

[文章编号] 1004- 0609(2001)02- 0095- 04

# Zn-Mn 和 Zn-Ti 二元合金热力学性质<sup>①</sup>

路贵民, 乐启炽, 崔建忠

(东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110006)

**[摘要]** 在考虑理论计算合金形成热的各种影响因素的基础上, 用 Miedema 二元合金生成热模型计算了彩色热镀锌用 Zn-Mn 和 Zn-Ti 二元溶液的混合焓  $\Delta H_{\text{mix}}$  与添加元素的摩尔分数之间的关系; 利用 Tanaka 近似关系式及一些基本热力学关系计算了上述两个二元体系的过剩混合熵  $\Delta S_{\text{mix}}^E$ 、过剩混合自由能  $\Delta G_{\text{mix}}^E$  及各组元的活度。结果表明, Zn-Mn 和 Zn-Ti 两溶液相对于理想溶液都有很大的负偏差。

**[关键词]** 彩色热镀锌; 溶液; 热力学性质

**[中图分类号]** TG 174. 443

**[文献标识码]** A

在锌溶液中添加适量的 Mn, Ti 等过渡族金属元素, 在适当控制镀液成份及合理工艺条件的情况下, 可以在热浸镀钢板上直接获得不同色彩的彩色钢板<sup>[1~3]</sup>。近年来, 我们对此开展了大量的实验工作, 并取得了重要研究成果<sup>[4~6]</sup>, 但有关此类镀液的热力学性质的研究尚未见报道, 因此很有必要对其热力学性质进行研究。

有关各种合金混合焓的理论计算模型有很多<sup>[7~9]</sup>, 但精度都不如 Miedema 生成热计算模型<sup>[10]</sup>。Miedema 模型实用性广泛, 可以用于带 d 电子的过渡金属、惰性金属及带 s 电子和多数带 p 电子的非过渡金属之间形成任何二元液体和固体合金的形成能计算, 计算值与实验值的偏差一般不超过 8 kJ/mol<sup>[11]</sup>。我们曾利用此模型及基本热力学关系, 计算了 Al-Mg<sup>[12]</sup> 和 Al-Sc<sup>[13]</sup> 等合金的热力学性质, 计算结果与实验结果拟合良好, 误差在允许范围内。

本文作者利用 Miedema 模型, 结合热力学基本关系, 计算了 Zn-Mn 及 Zn-Ti 二元熔体的混合焓  $\Delta H_{\text{mix}}$ 、过剩混合熵  $\Delta S_{\text{mix}}^E$ 、过剩混合自由能  $\Delta G_{\text{mix}}^E$  以及合金各组元的活度等热力学数据。

金属到合金迁移过程中的边界条件的变化。两种主要的影响分别为: 1) 两种不同原子胞中电子化学位差引起的对形成能的负贡献, 即电负性促进合金化; 2) 与 Wigner-Seitz 原子胞边界上电子密度差相关的正的贡献, 即消除异类原子的电子密度不连续性导致了正的能量效应(电子密度失配能)。另外, 对过渡金属与具有 p 型波函数的非过渡金属原子形成合金时, p 电子的影响会引起负的贡献, 且与形成二元合金的过渡金属种类及非过渡金属具有的 p 电子对种类关系不大; 对过渡金属与过渡金属、惰性金属及碱金属形成合金时, 这种影响较小, 但却很重要。同时, 模型还考虑了异类原子间的接触表面, 即表面浓度, 以及形成合金中原子体积变化的影响。对于不同的体系, 这些影响的大小不同。

Miedema 总结了过渡金属、非过渡金属、惰性金属之间形成液体或固体合金及固体化合物时形成热经验值的规律性, 形成了计算混合生成焓的半经验模型, 其完全表达式为<sup>[10]</sup>

$$\Delta H_{\text{mix}} = 4.18f(x^s, V^a) \times [- (\Delta\Phi^*)^2 + \frac{Q}{P} (\Delta n_{\text{WS}}^{1/3})^2 - \frac{R}{P}] \quad (1)$$

$$f(x^s, V^a) = \frac{2Pf(x^s)[x_A(V_A^a)^{2/3} + x_B(V_B^a)^{2/3}]}{(n_{\text{WS}}^A)^{-1/3} + (n_{\text{WS}}^B)^{-1/3}} \quad (1a)$$

