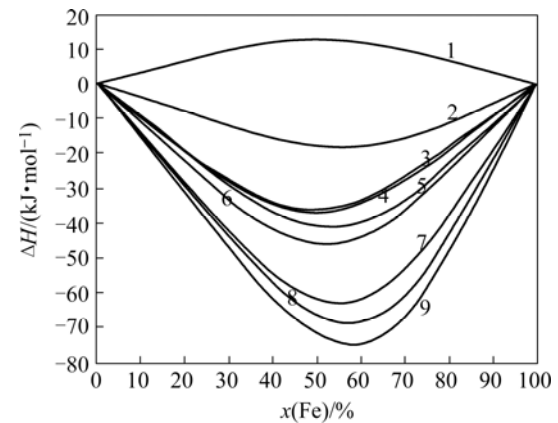


图 3 含 Fe 二元有序化合物的混合焓随 Fe 含量的变化
Fig.3 Variations of mixing enthalpy with Fe content in binary ordered compounds including Fe: 1—Fe-Cu; 2—Fe-Ga; 3—Fe-Ni; 4—Fe-Cr; 5—Fe-Mo; 6—Fe-V; 7—Fe-Nb; 8—Fe-Hf; 9—Fe-Zr

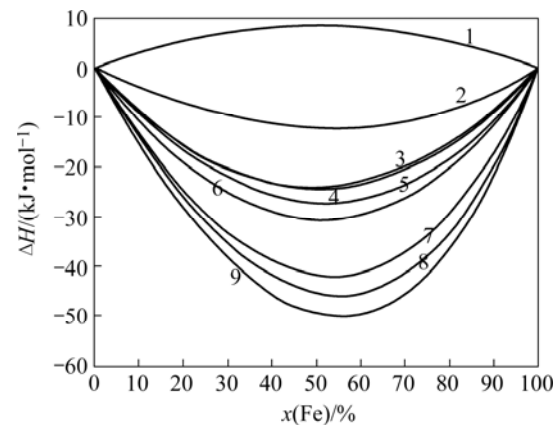


图 4 含 Fe 二元固溶体的混合焓随 Fe 含量的变化
Fig.4 Variations of mixing enthalpy with Fe content in binary solid solution including Fe: 1—Fe-Cu; 2—Fe-Ga; 3—

Fe-Ni; 4—Fe-Cr; 5—Fe-Mo; 6—Fe-V; 7—Fe-Nb; 8—Fe-Hf; 9—Fe-Zr

此外, 在计算混合焓的基础上, 利用式(7)可推导出 B、Fe 元素与 Cu、Mo、Cr、Ni、V、Nb、Hf、Zr、Ga 等元素形成二元合金系的过剩 Gibbs 自由能的变化规律。因为混合焓和过剩 Gibbs 自由能均在恒温

恒压下测定, 式(7)中的 $\left[1 - 0.1T\left(\frac{1}{T_{m,1}} + \frac{1}{T_{m,2}}\right)\right]$ 项对于

每一个合金系来说均为一常数, 因此合金的过剩 Gibbs 自由能与相应的混合焓成正比, 其变化规律相似, 这里不再赘述。所不同的是由于每个合金系的熔点不同, 对应的各个合金系的过剩 Gibbs 自由能的大小发生变化。以 1 600 K 下为例, 元素 B 与其它元素形成固溶体时的过剩 Gibbs 自由能由大到小的顺序为: $G_{B-Cu}^E > G_{B-Ga}^E > G_{B-Mo}^E > G_{B-Cr}^E > G_{B-Ni}^E > G_{B-V}^E > G_{B-Nb}^E > G_{B-Hf}^E > G_{B-Zr}^E$, 而 Fe 系二元合金过剩 Gibbs 自由能由大到小的顺序为: $G_{Fe-Cu}^E > G_{Fe-Ga}^E > G_{Fe-Ni}^E > G_{Fe-Cr}^E > G_{Fe-Mo}^E > G_{Fe-V}^E > G_{Fe-Nb}^E > G_{Fe-Hf}^E > G_{Fe-Zr}^E$, 其中 G_{B-Cu}^E, G_{Fe-Cu}^E 为正值。与 G_{mix}^E 的计算过程相似, 由于熔点和混合焓的差别, B 系和 Fe 系合金的过剩焓的变化趋势与前文所计算的混合焓的规律相似, 这里也不再赘述。通过计算推断, B 系和 Fe 系合金的过剩焓都近似为零, 绝对值最大也没有超过 0.8 J/K。由此可推断三元 FeMB 系合金的过剩焓也近似为零。

