

Mg-6Zn-1Mn 镁合金中 MgZn 相析出的热力学计算

石国梁, 张丁非, 戴庆伟, 刘渝萍

(重庆大学, 重庆 400045)

摘要: 以 Miedema 生成热模型和 Toop 模型为基础, 参考三元合金溶体中金属间化合物析出行为的热力学模型, 计算 Mg-6Zn-1Mn (质量分数, 下同) 三元合金体系中 Mg 和 Zn 的活度, 进而求出重要强化相 MgZn 析出反应的 Gibbs 自由能变化与温度的关系, 并得出其析出温度为 580 K。MgZn 析出温度的计算结果与该合金所取均匀化处理温度相符, 并得到了热分析实验的进一步验证。

关键词: ZM61 镁合金; Miedema 生成热模型; Toop 模型; MgZn 化合物

中图分类号: TG146.2⁺2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)11-1940-05

Mg-Zn-Mn 系 ZM61(Mg-6Zn-1Mn)是一种以高锌成分为基础、以高强度为设计目标的新型可时效强化变形镁合金, 该合金经过挤压+固溶+双级时效后的抗拉强度(σ_b)可达 360 MPa 左右, 时效强化相为弥散分布的杆状 MgZn 金属间化合物^[1,2]。MgZn 相的溶解与析出是控制含锌镁合金组织和性能的关键因素, 发展 MgZn 相的析出与溶解热力学和动力学模型是该类合金生产、应用及理论研究的基础, 具有重要的理论意义与工程价值。

Miedema 模型^[3]自 20 世纪 70 年代提出以来, 到目前为止已经发展得较为成熟。Miedema 合金生成焓模型是一个宏观的半经验模型^[4]。Miedema 等人^[5]运用他们自己所发展的合金理论计算了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统的形成能, 计算的结果同实验值符合得很好, 取得了巨大的成功^[6]。近年来, Miedema 的生成热计算模型^[3]研究是合金化理论的重要方向之一。该模型利用组元的基本性质(如元素的摩尔体积 V 、电负性 Φ 、电子密度 n_{WS} 等)可以计算除氧族元素以外的绝大多数二元合金的生成热, 其计算值与实验值偏差一般不超过 8 kJ/mol^[7,8]。Williams 等人^[9]从微观理论出发对该理论的物理机理进行了研究。Miedema 理论的基本假设为: 对于有序化合物 AB , 合金可以看作是组元 A 和 B 的原胞组成, 而合金化效应则来源于 2 种原胞边界上的作用, 即一方面由于金属的化学势不同而引起电荷迁移, 从而引起能量的改变, 使体系的

能量降低; 另一方面, 两种原胞边界上的电荷密度不同, 必然产生电荷输送, 直至两者的电荷密度相等, 因而必须对电子做功, 合金形成焓是上述两部分能量变化之和^[6]。欧阳义芳^[6]、Goncalves^[10]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^[4]。基于 Miedema 二元合金生成热模型, 结合自由体积理论, 充分考虑超额熵, 针对实际固态二元合金熔体, 陈星秋等人提出全浓度范围内的超额热力学函数的计算方法, 分别推导出对有序、无序固态二元合金的全摩尔超额函数、偏摩尔超额函数、组元活度计算式, 计算结果与实验值吻合良好^[11]。Miedema 模型只用于计算二元合金的生成热, 在相图计算上, 由二元热力学性质预报三元系热力学性质时, 广泛应用 Toop 方程^[12-14]。

以上述 2 个模型为基础, 参考吴玉峰等人在研究 Mg-Al-M 合金中 Al-M($M=$ Sr, Nd)析出行为的热力学分析时所采用的三元合金溶体中金属间化合物析出行为的热力学模型^[15], 推导出 Mg-6Zn-1Mn 三元合金体系中 Mg 和 Zn 的活度和时效强化相 MgZn 析出反应的温度, 并进行了相应的差热分析实验验证。

1 模型的建立

1.1 二元合金各组元活度的计算

根据 Miedema 模型^[3], 二元合金的生成热 ΔH_{AB} 可由下式进行计算:

