

文章编号:1000 - 582X(2006)12 - 0068 - 04

Mg - Zn 合金的热力学性质计算*

周鸿翼,刘天模,王金星

(重庆大学材料科学与工程学院,重庆 400030)

摘要:组元活度的获得是合金热力学性质研究的一个重要方面.在各种预测合金热力学性质的模型中,Miedema 模型是近年来发展得较为完善和准确的模型.文中根据 Miedema 合金生成焓模型,计算了 Mg - Zn 合金的生成焓,进而计算出了 1 000 K 时 Mg - Zn 合金熔体中 Zn 的活度曲线.计算结果表明,由于 Mg - Zn 合金的生成焓值较小,在计算活度的过程中,过剩焓值对计算结果的影响较大,在引入过剩焓值后的活度计算值与实验值吻合较好.

关键词:Mg - Zn 合金;活度;热力学

中图分类号:TG146.4

文献标识码:A

镁合金具有重量轻,较高的比强度和比刚度,优良的阻尼防震性能和铸造性能,较高的尺寸稳定性,良好的机械加工性能等优点,已经逐渐成为工程材料研究领域的一个热点课题^[1-2].近 10 年来,镁合金在汽车工业、航空工业、电子通讯工业中已有广泛的应用,并取得了很好的效果,但是其合金化理论研究还很薄弱,一些重要的基础热力学数据还很缺乏^[3],因此,很有必要对镁合金的热力学性质进行研究,用以指导镁合金的开发与利用.

由于金属合金系的数量非常巨大,热力学数据完全依靠实验测定已经不可能,而且目前高温实验存在很大的困难,用以实验的设备在高温下很难保证良好的准确性,因此,通过热力学计算获得合金的热力学数据是很有必要的.

Miedema 模型自上世纪 70 年代提出以来,到目前为止已经发展得较为成熟.欧阳义芳^[4]、Goncalves^[5]等人将其应用于非过渡族合金系的热力学计算并加以扩展,均取得了很好的效果.文中将 Miedema 模型应用于 Mg - Zn 合金,计算了该合金的生成焓、过剩焓、活度、活度系数等热力学数据.

1 计算模型和理论

1.1 Miedema 模型

Miedema 合金生成焓模型是一个宏观的半经验模

型. Miedema 等人认为二元合金组元间相互结合时,原子外层电子将会发生再分配,Wigner - Seitz 原子胞边界的电子密度差的平方项,将对合金生成焓有正的贡献;而纯金属元素的电负性参数的平方项,将对生成焓有负的影响.最初,该模型是用以计算过渡族金属二元合金和以过渡族金属作为组元之一的所有二元合金系生成焓的,计算结果与实验值符合很好.张邦维等人将其推广用以预测镁基碱金属二元合金热力学性质,同样取得了不错的效果^[6].并且,Kaufman 等人研究表明,一般情况下该模型的计算值与实验值偏差一般不超过 8 kJ/mol^[7]. Miedema 认为二元合金的生成焓可以表示为:

$$\Delta H_{calc}^{for}(\text{per mole of atoms}) = x_A f_B^A \Delta \overline{H}_{Ain B}^{o\text{int}\text{erface}}. \quad (1)$$

其中 x_A 为组元 A 的摩尔分数, f_B^A 表示组元 A 的原子被组元 B 的原子包围的程度,其表达式为:

$$f_B^A = \begin{cases} x_B^s & \text{无序合金} \\ x_B^s [1 + 8(x_A^s x_B^s)^2] & \text{有序合金} \end{cases}. \quad (2)$$

式中 x_A^s 、 x_B^s 为组元 A、B 的表面浓度,定义如下式表示:

$$\begin{cases} x_A^s = \frac{x_A v_{Aa}^{2/3}}{x_A v_{Aa}^{2/3} + x_B v_{Ba}^{2/3}} \\ x_B^s = \frac{x_B v_{Ba}^{2/3}}{x_A v_{Aa}^{2/3} + x_B v_{Ba}^{2/3}} \end{cases}. \quad (3)$$

V_{Aa} 、 V_{Ba} 分别为纯组元 A、B 在形成合金后的原子体积.

* 收稿日期:2006 - 06 - 23

基金项目:重庆市自然科学基金资助项目(CSTC,2005BA4015)

作者简介:周鸿翼(1980 -),男,汉族,重庆铜梁人,重庆大学硕士研究生,从事镁合金热力学方面的研究工作.