图 5 所示为 Fe 与不同元素在 1 600 K 形成固溶体的 $\ln \gamma_i$ 。图 6 所示为 Fe 与不同元素在 1 600 K 形成固溶体时 Fe 的活度。由图 5 和 6 可以看出, Fe 与不同

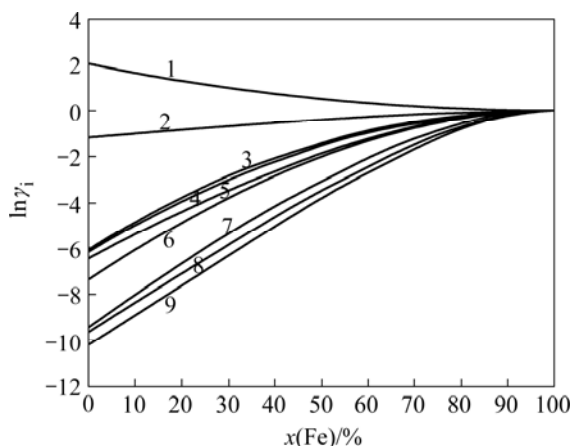


图 5 Fe 与不同元素在 1 600 K 形成固溶体的 $\ln \gamma_i$
Fig.5 Variations of $\ln \gamma_i$ with Fe content in binary solid solution including Fe at 1 600 K: 1—Fe-Cu; 2—Fe-Ga; 3—

Fe-Ni; 4—Fe-Cr; 5—Fe-Mo; 6—Fe-V; 7—Fe-Nb; 8—Fe-Hf; 9—Fe-Zr

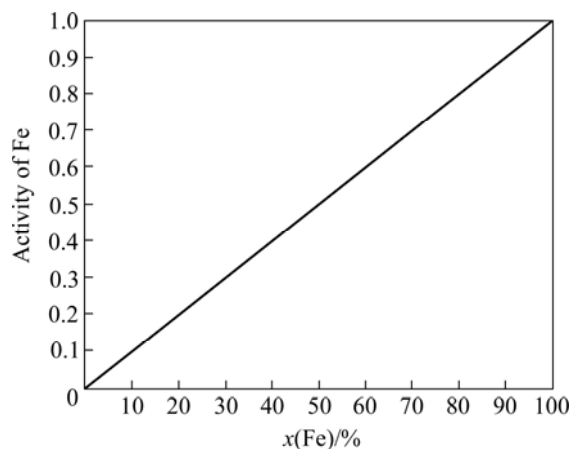


图 6 Fe 与不同元素在 1 600 K 形成固溶体时 Fe 的活度变化
Fig.6 Variation of activities of Fe with Fe content for binary solid solution including Fe at 1 600 K

元素在 1 600 K 下形成固溶体的 $\ln \gamma_i$ 与实验值^[15]接近, 且 Fe 与各元素形成的固溶体的活度系数近似为 1, 与拉乌尔定律相符。通过对 B 系合金的计算同样发现, 其 $\ln \gamma_i$ 的值也在 10^{-3} 数量级上, 因此可以推测, FeMB 固溶体的活度系数近似为 1, 可直接用理想合金溶液模型进行计算。