收稿日期: 2008-10-25

基金项目: “973”项目(2007CB613700); 国家“十一五”科技支撑计划(2006BAE04B03, 2007BAQ00134-04); 国家杰出青年科学基金(50725413)

作者简介: 石国梁, 男, 1984 年生, 博士生, 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400045, 电话: 023-65112491, E-mail:sglholo@yahoo.com.cn

$$\Delta H_{AB} = f_{AB} \left(\frac{x_A X \cdot x_B Y}{x_A V_A^{2/3} + x_B V_B^{2/3} Y} \right)$$

$$f_{AB} = 2p V_A^{2/3} V_B^{2/3} [(q/p)(n_B^{1/3} - n_A^{1/3})^2 - (\varphi_A - \varphi_B)^2 - a(r/p)] / (n_A^{-1/3} + n_B^{-1/3}) \quad (1)$$

式中: $X = [1 + u_A x_B (\varphi_A - \varphi_B)]$; $Y = [1 + u_B x_A (\varphi_B - \varphi_A)]$; x_A 和 x_B , V_A 和 V_B , φ_A 和 φ_B , n_A 和 n_B 分别为组元 A 和 B 的摩尔分数、摩尔体积、电负性和电子密度; a , u_A , u_B , p , q , r 均为经验参数, 其中, $q/p=9.4$; 对于液态金属 $a=0.73$, 对于固态合金 $a=1$; 对二价金属, $u=0.10$, 对于三价金属元素和 Cu、Ag、Au, $u=0.07$, 对于其他金属元素 $u=0.04$; 对于 p 的取值, 如果 2 种元素分别属于过渡元素和非过渡元素时, $p=12.3$, 如果都为过渡元素, 则 $p=14.1$, 都为非过渡元素时, $p=10.6$; 当合金元素都属过渡族或非过渡族时, $r/p=0$, 当分别属于过渡族和非过渡族时, r/p 的值与元素在周期表中的位置有关, 具体而言, Mg-Zn 系为 0.56, Mg-Mn 系为 0.4, Zn-Mn 系为 1.4^[13,16]。表 1 给出了 Mg、Zn 和 Mn 的相关计算参数。

二元合金的过剩 Gibbs 自由能 ΔG_{AB}^E , 过剩熵 ΔS_{AB}^E 与生成热 ΔH_{AB} 之间有如下关系:

$$\Delta G_{AB}^E = \Delta H_{AB} - T \Delta S_{AB}^E \quad (2)$$

式中, T 为体系的绝对温度。

由于 $|\Delta S_{AB}^E| \ll |\Delta H_{AB}|$, 这里假定 ΔS_{AB}^E 为 0, 则 ΔG_{AB}^E

与 ΔH_{AB} 相等, 故:

$$\Delta G_{AB}^E = f_{AB} \left(\frac{x_A X \cdot x_B Y}{x_A V_A^{2/3} + x_B V_B^{2/3} Y} \right) \quad (3)$$

组元 A 和 B 的活度系数 γ_A 和 γ_B 可由下面 2 式求得:

$$RT \ln \gamma_A = \Delta G_{AB}^E + (1 - x_A) \frac{\partial \Delta G_{AB}^E}{\partial x_A} \quad (4)$$

$$RT \ln \gamma_B = (\Delta G_{AB}^E - x_A RT \ln \gamma_A) / x_B \quad (5)$$

式中 R 为摩尔气体常数。

组元 A 和 B 的活度 a_i 为

$$a_i = r_i x_i \quad (6)$$

1.2 三元合金各组元活度的计算

采用 Toop 模型^[12-14]计算 A-B-C 三元系的过剩 Gibbs 自由能, 首先要选取非对称组元, 非对称组元

可按式^[17,18]确定:

$$\left. \begin{aligned} \eta_A &= \int_0^1 (\Delta G_{AB}^E - \Delta G_{AC}^E)^2 dx_A \\ \eta_B &= \int_0^1 (\Delta G_{BA}^E - \Delta G_{BC}^E)^2 dx_B \\ \eta_C &= \int_0^1 (\Delta G_{CA}^E - \Delta G_{CB}^E)^2 dx_C \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