在 Miedema 模型中表示为:

$$\begin{cases} V_{Aa}^{2/3} = V_A^{2/3} [1 + a_A f_B^A (\Phi_A^* - \Phi_B^*)] \\ V_{Ba}^{2/3} = V_B^{2/3} [1 + a_B f_A^B (\Phi_B^* - \Phi_A^*)] \end{cases} \quad (4)$$

式中 V_A, V_B 则为纯组元 A、B 的原子体积, a_A, a_B 为经验常数, $\overline{H}_{AinB}^{oint\ erface}$ 为界面焓, 其定义式如下:

$$\Delta \overline{H}_{AinB}^{oint\ erface} = \frac{pV_{Aa}^{2/3} [-(\Delta\Phi^*)^2 + \frac{q}{p}(\Delta n_w^{1/3} s)^2 - \frac{R^*}{p}]}{\frac{1}{2} [(n_{ws}^A)^{-1/3} + (n_{ws}^B)^{-1/3}]} \quad (5)$$

其中, $\frac{q}{p}$ 为经验常数, 一般情况下取 $\frac{q}{p} = 9.4 \cdot \frac{R^*}{p}$ 在计算时一般表示为 $a(\frac{R}{p})$, a 为经验常数, 当二元系为固

态时取值为 0.73, 当为液态时取值为 1, ($\frac{R}{p}$) 为过渡族和非过渡族元素形成二元合金时的修正值. $\Delta\Phi^*$ 为组元的电负性差, $\Delta n_w^{1/3}$ 为组元原子胞边界上的电子密度差, p 为常数, 视不同族元素形成合金取不同值. 以上各参数在文献[8]中都有详细记载. 结合式(1)~式(5), 运用两次迭代, 便可以较准确计算出二元合金的生成焓. 由于两次迭代的复杂性, 综合上述各式将生成焓计算式简化, 对于无序合金, 可表示为:

$$\Delta H_{disordered\ alloys}^{or} = \frac{\Gamma_{AB} \frac{x_A V_A^{2/3} [1 + a_A x_B (\Phi_A^* - \Phi_B^*)] x_B V_B^{2/3} [1 + a_B x_A (\Phi_B^* - \Phi_A^*)]}{x_A V_A^{2/3} [1 + a_A x_B (\Phi_A^* - \Phi_B^*)] + x_B V_B^{2/3} [1 + a_B x_A (\Phi_B^* - \Phi_A^*)]}}{\quad} \quad (6)$$

运用式(6)便可以计算液态二元合金的生成焓.

1.2 活度和活度系数的计算

在二元系中, 体系的过剩吉布斯自由能 G_{AB}^E , 过剩熵 S_{AB}^E 和过剩焓 H_{AB}^E 之间存在如下关系式:

$$G_{AB}^E = H_{AB}^E - TS_{AB}^E \quad (7)$$

在通常情况下, S_{AB}^E 的绝对值比 H_{AB}^E 小的多. 一般情况下, 在二元系中, 令 $S_{AB}^E = 0$ 对计算结果影响不大^[9-10], 所以, 在本计算中暂假设 $S_{AB}^E = 0$. 由于理想溶液的混合焓为零, 所以用 ΔH_{AB}^{or} 代替 H_{AB}^E 可得表达式:

$$G_{AB}^E = \Delta H_{AB}^{or} \quad (8)$$

二元系中, 组元的活度系数 γ_A 与体系的过剩吉布斯自由能 G_{AB}^E 之间的关系式为:

$$RT \ln \gamma_A = \frac{\partial G_A^E}{\partial x_A} \quad (9)$$

所以, 将式(6)代入式(8), 并将得到的体系过剩吉布斯自由能 G_{AB}^E 代入式(9), 求导变形得到如下关系式:

$$RT \ln \gamma_A = \Delta H_{AB} - (1 - X_A) \cdot \Gamma_{AB} \cdot$$

$$\frac{V_A^{2/3} \{ x_A^{-1} a_A (\Phi_A^* - \Phi_B^*) [1 + a^A x_B (\Phi_A^* - \Phi_B^*)]^{-2} - x_A^{-2} [1 + a_A x_B (\Phi_A^* - \Phi_B^*)]^{-1} \} + V_B^{2/3} \{ x_B^{-2} [1 + a_B x_A (\Phi_B^* - \Phi_A^*)]^{-1} - x_B^{-1} a_B (\Phi_B^* - \Phi_A^*) [1 + a_B x_A (\Phi_B^* - \Phi_A^*)]^{-2} \}}{x_A^{-1} V_A^{-2/3} [1 + a_A x_B (\Phi_A^* - \Phi_B^*)]^{-1} + x_B^{-1} V_B^{-2/3} [1 + a_B x_A (\Phi_B^* - \Phi_A^*)]^{-1}} \quad (10)$$

