

Al-Mg 合金热力学性质的计算

路贵民 刘学山 蒋冬梅 邱竹贤

(东北大学材料与冶金学院, 沈阳 110006)

摘要 以 Miedema 二元合金生成热模型为基础, 结合一些基本热力学关系式, 利用元素的基本性质计算了 1073 K 下 Al-Mg 合金中组元 Mg 的活度及合金的部分热力学函数 (H , G^E , S^E)。结果表明, 在 1073 K 下, 溶液中 Mg 的行为相对拉乌尔定律存在较大的负偏差; 混合焓、过剩自由能与过剩熵在整个浓度范围内均为负值; 混合焓最小值为 -11.4 kJ/mol, 过剩自由能最小值为 -8.77 kJ/mol, 过剩熵的绝对值较小, 接近零。计算结果与实验数据吻合较好。

关键词 Al-Mg 合金 活度 热力学函数

中图法分类号 O635.164

Al-Mg 系合金以其优越的性能成为世人瞩目的结构材料, 该合金的热力学函数的研究也引起学术界的重视, 已有多项研究成果^[1-7]。但由于高温实验的复杂性, 导致研究结果的重现性较差。尤其是不同作者的结果存在较大差异, 甚至在正负号上完全相反^[7]。利用数学模型计算合金的热力学函数, 对实验结果进行预测或验证, 已成为一种重要的研究手段, 它具有重要的理论意义和实用价值。

Miedema 给出了通过组元的基本性质 (元素的摩尔体积 V , 电负性, 电子密度 n_{ws}) 可以计算二元合金生成热的数学模型^[8], 并与实验值对比, 其正负号一致率达 95% 以上^[9, 10]。

本文以 Miedema 二元合金生成热模型为基础, 利用热力学原理及元素的基本性质, 计算 Al-Mg 合金中 Mg 的活度与活度系数, 并同实验数据进行比较, 同时计算合金的其它热力学函数。

1 模型的建立

1.1 Miedema 生成热模型

Miedema 生成热计算是近年来合金化理论的一项重要成果, 利用组元的基本性质就可以计算除 O, S, Se, Te 外的任何二元合金的生成热。计算值与实验值偏差一般不超过 8 kJ/mol^[11]。已成功地预测了 500 种二元合金的生成热符号。

Miedema 模型表述如下^[8]:

$$_{ij} = F(x_i, V) g(x_i, n_{ws}) p[(q/p) \times (n_{ws}^{1/3})^2 - p(\quad)^2 - (r/p)] \quad (1)$$

其中

$$F(x_i, V) = x_i^s \cdot x_j^s \quad (2)$$

$$x_i^s = x_i V_{ia}^{2/3} / (x_i V_{ia}^{2/3} + x_j V_{ja}^{2/3}) \quad (3)$$

$$x_j^s = x_j V_{ja}^{2/3} / (x_i V_{ia}^{2/3} + x_j V_{ja}^{2/3}) \quad (4)$$

$$V_{ia}^{2/3} = V_i^{2/3} / [1 + \mu_i x_j (i - j)] \quad (5)$$

$$V_{ja}^{2/3} = V_j^{2/3} / [1 + \mu_j x_i (j - i)] \quad (6)$$

$$g(x_i, n_{ws}) = \frac{2 x_i V_{ia}^{2/3} + 2 x_j V_{ja}^{2/3}}{(n_{ws}^{1/3})_i^{-1} + (n_{ws}^{1/3})_j^{-1}} \quad (7)$$

将式(2) ~ (7)代入式(1)得:

$$H_{ij} = f_{ij} \frac{x_i [1 + \mu_i x_j (i - j)] \times}{x_i V_{ia}^{2/3} [1 + \mu_i x_j (i - j)] +}$$

$$\frac{x_j [1 + \mu_j x_i (j - i)]}{x_j V_j^{2/3} [1 + \mu_j x_i (j - i)]} \quad (8)$$

$$f_{ij} = \frac{2 p V_i^{2/3} V_j^{2/3} [q (n_{ws}^{1/3})^2 / p - (n_{ws}^{1/3})^{-1} + \frac{(r/p)^2 - (r/p)}{(n_{ws}^{1/3})^{-1}}]}{\quad} \quad (9)$$

在式 (8) 与 (9) 中, x_i, x_j 分别是组元 i 和 j 的摩尔分数; V_i, V_j 是组元 i, j 的摩尔体积; n_{ws} 是组元 i, j 的电子密度; μ 是组元 i, j 的电负性差; p, q, r, μ 均为经验常数, 其中, $q/p = 9.4$, 对于液态合金 $\mu = 0.73$, 对于固态合金 $\mu = 1$ 。利用式 (8) 即可计算二元固态或液态合金的生成热。