$$x_A^s = x_A V_A^{2/3} / (x_A V_A^{2/3} + x_B V_B^{2/3}) \quad (1b)$$

$$x_B^s = x_B V_B^{2/3} / (x_A V_A^{2/3} + x_B V_B^{2/3}) \quad (1c)$$

$$(V_A^a)^{2/3} = (V_A)^{2/3} [1 + \alpha_B^A (\phi_A^* - \phi_B^*)] \quad (1d)$$

$$(V_B^a)^{2/3} = (V_B)^{2/3} [1 + \alpha_A^B (\phi_B^* - \phi_A^*)] \quad (1e)$$

## 1 计算方法

### 1.1 混合焓的计算

#### 1.1.1 Miedema 混合焓计算模型描述

当二元合金中两类原子的原子胞与纯金属元素的原子胞相似时, 合金混合焓主要取决于原子从纯

① [收稿日期] 1999- 12- 18; [修订日期] 2000- 05- 08

[作者简介] 路贵民(1965- ), 男, 副教授, 博士。

式中  $n_{WS}^i$  为纯金属态元素  $i$  的 Wigner-Seitz 原子胞边界的电子密度平均值, 即  $\Delta n_{WS}^{1/3} = (n_{WS}^A)^{1/3} - (n_{WS}^B)^{1/3}$ ;  $\phi_i^*$  为修正的纯金属元素  $i$  的工作函数 (这里代表电负性<sup>[14]</sup>), 即  $\Delta\phi^* = \phi_A^* - \phi_B^*$ ;  $Q/P = 9.4 V^2 / (\text{d. u.})^{2/3}$ ;  $R/P$  为过渡金属与非过渡金属形成合金时的修正系数;  $f(x^s)$  为浓度函数, 即

$$f(x^s) = \begin{cases} x_A^s x_B^s & (\text{正规溶液}) \\ x_A^s x_B^s [1 + 8(x_A^s x_B^s)^2] & (\text{有序化合物}) \end{cases}$$

$f_B^A$  为原子匹配系数, 原子 A 被原子 B 包围的程度, 即

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

$x_i, V_i, x_i^s, V_i^s$  分别为纯金属  $i$  的摩尔分数和摩尔体积及合金中的表面摩尔分数和摩尔体积。

### 1.1.2 Zn-Mn 和 Zn-Ti 合金混合焓计算

Zn-Mn 和 Zn-Ti 两系均为非过渡金属与过渡金属类型合金, 故  $P = 12.3 V^{-1} \text{cm}^{-2} (\text{d. u.})^{-1/3}$ ,  $R/P = 1.02 (\text{eV})^2$ ,  $\alpha = 0.04$ 。组元 Zn, Mn, Ti 的各参数如表 1 所示<sup>[10]</sup>。

表 1 合金元素参数值<sup>[10]</sup>

Table 1 Parameters of elements<sup>[10]</sup>

Element	$(n_{WS}^i)^{1/3} / (\text{d. u.})^{1/3}$	$\phi_i^* / \text{V}$	$V_i^{2/3} / (\text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-2/3})$	$T_m / \text{K}$
Zn	1.32	4.10	4.4	692.5
Mn	1.61	4.45	3.8	1517
Ti	1.47	3.65	4.8	1941

由式 (1d) 和 (1e) 计算可得, 在 Zn-Mn 系中,  $[V^a(\text{Mn})]_{\text{max}}^{2/3} = 3.85 \text{cm}^2 / \text{mol}^{2/3}$ ,  $[V^a(\text{Zn})]_{\text{max}}^{2/3} = 4.34 \text{cm}^2 / \text{mol}^{2/3}$ ; 在 Zn-Ti 系中,  $[V^a(\text{Ti})]_{\text{max}}^{2/3} = 4.71 \text{cm}^2 / \text{mol}^{2/3}$ ,  $[V^a(\text{Zn})]_{\text{max}}^{2/3} = 4.48 \text{cm}^2 / \text{mol}^{2/3}$ , 它们与纯金属时的数值相差无几。为简化计算, 将摩尔体积作无变化处理, 把各参数取值代入以上各式, 得到 Zn-Mn 及 Zn-Ti 合金的混合生成焓与摩尔分数的函数关系:

$$\Delta H_{\text{mix}}^{\text{Zn-Mn}} = -2194.535 \frac{x(\text{Mn})[1-x(\text{Mn})]}{22-3x(\text{Mn})},$$

$$\Delta H_{\text{mix}}^{\text{Zn-Ti}} = -3817.539 \frac{x(\text{Ti})[1-x(\text{Ti})]}{11-3x(\text{Ti})}.$$

