

Al-Mg 合金热力学性质的计算^①

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 (ΔH , 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 φ , 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]:

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

其中

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

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

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

$$V_{ia}^{2/3} = V_i^{2/3} / [1 + \mu_j x_j (\varphi_i - \varphi_j)] \quad (5)$$

$$V_{ja}^{2/3} = V_j^{2/3} / [1 + \mu_i x_i (\varphi_j - \varphi_i)] \quad (6)$$

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

将式(2) ~ (7) 代入式(1) 得:

$$\Delta H_{ij} = f_{ij} \frac{x_i [1 + \mu_j x_j (\varphi_i - \varphi_j)] \times}{x_i V_{ia}^{2/3} [1 + \mu_j x_j (\varphi_i - \varphi_j)] +} \rightarrow$$

① 辽宁省科技基金资助项目 (951018)

收稿日期: 1997-12-09; 修回日期: 1998-04-01

路贵民, 男, 32 岁, 博士, 讲师

$$\leftarrow \frac{x_j [1 + \mu x_i (\varphi_j - \varphi_i)]}{x_j V_j^{2/3} [1 + \mu x_i (\varphi_j - \varphi_i)]} \quad (8)$$

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

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; $\Delta \varphi$ 是组元 i, j 的电负性差; p, q, r, μ, α 均为经验常数, 其中, $q/p = 9.4$, 对于液态合金 $\alpha = 0.73$, 对于固态合金 $\alpha = 1$ 。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 ΔH_{ij} 的关系为

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

而过剩熵与焓变之间的关系为^[11]

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

其中, T_{mi}, T_{mj} 分别为 i 和 j 的熔点, 令

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

则

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

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:

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

式中

$$N_i = x_i [1 + \mu (1 - x_i) (\varphi_i - \varphi_j)]$$

$$N_j = (1 - x_i) [1 + \mu x_i (\varphi_j - \varphi_i)]$$

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	φ/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。