式中, η_A , η_B 和 η_C 均为偏差函数, 若 η_A 最小, 表示组元 B 和 C 性质相似, 可取 A 为非对称组元^[19]。

Toop 模型指出, 当组元 A 为非对称组元, 组元 B 和 C 为对称组元时, A-B-C 三元系的过剩 Gibbs 自由能为

$$\Delta G^E = \frac{x_B}{1-x_A} \Delta G_{AB}^E(x_A, 1-x_A) + \frac{x_C}{1-x_A} \Delta G_{AC}^E(x_A, 1-x_A) + (x_B + x_C)^2 \Delta G_{BC}^E \left(\frac{x_B}{x_B + x_C}, \frac{x_C}{x_B + x_C} \right) \quad (8)$$

式(7)和式(8)中 x_A , x_B 和 x_C 分别为各组元摩尔分数,

ΔG_{AB}^E , ΔG_{AC}^E 和 ΔG_{BC}^E 可由式(3)求得。

合金熔体中任一组元 $i(i=A, B, C)$ 的活度系数 γ_i 可由下式求得

$$RT \ln \gamma_i = \Delta G^E + \frac{\partial \Delta G^E}{\partial x_i} - (x_A \frac{\partial \Delta G^E}{\partial x_A} + x_B \frac{\partial \Delta G^E}{\partial x_B} + x_C \frac{\partial \Delta G^E}{\partial x_C}) (i = A, B, C) \quad (9)$$

根据式(9)求得 γ_i , 然后可求出各组元的活度 a_i :

$$a_i = r_i x_i (i = A, B, C) \quad (10)$$

1.3 三元合金中金属间化合物 $A_m B_n$ 析出反应的 Gibbs 自由能变化

首先要求出 $m[A] + n[B] = A_m B_n(S)$ 反应的标准 Gibbs 自由能变化。

图 1 为存在金属间化合物 MgZn 的 Mg-Zn 二元相图中富镁区的局部示意图。由图可见, 当温度下降到 T_i 时, MgZn 化合物开始从成分为 C_i 的固溶体中析出, 即反应 $[Mg] + [Zn] = MgZn$ 开始发生。反应 $m[A] + n[B] = A_m B_n(S)$ 的 Gibbs 自由能变化 $\Delta G_{T_i}^0$ 可表示为

$$\Delta G_{T_i}^0 = \Delta G_{T_i}^0 + RT_i \ln \frac{a_{A_m B_n}}{a_A^m a_B^n} = 0 \quad (11)$$

式中, $\Delta G_{T_i}^0$ 表示 T_i 时, 反应 $m[A] + n[B] = A_m B_n(S)$ 的标准 Gibbs 自由能, 若 $A_m B_n$ 取其固态为标准态, 则 $a_{A_m B_n} = 1$, 可得 T_i 温度下该反应的标准 Gibbs 自由能变化为

$$\Delta G_{T_i}^0 = RT_i \ln a_A^m a_B^n \quad (12)$$

式中, α_A 和 α_B 可由式(6)求得。

通过式(12)计算不同 $C_i(T_i)$ 下的 $\Delta G_{T_i}^0$, 通过

表 1 Mg、Zn 和 Mn 的相关参数

Table 1 The calculation parameters of Mg, Zn, Mn^[4,13]

Element	$n^{1/3}$	φ	$V^{2/3}$	u
Mg	1.17	3.45	5.8	0.10
Zn	1.32	4.10	4.4	0.10
Mn	1.61	4.45	3.8	0.10

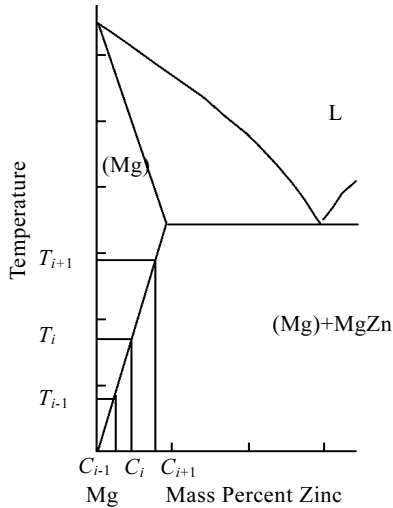


图 1 Mg-Zn 二元相图 (局部示意图)
Fig.1 The Magnesium-Zinc phase diagram

Matlab 软件对 $\Delta G_{T_i}^0$ 与 T_i 进行线性拟合, 可得到反应 $m[A]+n[B]=A_mB_n(S)$ 的 $\Delta G_{T_i}^0$ 与 T 的关系式:

$$\Delta G_T^0 = kT + c \tag{13}$$

式中, k 和 c 为拟合常数, 由 Matlab 软件给出。

在三元合金中, 一定温度下 $m[A]+n[B]=A_mB_n(S)$ 反应能否发生, 可通过计算该温度下其反应的 Gibbs 自由能变化来判断, 即:

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT_i \ln \frac{a_{A_mB_n}}{a_A^m a_B^n} \tag{14}$$

式中, A_mB_n 取其固态为标准态, 则 $a_{A_mB_n} = 1$, 其中 a_A 和 a_B 由式(10)求得。将式(13)代入式(14), 可得三元合金熔体中金属间化合物 A_mB_n 析出反应的 Gibbs 自由能变化:

$$\Delta G_T = (k - R \ln a_A^m a_B^n)T + c \tag{15}$$

式(15)即为预测三元合金熔体中金属间化合物 A_mB_n 析出反应的热力学模型的表达式。若 T 温度下, $\Delta G_T < 0$, 即表示 $m[A]+n[B]=A_mB_n(S)$ 析出反应可能发生。

2 模型应用

2.1 MgZn 析出反应的标准 Gibbs 自由能变化

从 Mg-Zn 二元相图上选取 350~600 K 中 4 个温度点以及对应的成分(见图 1 的局部示意图), 根据式(1)~(6), 可以计算出不同的温度-成分点处二元合金体系中 Mg 和 Zn 的活度, 进而利用式(12)可以求得析出反应 $[Mg]+[Zn]=MgZn$ 的标准 Gibbs 自由能变化, 计算结果见表 2。

表 2 Mg-Zn 二元系中不同成分-温度点处 Mg、Zn 的活度和 MgZn₂ 析出反应的标准 Gibbs 自由能变化

Table 2 Activities of Mg and Zn (γ_{Mg} , γ_{Zn}) and standard Gibbs free energy changes (ΔG^0) during precipitation reaction of MgZn phase in the Mg-Zn binary system

T/K	x_{Zn}	$RT \ln \gamma_{Mg}$	$RT \ln \gamma_{Zn}$	$\Delta G^0/J \cdot mol^{-1}$
373	0.01	-0.004 8	-54.170 6	-14 367
483	0.015	-0.010 8	-53.696 4	-16 980
543	0.02	-0.019 3	-53.219 3	-17 806
593	0.025	-0.030 1	-52.750 2	-18 366

通过 Matlab 软件对 ΔG^0 和 T 进行线性拟合, 得到 MgZn 析出反应的 ΔG^0 和 T 的关系式:

$$\Delta G_T^0 = -18.4T - 7707.2 \text{ (J/mol)} \tag{16}$$

图 2 给出了析出反应的 ΔG^0 和 T 的关系。

2.2 Mg-Zn-Mn 三元系中金属间化合物 MgZn 析出反应的 Gibbs 自由能变化

经计算, $\eta_{Mg}=279.3137$, $\eta_{Zn}=0.3397$, $\eta_{Mn}=291.3350$, 其中 η_{Zn} 值最小, 因此取 Zn 为非对称组元, 取 Mg 和 Mn 为对称组元。

对于 Mg-6Zn-1Mn 三元合金系, 3 种组元的摩尔分数分别是: $x_{Mg}=97.24\%$, $x_{Zn}=2.31\%$, $x_{Mn}=0.45\%$ 。根据式(8)~(10), 可以求得三元系中 Mg 和 Zn 的活度, 计算结果为

$$RT \ln \gamma_{Mg} = -0.0214$$

$$\text{则: } a_{Mg} = 0.9724 \exp\left(\frac{-0.0214}{RT}\right)$$

$$RT \ln \gamma_{Zn} = -53.0911$$

$$\text{则: } a_{Zn} = 0.0231 \exp\left(\frac{-53.0911}{RT}\right)$$

将 a_{Mg} 和 a_{Zn} 代入式(15), 可得 Mg-Zn-Mn 三元系中金属间化合物 MgZn 析出反应的 Gibbs 自由能变化:

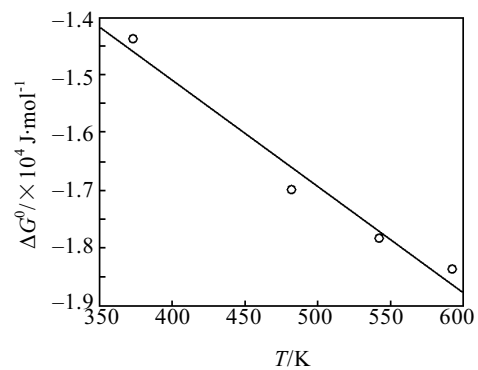


图 2 Mg-Zn 系中 MgZn 析出反应的 ΔG^0 和 T 的关系
Fig.2 Relationship between ΔG^0 and T of the precipitation reaction of MgZn phase in binary Mg-Zn system

$$\Delta G = 13.1611T - 7654.0875 \text{ (J/mol)}$$

图 3 显示了 Mg-6Zn-1Mn 合金中 MgZn 析出反应的 ΔG 与 T 的关系。由图可见, 该成分合金中, 当温度降至 580 K 时, MgZn 化合物开始析出, 同理, 当温度升到 580 K 时, MgZn 化合物开始溶入 Mg 基体。

该合金铸态组织的均匀化温度应该是高于 MgZn 相溶解温度 20~30 °C, 根据该计算结果就是 600~610 K, 即 327~330 °C, 这个温度与 ZM61 合金经过研究确认的最佳均匀化温度 603 K (330 °C) 一致。

图 4 为 Mg-5.77Zn-1.25Mn 合金降温过程的 DSC 曲线。其降温速率为 5.0 K/min, 实验在普通空气环境下进行。从图中可以看出, DSC 降温曲线包含 2 个放热峰, 对应的温度值分别为 619.7 和 326.4 °C。619.7 °C 的放热峰表征熔融合金的结晶过程, 而 326.4 °C 处的放热峰可能代表析出反应: $[\text{Mg}] + [\text{Zn}] = \text{MgZn}$, 即 MgZn 化合物从镁基固溶体中析出。这与热力学计算求得的反应温度 508 K (307 °C) 比较吻合, 从而验证了该热力学分析方法具有相当的实用性。

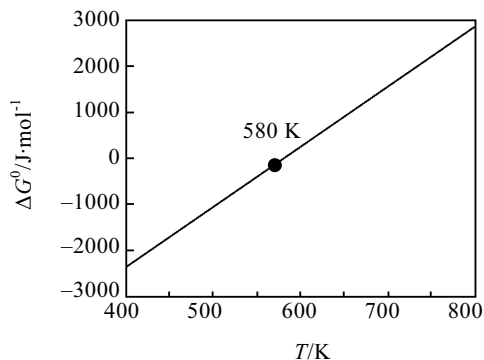


图 3 Mg-6Zn-1Mn 合金中 MgZn 析出反应的 ΔG 与 T 的关系
Fig.3 Relationship between ΔG and T of the precipitation reaction of MgZn phase in Mg-6Zn-1Mn ternary alloy

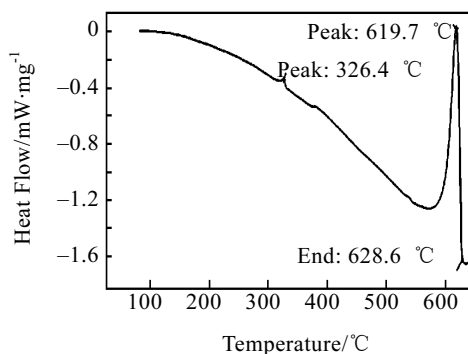


图 4 Mg-5.77 Zn-1.25 Mn 合金降温过程 DSC 曲线
Fig. 4 DSC curve of Mg-5.77 Zn-1.25 Mn alloy during the cooling process