图 1 表明, Zn-Mn 和 Zn-Ti 两溶液在等原子组成时的混合生成焓分别为 -26.8 和 -82.9 kJ/mol。

### 1.2 $\Delta S_{\text{mix}}^E, \Delta G_{\text{mix}}^E$ 及组元活度的计算

恒温恒压下, A-B 二元合金中的溶质 A 的相对偏摩尔量与整体溶液的混合热力学函数之间存在以下关系式:

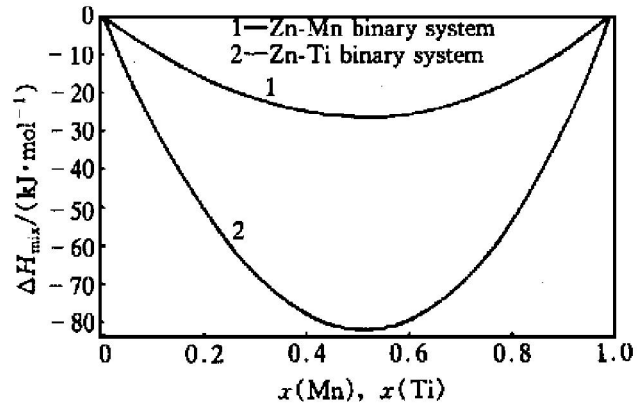


图 1 Zn-Mn 和 Zn-Ti 合金的  $\Delta H_{\text{mix}}$  与  $x_A$  关系

Fig. 1 Relationship of  $\Delta H_{\text{mix}}$  vs  $x_A$  for Zn-Mn and Zn-Ti binary alloys

$$\Delta \bar{G}_A^E = \Delta G_{\text{mix}}^E + (1-x_A) \frac{\partial(\Delta G_{\text{mix}}^E)}{\partial x_A} \quad (2)$$

对二元合金溶液, 过剩混合热力学函数之间有如下关系式:

$$\Delta G_{\text{mix}}^E = \Delta H_{\text{mix}}^E - T \Delta S_{\text{mix}}^E \quad (3)$$

由于理想溶液的混合焓为零, 所以, 一般溶液的过剩混合焓即混合焓  $\Delta H_{\text{mix}}^E = \Delta H_{\text{mix}}$ 。

Tanaka 根据 Shimo 自由体积理论指出, 当二元溶液的混合焓绝对值不大, 组元元素的原子量和原子尺寸相差也不大时, 过剩混合焓与混合焓之间有如下近似关系式<sup>[15]</sup>:

$$\Delta S_{\text{mix}}^E = 0.1 \Delta H_{\text{mix}} \left[ \frac{1}{T_{mA}} + \frac{1}{T_{mB}} \right] \quad (4)$$

组元 A 的偏摩尔过剩自由能与其活度系数之间有以下关系:

$$\Delta \bar{G}_A^E = RT \ln \gamma_A \quad (5)$$

由式 (3) 和 (4) 得

$$\Delta G_{\text{mix}}^E = \Delta H_{\text{mix}} \left[ 1 - \frac{T}{10} \left( \frac{1}{T_{mA}} + \frac{1}{T_{mB}} \right) \right] \quad (6)$$

由式 (5) 和 (6) 得到二元溶液中组元 A 的活度系数与其摩尔分数及溶液温度的函数关系:

$$\ln \gamma_A = \alpha_T \left[ \Delta H_{\text{mix}} + (1-x_A) \frac{\partial \Delta H_{\text{mix}}}{\partial x_A} \right] \quad (7)$$

式中

$$\alpha_T = \frac{1}{RT} - \frac{1}{10R} \left[ \frac{1}{T_{mA}} + \frac{1}{T_{mB}} \right]$$