Kojima 等^[16]研究发现, 在 Fe-M-B 合金系中, 当 B 与 Fe 的摩尔比为 9/84 时, 合金综合性能较好。由图 7 和 8 可以看出, B 和 Fe 摩尔比为 9/84 时在所有成分范围内, 混合焓由大到小的顺序为: $\Delta H_{Fe-Cu-B} >$

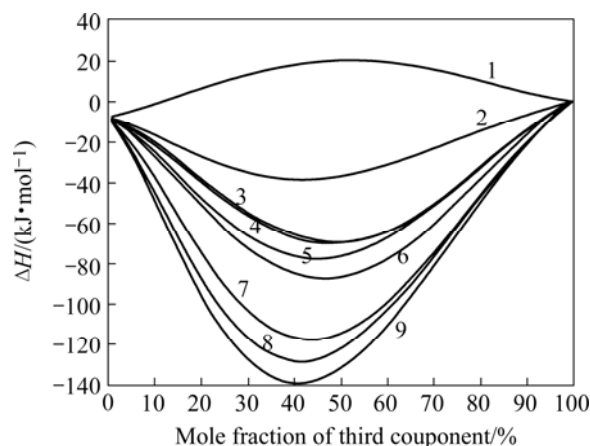


图 7 Fe-M-B 形成有序化合物时的混合焓($n(B)/n(Fe)=9/84$)
Fig.7 Variations of mixing enthalpy with content of third component in binary ordered compounds composing FeMB ($n(B)/n(Fe)=9/84$): 1—Fe-Cu-B; 2—Fe-Ga-B; 3—Fe-Ni-B;

4—Fe-Cr-B; 5—Fe-Mo-B; 6—Fe-V-B; 7—Fe-Nb-B; 8—Fe-Hf-B; 9—Fe-Zr-B

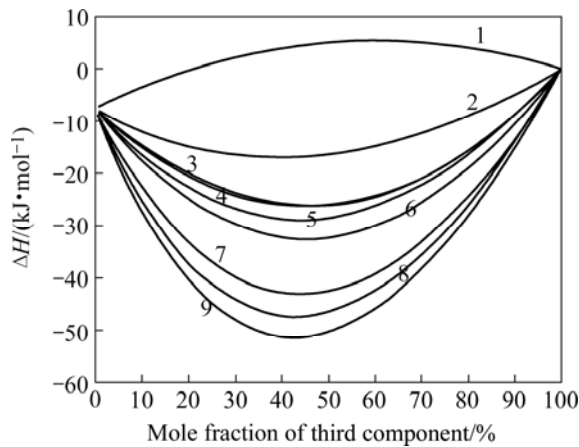


图 8 Fe-M-B 形成固溶体时的混合焓($n(B)/n(Fe)=9/84$)

Fig.8 Variations of mixing enthalpy with third component in binary ordered compounds composed of FeMB ($n(B)/n(Fe)=9/84$): 1—Fe-Cu-B; 2—Fe-Ga-B; 3—Fe-Ni-B; 4—Fe-Cr-B; 5—Fe-Mo-B; 6—Fe-V-B; 7—Fe-Nb-B; 8—Fe-Hf-B; 9—Fe-Zr-B