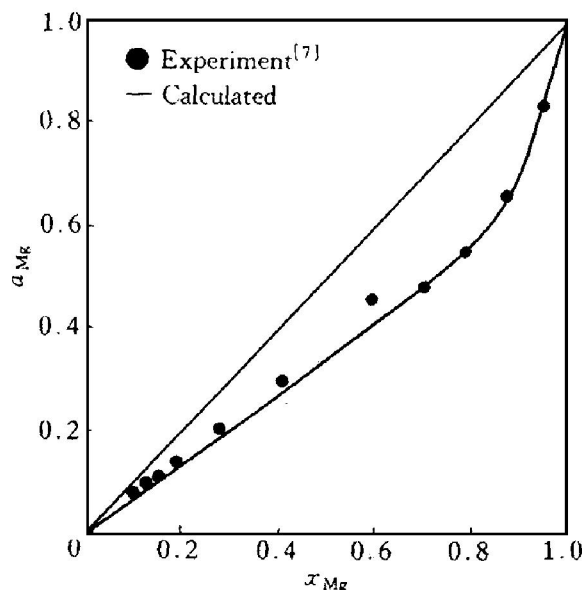


图1 1073 K时Al-Mg合金中Mg的活度曲线

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

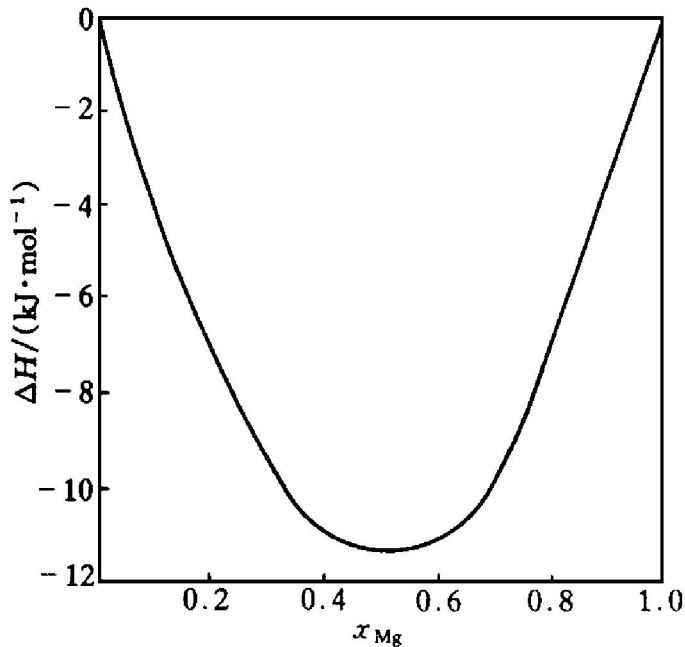


图 2 1073 K 时 Al-Mg 合金混合焓曲线

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

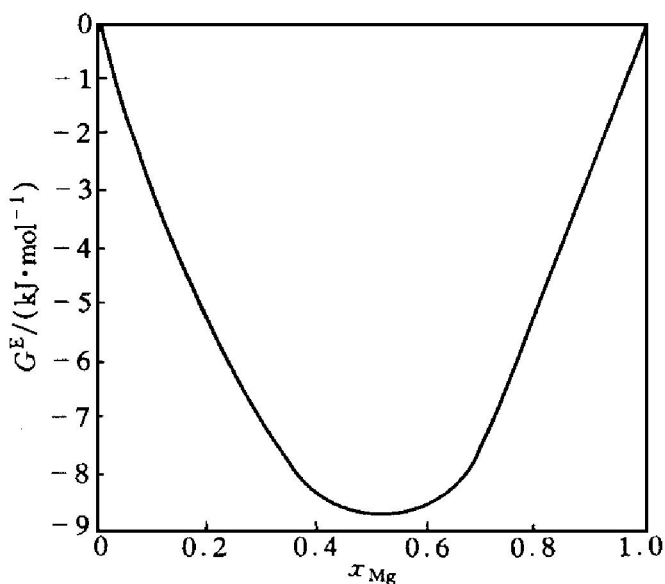


图 3 1073 K 时 Al-Mg 合金过剩自由能曲线

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

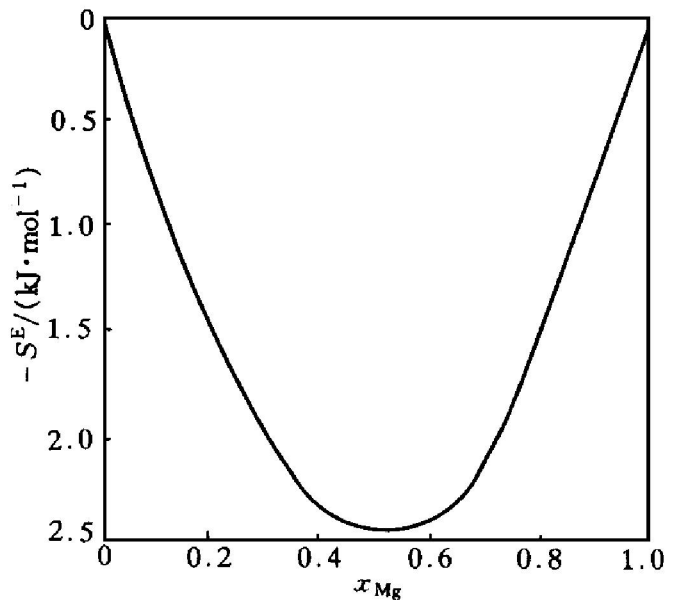


图 4 1073 K 时 Al-Mg 合金过剩熵曲线

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 $S^E \neq 0$ 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 Еременко В Н, Лукаценко Г М. Укр Хим Ж, 1962, 28 (4): 462.
- 3 Цып лакова М М, Стре лец Х Л. Ж Прикл Хим, 1969, 42 (11): 2498.
- 4 Лукоценко Э Е, Погодаев А М. Изв Ак Наук СССР, Мет, 1971, 5: 91.
- 5 Belton G R and Rao Y K. Trans TMS-AIME, 1969, 245 (10): 2189.

- 6 Tlwari 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. Metallkunde, 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 (ΔH , G^E , S^E) at 1073 K of the alloy were calculated by taking use of the basic properties of the elements (electronic negativity φ , electronic density n_{ws} , mol volume V). The results indicated that the Mg concentration shows a negative deviation from Raoult'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)