溶液过剩自由能与组元活度系数关系为:

$$\Delta G_{\text{mix}}^E = RT (x_A \ln \gamma_A + x_B \ln \gamma_B) \quad (8)$$

由式 (3), (4) 和 (8) 得到两组元活度系数之间的关系:

$$\ln \gamma_B = \frac{1}{x_B} (\alpha_T \Delta H_{\text{mix}} - x_A \ln \gamma_A) \quad (9)$$

值得指出的是, 式 (9) 与文献 [16] 给出的二元合金两组元的活度系数关系不同。

利用式(4), (6), (7)和(9), 结合体系的混合焓, 就可计算溶液的过剩混合熵、过剩自由能、各组元的活度系数及活度。

## 2 计算结果与讨论

从表 1 及图 1 可见, 此两二元合金性质满足 Tanaka 计算关系的条件, 即, 混合焓绝对值不大, 原子量及原子尺寸也相差不大, 可以利用以上各式计算其热力学性质。

对 Zr-Mn 和 Zr-Ti 两体系合金, 其过剩混合熵  $\Delta S_{\text{mix}}^E$  随组成的变化如图 2 所示。两溶液在等原子组成时的过剩混合熵分别为  $-5.6 \text{ J/mol}$  和  $-4.3 \text{ J/mol}$ , 二者绝对值很小。

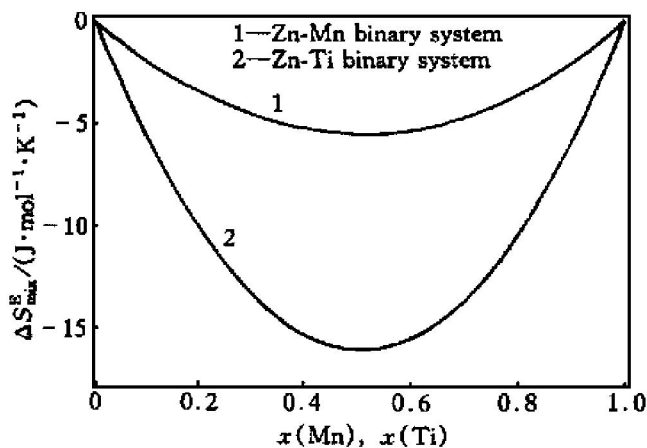


图 2 Zr-Mn 和 Zr-Ti 合金的  $\Delta S_{\text{mix}}^E$  与  $x_A$  关系

Fig. 2 Relationship of  $\Delta S_{\text{mix}}^E$  vs  $x_A$  for Zr-Mn and Zr-Ti binary alloys

在彩色热镀锌实验研究中, 镀液的浸镀温度范围为 703~ 883 K, 不同条件下呈现不同颜色<sup>[4, 5]</sup>, 图 3 所示为两种二元溶液在上下限温度(703, 883 K)时的  $\Delta G_{\text{mix}}^E$  随组元摩尔分数变化的情况。由图中可见, 随浸镀温度升高, 过剩混合自由能绝对值减小。在等原子组成时, Zr-Mn 和 Zr-Ti 溶液的  $\Delta G_{\text{mix}}^E$  分别为  $-22.8 \sim -21.8 \text{ kJ/mol}$  (703~ 883 K) 和  $-71.6 \sim -67.6 \text{ kJ/mol}$  (703~ 883 K)。

图 4 和图 5 所示分别为 Zr-Mn 和 Zr-Ti 溶液中在上下限温度(703 K 和 883 K)时组元的活度  $a$  与摩尔分数  $x_A$  的关系。计算结果表明, 所研究的溶液相对于理想溶液都有很大的负偏差, 其中, Zr-Ti 溶液的负偏差要大得多, 在 Ti 摩尔分数小于 0.5 时, Ti 的活度在整个温度范围内均小于 0.05。组元活度随溶液温度升高而增加, 但是, 增加幅度相当