3 结 论

1) 以 Miedema 模型和 Toop 模型为基础, 结合三元合金溶体中金属间化合物析出行为的热力学模型, 得到了 Mg-6Zn-1Mn 三元合金体系中 Mg 和 Zn 的活度, 分别为

$$a_{\text{Mg}} = 0.9724 \exp\left(\frac{-0.0214}{RT}\right), a_{\text{Zn}} = 0.0231 \exp\left(\frac{-53.0911}{RT}\right)$$

2) 得到了 MgZn 析出反应的 Gibbs 自由能变化与温度的关系为 $\Delta G = 13.1611T - 7654.0875 \text{ (J/mol)}$, 从而得出其析出温度在 580 K 左右。

参考文献 References

- [1] Park S S *et al. Scripta Materialia*[J], 2007, 57: 793
- [2] Dai Qingwei(戴庆伟)*et al. Journal of Materials Engineering (材料工程)* [J], 2008, 299(4): 38
- [3] Miedema A R *et al. Physica B*[J], 1980, 100B: 1
- [4] Zhou Hongyi(周鸿翼) *et al. Journal of Chongqing University (重庆大学学报)*[J], 2006(12): 68
- [5] Boer F R de *et al. Cohension in Metals*[M]. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B V, 1988
- [6] Ouyang Yifang(欧阳义芳) *et al. Journal of Hunan University (湖南大学学报)*[J], 1995(3): 36
- [7] Ding Xueyong(丁学勇) *et al. Acta Metallurgica Sinica (金属学报)*[J], 1994, 30(10): 444
- [8] Yu Shengwen(余胜文) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals (中国有色金属学报)*[J], 2006, 16(3): 505
- [9] Williams A R *et al. Phys Rev Lett*[J], 1980, 44(6): 429
- [10] Goncalves A P *et al. Physica B*[J], 1996, 288: 289
- [11] Chen Xingqiu(陈星秋) *et al. Journal of Northeastern University (东北大学学报)*[J], 2001, 22(3): 299
- [12] Toop G W *et al. Trans Met Soc AIME*[J], 1969, 245: 905
- [13] DING Xueyong(丁学勇) *et al. Acta Metallurgica Sinica (金属学报)*[J], 1994, 30(2): 50
- [14] Dragan M *et al. Journal of the Serbian Chemical Society*[J], 2005, 70(1): 9
- [15] Wu Yufeng(吴玉峰) *et al. Acta Metallurgica Sinica (金属学报)*[J], 2006, 42(5): 487
- [16] Yu Shengwen(余胜文) *et al. Journal of the Chinese Rare Earth Society (中国稀土学报)*[J], 2006, 24(4): 470
- [17] Chen Xingqiu(陈星秋) *et al. Journal of Northeastern University (东北大学学报)*[J], 2000, 21(3): 270
- [18] Fan Peng(范鹏) *et al. Acta Metallurgica Sinica (金属学报)*[J], 1999, 35(4): 421
- [19] Lin P *et al. American Ceramic Soc*[J], 1979, 62: 416

Thermodynamic Calculation of the Precipitation Reaction of MgZn Phase in Mg-6Zn-1Mn Magnesium Alloy

Shi Guoliang, Zhang Dingfei, Dai Qingwei, Liu Yuping

(Chongqing University, Chongqing 400045, China)

Abstract: Based on the Miedema model and the Toop model, the activities of Mg and Zn in the Mg-6Zn-1Mn alloy were calculated by a thermodynamic calculation model for predicting the precipitation behaviors of the intermetallic compounds in ternary metallic alloys. The relationship between the temperatures and the Gibbs free energy change during the precipitation reaction of the primary strengthening phase MgZn was deduced. According to the calculation, the precipitating temperature of MgZn phase is 580 K, in good agreement with the homogenizing temperature of this alloy and approved by our thermal analysis experimental results.

Key words: ZM61 magnesium alloy; Miedema model; Toop model; MgZn

Biography: Shi Guoliang, Candidate for Ph.D., College of Material Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China, Tel: 0086-23-65112491, E-mail: sglholo@yahoo.com.cn