$\Delta H_{Fe-Ga-B} > \Delta H_{Fe-Ni-B} > \Delta H_{Fe-Cr-B} > \Delta H_{Fe-Mo-B} > \Delta H_{Fe-V-B} > \Delta H_{Fe-Nb-B} > \Delta H_{Fe-Hf-B} > \Delta H_{Fe-Zr-B}$, 且 $\Delta H_{Fe-Ni-B}$ 和 $\Delta H_{Fe-Cr-B}$ 的数值非常接近, 部分成分的 $\Delta H_{Fe-Cu-B}$ 为正值, $\Delta H_{Fe-Zr-B}$ 的绝对值最大。Fe-M-B 三元系过剩 Gibbs 自由能的变化规律与混合焓相似。考虑到负混合焓能够促进合金化的进行, 因此在采用不同工艺制备合金时, 选择具有较大负混合焓的合金体系更有利于合金的形成。对于本文所研究的 FeMB 纳米晶软磁合金, 目前主要采用非晶晶化法制备。当合金体系具有较大的负混合焓, 其非晶形成能力增强, 这样就能有效制备出非晶前驱体, 为后续纳米晶的制备作准备。对于其它直接制备纳米晶软磁材料的制备工艺而言, 如机械合金化和快速凝固法等, 合金体系具有大的负混合焓也是必需的。因此, 研究不同合金系的热力学性质, 从而合理选择三元 Fe-M-B 合金系成分, 对于制备纳米晶 FeMB 软磁材料的意义非常重大。

系统分析上述计算结果可发现, 对于 FeMB 合金, 不论是形成有序合金还是固溶体, 绝对值最大的负混合焓总是出现在 Fe-Zr-B 体系。据此可以推测, 对于 Fe-Zr-B 三元系, 若通过熔铸法制备合金, 获得的将是形成能最低的平衡态的化合物组织; 若通过机械合金化制备合金, 获得的将是非平衡高能固溶体组织。由于非晶组织遗传了液态无序结构, 能量最高, 此状态属亚稳状态, 因此采用熔铸法制备 Fe-Zr-B 三元系合

金时, 只能通过快速凝固法才可能获得 Fe-Zr-B 的非晶组织, 或者在高能球磨时, 当晶格畸变和位错密度增至系统自由能足够高时也可能获得非晶组织。

3 结论

1) 对于 B 与 Cu、Ni、Cr、Mo、V、Ga、Nb、Hf、Zr 等元素形成有序合金和固溶体两种情况, 其混合焓的变化趋势相似。所有的混合焓均为负值, 其中 ΔH_{B-Zr} 的绝对值最大。对于 Fe 与上述各元素形成的合金, 其有序合金和固溶体的混合焓的变化趋势也相似, 只有 ΔH_{Fe-Cu} 为正值, 其余均为负值, 而 ΔH_{Fe-Zr} 的绝对值最大。

2) 实际应用中可以近似认为 FeMB 的过剩焓为零。

3) 在 1 600 K 时, FeMB 固溶体的活度系数近似为 1, 可直接用溶液浓度进行计算。

4) 在 FeMB 合金系中, 当 B 与 Fe 的摩尔比为 9/84 时, 在所有成分范围内, 混合焓由大到小的顺序如下: $\Delta H_{Fe-Cu-B} > \Delta H_{Fe-Ga-B} > \Delta H_{Fe-Ni-B} > \Delta H_{Fe-Cr-B} > \Delta H_{Fe-Mo-B} > \Delta H_{Fe-V-B} > \Delta H_{Fe-Nb-B} > \Delta H_{Fe-Hf-B} > \Delta H_{Fe-Zr-B}$, 且 $\Delta H_{Fe-Ni-B}$ 和 $\Delta H_{Fe-Cr-B}$ 的值非常接近, $\Delta H_{Fe-Zr-B}$ 的绝对值最大。过剩 Gibbs 自由能与混合焓的变化相似。