根据式(10)便可以求出二元系中组元 A 的活度系数 γ_A . 根据热力学关系式:

$$G_{AB}^E = x_A \ln \gamma_A + x_B \ln \gamma_B \quad (11)$$

$$\text{变形, 可得 } \ln \gamma_B = \frac{1}{x_B} (G_{AB}^E - x_A \ln \gamma_A) \quad (12)$$

根据式(12)便可以求出另一组元 B 的活度系数 γ_B .

各组元的活度则可以根据下式求出:

$$a_n = \gamma_n x_n \quad \text{其中 } n = A, B. \quad (13)$$

2 计算与讨论

Mg 和 Zn 的相关 Miedema 模型参数如表 1 所示^[8].

表 1 Mg 和 Zn 的参数值

Element	$n_{ws}^{1/3}$	Φ^*	$V^{2/3}$	a
Mg	1.17	3.45	5.8	0.10
Zn	1.32	4.10	4.4	0.10

Mg-Zn 合金虽然是由非过渡族元素和过渡族元素组成的合金系, 但是根据 Miedema 的研究, 该合金系不必考虑电子杂化效应, 其 (R/p) 值不需要修正, 所以, 取 $R=0, p=10.6$. 将表 1 的各参数代入式(6), 计算得到的 Mg-Zn 合金生成焓 ΔH 的曲线如图 1 所示. 从图中可以看出, 在整个成分范围内生成焓均为负值, 这说明 Mg-Zn 合金组元之间相互结合的引力较大, 具有自发形成金属间化合物的倾向, 实验也证明在 Mg-Zn 合金中存在 $Mg_7Zn_3, MgZn, MgZn_2$ 等金属间化合物. 并且, 生成焓曲线具有轻微的不对称性, 最大值偏向原子半径和原子序数较小的 Mg 端, 这也符合 Miedema 生成焓模型的计算规律.

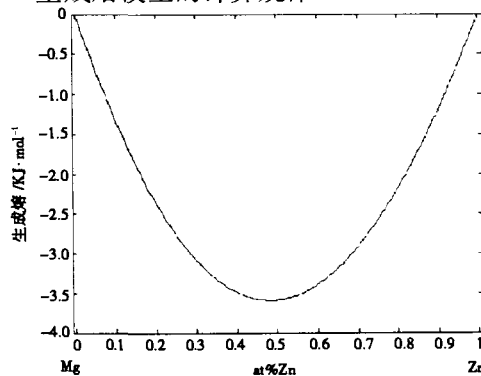


图 1 Mg-Zn 合金生成焓曲线

将各参数代入式(10),变形后结合式(13)可以计算得到 Zn 的活度. 计算得到的 a_m 在 $T=1\ 000\ \text{K}$ 时的曲线如图 2 所示. 图中所示的活度为一向下凹的曲线, 大大偏离了拉乌尔定律, 形成了很大的负偏差. 这与 Mg-Zn 二元相图^[11]所展示的信息是一致的. 由 Thermo-Calc 软件计算的 a_m 曲线和在 923 K 时的实验数据^[12]如图 2 所示. 可以比较计算预测得到的曲线比由 Thermo-Calc 软件计算预测的曲线的准确性稍差, 这可能是因为 Mg-Zn 合金的生成焓较小, 过剩焓 S_{Mg-Zn}^E 产生了较大的影响造成的, 但是计算预测得到的曲线的变化规律和实验值的变化是一致的, 完全遵循了拉乌尔和亨利定律. 所以, 以 Miedema 模型为基础计算得到的 Zn 的活度曲线是较为合理的.