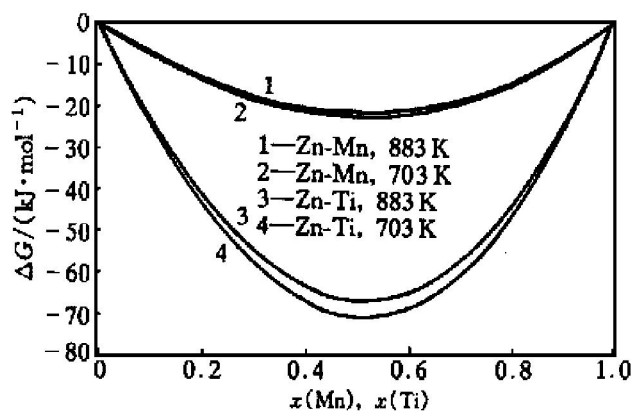


图 3 呈色极限温度下 Zr-Mn 和 Zr-Ti 合金的  $\Delta G_{\text{mix}}^E$  与  $x_A$  关系

Fig. 3 Relationship of  $\Delta G_{\text{mix}}^E$  vs  $x_A$  for Zr-Mn and Zr-Ti binary alloys at coloration limiting temperatures

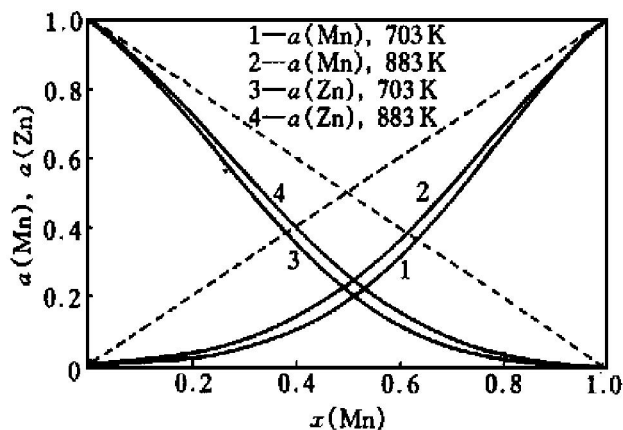


图 4 Zr-Mn 溶液在 703 和 883 K 下  $a(\text{Mn})$ ,  $a(\text{Zn})$  与  $x_A$  关系

Fig. 4 Relationships of  $a(\text{Mn})$  and  $a(\text{Zn})$  vs  $x_A$  for Zr-Mn binary alloys at 703 and 883 K

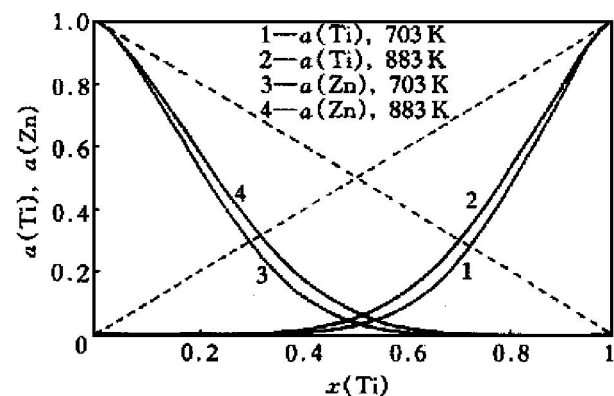


图 5 Zr-Ti 溶液在 703 和 883 K 下  $a(\text{Ti})$ ,  $a(\text{Zn})$  与  $x_A$  关系

Fig. 5 Relationships of  $a(\text{Ti})$  and  $a(\text{Zn})$  vs  $x_A$  for Zr-Ti binary alloys at 703 and 883 K

小。这表明, Mn 或 Ti 原子与 Zn 原子的相互作用力相当大。

根据 Zr-Mn 和 Zr-Ti 二元合金相图<sup>[17]</sup>, Zr-Mn 合金中存在许多有序相, 而 Zr-Ti 合金 Ti 摩尔分数小于 0.5 时也有大量固定组成的有序相存在。这一事实与两体系的活度随组元摩尔分数变化的情况及两者的负偏差不同相符。

### 3 结论

1) Zr-Mn 和 Zr-Ti 两种二元溶液的  $\Delta H_{\text{mix}}^E$ ,  $\Delta S_{\text{mix}}^E$ ,  $\Delta G_{\text{mix}}^E$  均为负值。

2) Zr-Mn 和 Zr-Ti 两溶液相对于理想溶液都有很大负偏差, 表明 Mn 或 Ti 原子与 Zn 原子的相互作用力相当大; 两溶液在所关注的温度范围内 (703~ 883 K), 温度改变时活度变化量很小; 在 Ti 的摩尔分数小于 0.5 时, 其活度相当小, 这与相图中有大量固定组成的有序相存在的事实相符。