1.2 活度及活度系数的计算

由组元 i 和 j 组成的二元系中, i 组元的偏摩尔过剩自由能 \bar{G}_i^E 和其活度系数的关系为

$$\bar{G}_i^E = RT \ln \gamma_i$$

i 的偏摩尔过剩自由能 \bar{G}_i^E 和二元系 $i-j$ 摩尔过剩自由能 G_{ij}^E 的关系为

$$\bar{G}_i^E = G_{ij}^E + (1 - x) \frac{\partial G_{ij}^E}{\partial x_i} \quad (10)$$

过剩自由能 G_{ij}^E 和过剩熵 S_{ij}^E 及焓变 H_{ij} 的关系为

$$G_{ij}^E = H_{ij} - TS_{ij}^E \quad (11)$$

而过剩熵与焓变之间的关系为^[11]

$$S_{ij}^E = 0.1 H_{ij} \left[(1/T_{mi}) + (1/T_{mj}) \right] \quad (12)$$

其中, T_{mi}, T_{mj} 分别为 i 和 j 的熔点, 令

$$C_{ij} = 1 - 0.1 T \left[(1/T_{mi}) + (1/T_{mj}) \right] \quad (13)$$

则

$$G_{ij}^E = C_{ij} \times H_{ij} \quad (14)$$

联立 (8) ~ (14) 式就可得到组元 i 的活度系数随成分 x_i 的变化关系:

$$\ln \gamma_i = \frac{C_{ij} H_{ij}}{RT} \times \left[1 + \frac{V_i N_i (N_j - 1) (1 - x_i)^2}{(V_i N_i + V_j N_j) N_i x_i} + \frac{V_j N_j}{(V_i N_i + V_j N_j) x_i} \right] \quad (15)$$

式中

$$N_i = x_i [1 + \mu_i (1 - x_i) (i - j)]$$

$$N_j = (1 - x_i) [1 + \mu_j x_i (j - i)]$$

由式 (8), (11), (12), (15) 即可计算合金中组元的活度及部分热力学函数。

2 计算结果

Al 及 Mg 的参数值如表 1。

表 1 Al 及 Mg 的参数值

Table 1 Parameters of Mg and Al

Element	n	V	$V^{2/3}/\text{cm}^2$	T_m/K	μ
Al	1.39	4.2	4.6	933	0.07
Mg	1.17	3.45	5.8	922	0.10

对于 Al-Mg 合金, $p = 10.6$, $r = 0^{[8]}$ 。

Al-Mg 合金中 Mg 活度的计算结果及实验测定值^[7]如图 1 所示。计算结果表明, 在整个浓度范围内, 镁的活度相对拉乌尔定律存在负偏差。计算结果在误差允许范围内与实验结果吻合较好, 较为准确地反映了 Mg 活度的变化规律。

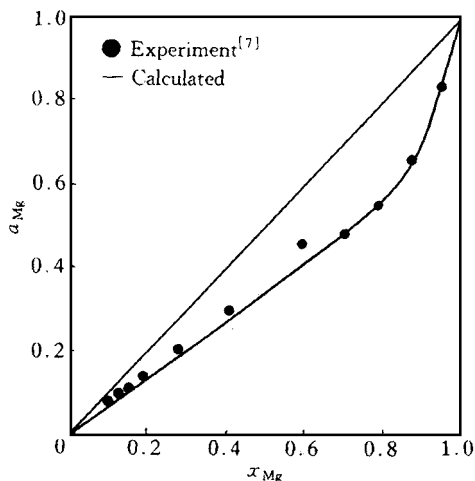


图 1 1073 K 时 Al-Mg 合金中 Mg 的活度曲线

Fig. 1 Activities of Mg vs x_{Mg} in Al-Mg alloys at 1073 K

合金的混合焓、过剩自由能及过剩熵的计算结果如图 2~4。

混合焓在整个浓度范围内均为负值,其最小值为 -11.4 kJ/mol 。过剩自由能在整个浓度范围内均小于零,其最小值为 -8.77 kJ/mol ,此值与文献 [3] 值相近。