REFERENCES

- [1] 曹玲飞, 汪明朴, 谢丹, 郭明星, 徐根应. 机械合金化制备 FeMB 纳米晶软磁材料的研究[J]. 材料导报, 2005, 19: 20-26. CAO Ling-fei, WANG Ming-pu, XIE Dan, GUO Ming-xing, XU Gen-ying. Studies on FeMB nanocrystalline soft magnetic material prepared by mechanical alloying[J]. Materials Review, 2005, 19: 20-26.
- [2] 谢丹, 汪明朴, 齐卫宏. 金属纳米晶体熔化与过热的等效模型[J]. 金属学报, 2005, 5: 458-462. XIE Dan, WANG Ming-pu, QI Wei-hong. Equivalent model on melting and superheating of metallic nanocrystals[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2005, 5: 458-462.
- [3] 卢柯. 金属纳米晶体的界面热力学特性[J]. 物理学报, 1995, 44(9): 1454-1460. LU Ke. Thermodynamic properties of interfaces in nanocrystalline metals[J]. Acta Physica China, 1995, 44(9): 1454-1460.
- [4] Miedema A R, Chatel P F, Boer F R. Cohesion alloys-fundamentals of a semi-empirical model[J]. Physica, 1980, 100B: 1-28.
- [5] 薛松柏, 陈燕, 吕晓春. Sn-Ce-Me 无铅钎料合金活度相互

- 作用系数的计算及应用[J]. 焊接学报, 2005, 26(4): 45-49.
- XUE Song-bai, CHEN Yan, LIU Xiao-chun. Calculation and application for activity interaction parameters of Sn-Ce-Me lead-free solder alloys[J]. Transaction of the China Welding Institution, 2005, 26(4): 45-47.
- [6] Nash P, Su H N, Kleppa O. Enthalpies of formation compounds in Al-Ni-Y system[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2002, 12: 754-758.
- [7] OUYANG Yi-fang, ZHONG Xia-ping, DU Yong, JIN Zhan-peng, HE Yue-hui, YUAN Zhao-hui. Formation enthalpies of Fe-Al-Re ternary alloys calculated with a geometric model and Miedema's theory[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 416: 148-154.
- [8] 陆贵民, 乐启焱, 崔建忠. Zn-Mn 和 Zn-Ti 二元合金热力学性质[J]. 中国有色金属报, 2001, 11(1): 95-98.
- LU Gui-min, LE Qi-chi, CUI Jian-zhong. Thermodynamic properties of binary alloys of Zn-Mn and Zn-Ti[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(1): 95-98.
- [9] 季亚林. 铁镍、铁钴基纳米晶软磁合金的制备与结构的研究[D]. 南京: 南京大学, 2000.
- Ji Ya-lin. Research on iron-nickel, iron-cobalt base nanocrystalline soft magnetic alloys' preparation and structure[D]. Nanjing: Nanjing University, 2000.
- [10] 范鹏, 周国治. 由组元的物性参数预测金属熔体的热力学性质[J]. 金属学报, 1999, 35: 421-426.
- FAN Peng, ZHOU Guo-zhi. A model for predicting thermodynamic properties of metallic solutions from fundamental physical quantities of constituent elements[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1999, 35: 421-426.
- [11] Guo Q, Kleppa O J. The standard enthalpies of formation of the compounds of early transition metals with late transition metals and with noble metals as determined by Kleppa and coworkers at university of Chicago—A review [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2001, 321: 169-182.
- [12] Tanaka T, Gokcen Nev A, Zen-Ichira M. Thermodynamic relationship between Enthalpy of mixing and excess entropy in liquid binary alloys[J]. Z Metallkde, 1993, 84: 192-200.
- [13] 乔芝郁, 许志宏, 刘宏霖. 冶金和材料计算物理化学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1999: 23-25.
- QIAO Zhi-yu, XU Zhi-hong, LIU Hong-lin. Calculation of physical chemistry in metallurgy and material[M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1999: 23-25.
- [14] Toop G W. Predicting ternary activities using binary data[J]. TMS-AIME, 1965, 233: 850-855.
- [15] The Japan Society for the Promotion of Science: the 19th Committee on Steelmaking. Steelmaking data sourcebook[M]. New York: Gordon and Breach Science Publishers, 1988: 278-279.
- [16] Kojima A, Makino A, Inoue A. Structural and magnetic properties of nanocrystalline Fe-rich Fe-Nb-Nd-B sintered magnets produced by consolidating amorphous powders[J]. IEEE Transactions on Magnetics, 1997, 33: 3817-3819.

(编辑 龙怀中)