#### [ REFERENCES ]

[ 1 ] Cominco Ltd. Process for the production of coloured coatings [ P ]. GB1195904, 1970.  
 [ 2 ] Smyth R W. Process for the production of colored coatings [ P ]. US3530013, 1970.  
 [ 3 ] Smyth R W. Process for the production of colored coatings [ P ]. US3630792, 1971.  
 [ 4 ] LE Qi-chi and CUI Jian-zhong. The influence of composition and temperature of bath and aftertreatment on coloration in coloring hot dip galvanization [ J ]. Acta Metallurgica Sinica ( English letters ), 1999, 12( 5 ): 1217-1221.  
 [ 5 ] LE Qi-chi( 乐启炽 ) and CUI Jian-zhong( 崔建忠 ). Mn 在彩色热镀锌中的作用 [ J ]. Materials Review ( 材料导报 ), 1999, 13( 3 ): 63- 65.

[ 6 ] LE Qi-chi( 乐启炽 ) and CUI Jian-zhong( 崔建忠 ). 彩色镀锌钢板的生产与研究 [ J ]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals( 中国有色金属学报 ), 1998, 8( Suppl. 2 ): 98- 102.  
 [ 7 ] Hidebrand J H and Scott R L. The Solubility of Non-Electrolytes [ M ]. New York: Reinhold Press, 1956.  
 [ 8 ] Pauling L. The Nature of the Chemical Bond [ M ]. Ithaca: Cornell Univ Press, 1960.  
 [ 9 ] Eshelby D J. Solid State Physics 3 [ M ]. New York: Academic Press, 1956. 79.  
 [ 10 ] Miedema A R, de Chatel P F and de Boer F R. Cohesion in alloy-fundamentals of a semi-empirical model [ J ]. Physica, 1980, 100B: 1- 28.  
 [ 11 ] Dinsdale A T. SGTE data for pure elements [ J ]. CALPHAD, 1991, 15: 317- 425.  
 [ 12 ] LU Gu-min( 路贵民 ), LIU Xue-shan( 刘学山 ) and JIANG Dong-mei( 蒋冬梅 ). Al-Mg 合金热力学性质的计算 [ J ]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals ( 中国有色金属学报 ), 1999, 9( 2 ): 381- 384.  
 [ 13 ] LU Gu-min( 路贵民 ). Al-Sc 合金热力学性质的计算 [ J ]. Nonferrous Metal( quarterly ) ( 有色金属( 季刊 ) ), 1999, 51( 2 ): 76- 80.  
 [ 14 ] Miedema A R. The electronegativity parameter for transition metals: heat of formation and charge transfer in alloys [ J ]. Less-Common Metals, 1973, ( 32 ): 117-136.  
 [ 15 ] Tanaka T, Gokcen N A and Morita Z. Relationship between enthalpy of mixing and excess entropy in liquid binary alloys [ J ]. Z Metallkde, 1990, 81( 1 ): 49- 54.  
 [ 16 ] DING Xue-yong( 丁学勇 ) and WANG Wen-zhong( 王文忠 ). 二元系熔体中组成活度的计算式 [ J ]. Acta Metallurgica Sinica( 金属学报 ), 1994, 30( 10 ): B444-447.  
 [ 17 ] YU Jue-qi( 虞觉奇 ), Collection of Phase Diagram for Binary Alloys( 二元合金状态图集 ) [ M ]. Shanghai: Shanghai Sci and Tech Press, 1987. 455, 574.

## Thermodynamic properties of binary alloys of Zr-Mn and Zr-Ti

LU Gu-min, LE Qi-chi, CUI Jian-zhong

( School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110006, P. R. China )

[ Abstract ] Considering different factors that affect the formation heat of binary alloys, the relationship among Zr-Mn and Zr-Ti formation heats and mole fraction of additives were obtained by Miedema's mode;  $\Delta S_{\text{mix}}^E$ ,  $\Delta G_{\text{mix}}^E$  and activities of the two systems were calculated by Tanaka model and some relationships of thermodynamics. The results indicate that Zr-Mn and Zr-Ti solutions have a rather large negative deviation relative to ideal solution.

[ Key words ] coloration hot dip galvanization; solution; thermodynamic properties

( 编辑 何学锋 )