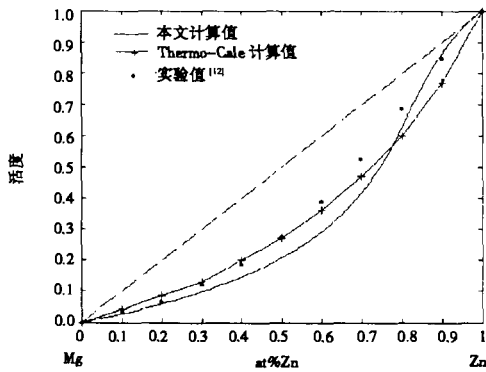


图 2 1 000 K 时 Mg-Zn 合金中 Zn 的活度曲线

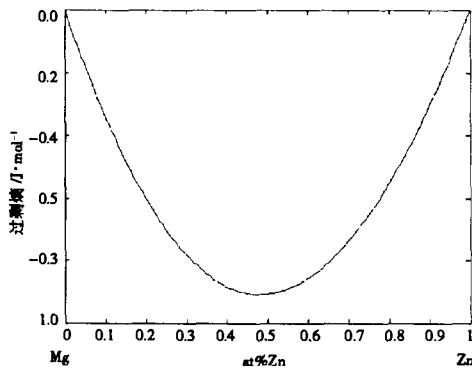


图 3 Mg-Zn 合金过剩焓曲线

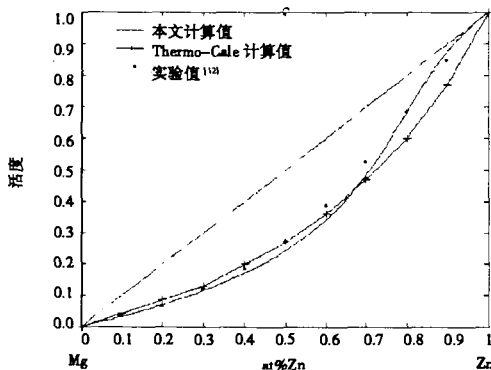


图 4 $S_{Mg-Zn}^E \neq 0$, 1 000 K 时 Mg-Zn 合金中 Zn 的活度曲线

现在对 $S_{AB}^E \neq 0$ 时的情况做一个讨论. Tanaka、Gokcen^[13] 等人在自由体积理论的基础上推导出的过剩焓 S_{AB}^E 与生成焓 ΔH_{AB}^{for} 之间的关系为:

$$S_{AB}^E = \frac{1}{10} \cdot \Delta H_{AB}^{for} \cdot \left(\frac{1}{T_A} + \frac{1}{T_B} \right). \quad (14)$$

其中, T_A 和 T_B 分别表示组元 A 和 B 的熔点. 对于 Mg-Zn 合金来说, $T_{Mg} = 922\ \text{K}$, $T_{Zn} = 693\ \text{K}$, 代入式(14), 可得 Mg-Zn 合金过剩焓 S_{Mg-Zn}^E 的曲线如图 3. 从图中可知, 过剩焓 S_{Mg-Zn}^E 值虽然始终较小, 但由于 Mg-Zn 合金的生成焓相对也较小, 在较高温度下 S_{Mg-Zn}^E 不能忽略, 将其视为零将会对计算产生较大的偏差. 在考虑 $S_{Mg-Zn}^E \neq 0$ 且 $T=1\ 000\ \text{K}$ 时, 由计算得到的 a_{Zn} 曲线, Thermo-Calc 软件计算预测的曲线和在 923 K 时的实验数据(如图 4). 从图 4 中可知, 此时计算预测的曲线与实验值吻合程度有了一定的改善, 并且完全体现了活度的变化趋势, 优于由 Thermo-Calc 软件预测的曲线.

3 结 论

文中以 Miedema 生成焓模型为基础, 计算了 Mg-Zn 合金的生成焓进而得到在 1 000 K 时 Mg-Zn 合金中 Zn 的活度曲线. 讨论计算了 $S^E \neq 0$ 时的情况, 表明 Mg-Zn 合金生成焓较小, S^E 的值对计算结果是有影响的, 必须加以考虑. $S^E \neq 0$ 在时的情况下, 计算的 Zn 的活度曲线与实验值吻合较好, 这说明 Miedema 生成焓模型对 Mg-Zn 合金是适用的.