合金的过剩熵的最小值为 -2.46 J/mol ,此值与文献 [12] 中的数据相近。由图 4 可以

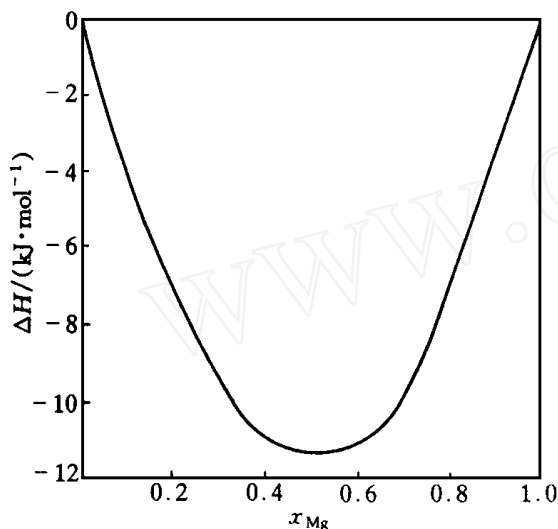


图 2 1073 K 时 Al-Mg 合金混合焓曲线

Fig. 2 Variation of mixing enthalpy vs x_{Mg} in Al-Mg alloys at 1073 K

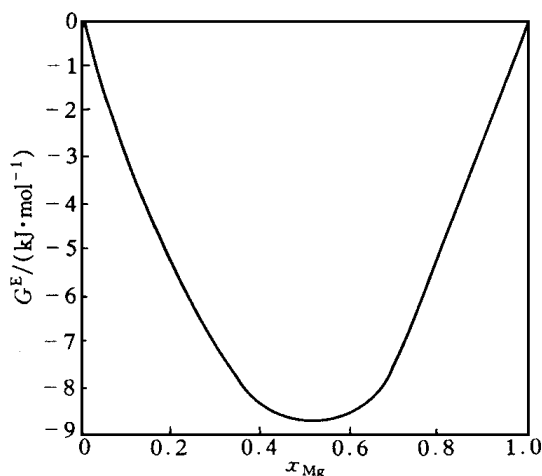


图 3 1073 K 时 Al-Mg 合金过剩自由能曲线

Fig. 3 Variation of excess free energy vs x_{Mg} in Al-Mg alloys at 1073 K

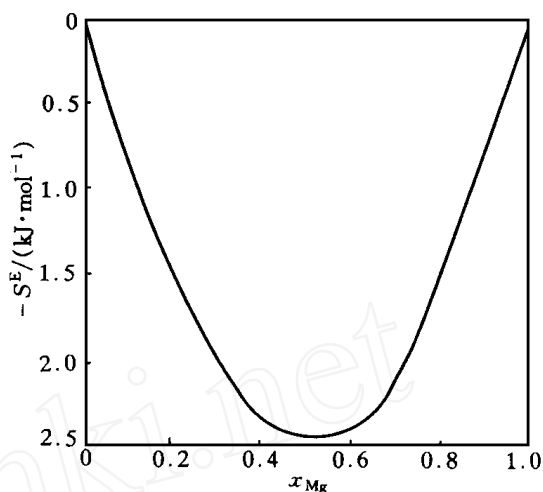


图 4 1073 K 时 Al-Mg 合金过剩熵曲线

Fig. 4 Variation of excess entropy vs x_{Mg} in Al-Mg alloys at 1073 K

看出,在整个浓度范围内,过剩熵的绝对值均较小,接近于 0。文献 [9] 也指出,在假设 $s^E = 0$ 时与 $S^E = 0$ 时,对计算结果影响不大,因此,在实际应用中,可以近似认为 $S^E = 0$ 。

3 结论

在 Miedema 生成热模型的基础上,利用元素的基本性质及热力学原理计算了 Al-Mg 合金中 Mg 的活度及合金的部分热力学函数,计算结果与实验结果吻合较好。

REFERENCES

- 1 Schneider A and Stoll E K. Z Electroch, 1941, 47 (7): 519.
- 2 , , 1962, 28 (4): 462.
- 3 , , 1969, 42 (11): 2498.
- 4 , , 1971, 5: 91.
- 5 Belton G R and Rao Y K. Trans TMS-AIME, 1969, 245 (10): 2189.

- 6 Tiwari B. Metal Trans, 1987, 18 (A): 1645.
- 7 Lu Guimin and Qiu Zhuxian. Trans Nonferrous Met Soc China, 1998, 8 (1): 109.
- 8 Miedema A R, De Chatel P F and De Boen F R. Physica, 1980, 100B: 1.
- 9 Ding Xueyong (丁学勇) and Wang Wenzhong (王文忠). Acta Metallurgica Sinica (金属学报), 1994, 30 (10) B: 444.
- 10 Phillips J C. In: Benne L H ed. Theory of Alloy Phase Formation. Metall Soc AIME, 1980: 330.
- 11 Tanaka T, Gokcen N A and Morita Z Z. Metal-Ikunde, 1990, 81: 49.
- 12 Kaufman L. Calphad, 1997, 1: 300.

CALCULATION OF THERMODYNAMIC PROPERTIES OF LIQUID Al-Mg ALLOYS

Lu Guimin, Liu Xueshan, Jiang Dongmei and Qiu Zhuxian

School of Materials Science and Metallurgy,

Northeastern University, Shenyang 110006, P. R. China

ABSTRACT Based on the Miedema's model for calculating the formation heat of binary system, the activity of Mg in Al-Mg alloys and some of the thermodynamic functions (H , G^E , S^E) at 1 073 K of the alloy were calculated by taking use of the basic properties of the elements (electronic negativity, electronic density n_{ws} , mol volume V). The results indicated that the Mg concentration shows a negative deviation from Rault's Law; mixing enthalpy, excess free energy and excess entropy are all negative in the whole range of concentration; the minimum value of mixed enthalpy is $-11.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, the minimum excess free energy is $-8.77 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, the absolute value of excess entropy approaches zero. The calculated results showed this method is feasible and accord with the experimental data perfectly.

Key words Al-Mg alloy activity thermodynamic function

(编辑 袁赛前)