参考文献:

- [1] 陈振华. 镁合金[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [2] 张静, 潘复生, 郭正晓, 等. 不含铝的镁合金系中合金相研究进展[J]. 金属热处理, 2003, 28(11): 6-11.
- [3] 郝士明. 镁的合金化与合金相图[J]. 材料与冶金学报, 2003, 1(3): 166-170.
- [4] 欧阳义芳, 张邦伟, 廖输帆, 等. 稀土镁合金的热力学性质研究[J]. 稀有金属材料与工程, 1995, 24(6): 32-36.
- [5] GONCALVES A P, ALMEIDA M. Extended Miedema Model: Predicting the Formation Enthalpies of Intermetallic Phases with More than two Elements[J]. PHYSICA B, 1996, 288: 289-294.
- [6] 张邦伟, 欧阳义芳, 廖输帆, 等. 镁基碱金属二元合金热力学性质的理论计算[J]. 湖南大学学报, 1995, 22(3): 36-40.
- [7] DINSDALE A T. SGTE Data for Pure Elements[J]. CALPHAD, 1991, 15: 317-425.
- [8] BOER F R DE, MIEDEMA A R, CHATEL P F DE, et al. Cohesion in metals: transition metal alloys[M]. Amsterdam: North-Holland, 1988.
- [9] 路贵民, 刘学山, 蒋冬梅, 等. Al-Mg 合金热力学性质的

- 计算[J]. 中国有色金属学报, 1999, 9(2): 381 - 384.
- [10] 丁学勇, 王文忠. 二元系熔体中组元活度的计算式[J]. 金属学报, 1994, 30(10): 444 - 447.
- [11] AVEDESIAN MICHAEL M, BAKER H. ASM Specialty Handbook-Magnesium and Magnesium Alloys [M]. Ohio: The Material Information Society, 1999.
- [12] HULTGREN R, DESAI P D, HAWKINS D T, et al. Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys [M]. Ohio: ASM, Metal Park, 1973.
- [13] TANAKA T, GOKCEN N A, MORITA Z, et al. Relationship between enthalpy of mixing and excess entropy in liquid binary alloys [J]. Z. Metallkunde, 1990, 81(1): 49 - 54.
- [12] HULTGREN R, DESAI P D, HAWKINS D T, et al. Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys [M]. Ohio: ASM, Metal Park, 1973.

Calculation of the Thermodynamic Properties of Mg-Zn Alloy

ZHOU Hong-yi, LIU Tian-mo, WANG Jin-xing

(College of Material Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

Abstract: Getting activity of component is an important aspect of researching the thermodynamic characters of alloy. Under each model of predicting the thermodynamics characters of alloy, Miedema model has been developing as comparatively a good and accurate model in recent years. In this work, the formation enthalpy of Mg-Zn alloy has been calculated, according to the Miedema model. Further, the activity curve of Zn in Mg-Zn alloy at 1 000 K is calculated. The calculating result is that, as the formation enthalpy of Mg-Zn alloy is small, and in the procedure of calculating activity, excess entropy attributes a lot to the result, after considering excess entropy, calculating results and experimental values match each other very well.

Key words: Mg-Zn alloy; activity; thermodynamics

(编辑 陈移峰)

(上接第 67 页)

- [6] 彭家惠, 彭志辉, 瞿金东, 等. 缓凝剂对建筑石膏结构与强度的负面影响[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2004, 36(9): 1 177 - 1 181.
- [7] 叶蓓红, 王瑞麟. 抹灰石膏用复合缓凝剂[J]. 新型建筑材料, 1999, (6): 20 - 22.
- [8] ODLER I, RÖBLER M. Relationships Between Pore Structure and Strength of Set Gypsum Pastes, Part II: Influence of Chemical Admixtures [J]. Zement-Kalk-Gips, 1989, (10): 266 - 268.

Influence of Macromolecule-type Retarders on the Hydration and Microstructure of Hardened Paste

PENG Jia-hui, XIE Hou-li, CHEN Ming-feng, ZHANG Jian-xin, QU Jin-dong

(College of Material Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

Abstract: Influence of one macromolecule-type retarder bone glue on the setting time, strength, ion concentration in liquid phase and supersaturation degree, crystal morphology of dehydrate and microstructure of hardened paste of building gypsum is investigated. Furthermore, internal cause of strength loss of building gypsum with addition of retarder is analyzed. The results indicate that bone glue could retard the hydration of building gypsum markedly, but its negative influence on the strength of building gypsum is far lower than that of low molecule-type retarders. Bone glue has a minor effect on crystal morphology of dehydrate and porosity of hardened paste, but it causes the large crystal size and coarsening of pore size distribution of hardened gypsum paste, which is the very intrinsic reason of strength loss of building gypsum.

Key words: gypsum; retarder; crystal morphology; pore structure

(编辑 李胜春)