

利用短程序改进 Al-Cu 熔体的热力学模型^{*}

陈福义 介万奇

(西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

摘 要 将 Al-Cu 熔体中的缔合物 AlCu₃ 以短程序的形式引入置换溶液模型中, 提出了一个 Redlich-Kister 多项式表示的缔合溶液模型, 可以直接用于 Thermo-Calc 相图计算软件, 并用这个模型改进了 Al-Cu 合金体系中液相的热力学描述, 计算了 Al-Cu 熔体混合焓、固相线和平衡分凝因数. 结果表明, 本模型比目前广泛应用的 Saunders 模型能给出更好的结果, 而且适用于 Mg-Sn 和 In-Sb 等二元合金体系液相的热力学描述.

关键词 缔合溶液, 热力学模型, 短程序, Al-Cu 合金

中图分类号 TG111.3, O642.1 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2003)06-0601-04

IMPROVEMENT OF THERMODYNAMIC MODEL OF LIQUID PHASE BY SRO IN Al-Cu ALLOY

CHEN Fuyi, JIE Wanqi

State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnic University, Xi'an 710072

Correspondent: CHEN Fuyi, Tel: (029)3791405, E-mail: fuyichen@yahoo.com

Supported by National Key Basic Research and Development Programme of China (No. G2000067202-1)

Manuscript received 2002-08-29, in revised form 2002-12-16

ABSTRACT Melt structure and its influence on solidification behaviors are a fundamental problem in the field of materials science. The AlCu₃ associate in Al-Cu melt is incorporated into the classic substitution model as kind of short range order (SRO), and a Redlich-Kister polynomial-described associated solution model is developed to deal with the phase calculation by Thermo-Calc. The model is applied to improve the thermodynamic description of the liquid phase in the Al-Cu binary alloy. The enthalpy of mixing, solidus and equilibrium partition coefficient are calculated in several binary alloys. It is found that the present model offers more exact description than Saunders's model and is also proved to be suitable to other binary alloys, for example, Mg-Sn and In-Sb alloys.

KEY WORDS associated melt, thermodynamic model, short ranger order, Al-Cu alloy

大量的 X 射线衍射、中子衍射实验和成分依赖的热物理性质分析显示, 一些金属熔体中存在着显著的短程序 (SRO), 研究 SRO 及相关熔体结构对凝固过程的影响是材料学领域中的一个基本问题. 熔体温度高, 原子间相对位置不固定, 实验研究熔体 SRO 结构和凝固行为相当困难. 相图计算方法 (CALPHAD method) 是熔体热力学性质计算和研究的重要工具, 特别近几年来已普遍应用在多元合金体系的微观偏析研究中^[1,2]. 相图计算方法一般采用理想随机混合的液相组态熵假设, 在过剩自由能项中以实验数据拟合的方式来描述 SRO 对于液相 Gibbs 自由能的影响^[3].

目前广泛应用的 Al-Cu 合金体系的热力学模型是由

Saunders^[4] 提出的并已被外延到多元铝合金的热力学描述中. Xie 等^[5] 使用了其中的 Al-Cu-Mg 三元体系热力学描述计算了合金的微观偏析, 计算得到的枝晶臂中 Cu 的分布与定向凝固得到的结果有很大差异, 认为可能的原因是体系的热力学描述不正确. Liang 等^[6] 改进了 Saunders 描述中 α 相 (fcc 相) 的热力学模型, 并使用这个新的描述, 重新优化了 Al-Cu-Mg 三元体系的热力学描述中的相互作用参数. Yan 等^[7] 用 Liang 的热力学描述计算了 Al-Cu-Mg 合金枝晶臂上 Cu 的偏析图, 改进的热力学描述的计算结果与定向凝固实验结果更接近.

Liang 等人对 Saunders 描述的改进提高了模型的计算准确性, 是从更好地拟和实验数据的实用角度出发的, 在模型的物理意义上并没有实质的提高. 本文通过对缔合溶液的过剩自由能分析, 将 SRO 引入目前 CALPHAD 评估常用的置换溶液模型中, 使用 Thermo-Calc 软件确定了模型参数, 模型可以描述 Al-Cu 合金体系中溶液相的热力学性质, 并计算分凝因数. 与 Kikuchi 的 CVM

^{*} 国家重点基础研究发展规划项目 G2000067202-1 资助

收到初稿日期: 2002-08-29, 收到修改稿日期: 2002-12-16

作者简介: 陈福义, 男, 1966 年生, 博士生

(cluster variation method) 法相比, 虽然 CVM 法是将 SRO 参数加入溶液模型中的最好方法, 但这些方法还不能处理多元合金^[3], 本模型可用于多元合金体系中液相的热力学描述.

1 溶液模型

在缔合溶液模型的理论框架内, 使用化学计量比固定的缔合物来描述 SRO 对液相的热力学性质的影响, 而将一个真实的体系处理成一个由缔合物和自由原子组成的膺混合物. 此模型的应用非常广泛, 如德国 MPI (Max-Planck Institute) 的 Krull 等^[8] 使用缔合溶液模型研究了大量的二元合金熔体 (如 Al-Ni), 多元合金熔体 (如 Al-Mg-Zn) 和过冷熔体 (如 Al-Cu-La-Ni) 的热力学性质, 美国 UWM (University of Wisconsin-Madison) 的 Sharma 等^[9] 也使用此模型研究了 II-VI 族熔体 (如 Zn-Te) 的热力学性质和相图.

在缔合溶液中过剩 Gibbs 自由能的主要来源为, 一是缔合物的形成, 模型中通常使用 2 个参数来描述, 二是缔合溶液内组元相互作用和溶液组态熵的变化, 模型中使用二、三个参数来描述. 不同的研究者使用不同公式来表示这些参数, 但目前还不能在 Thermal-Calc 一类相图计算软件中直接使用, 因为和 Thermal-Calc 相关的数据库中统一使用 Redlich-Kister (RK) 多项式来表示合金的性质, 所以本文尝试以 RK 多项式形式建立一个缔合溶液模型. 下面以 Al-Cu 合金为例来建立这个模型.

在计算相图方法中, Al-Cu 合金体系的无序溶液相 (L 相) 一般用下列置换溶液模型来描述

$$G_m^L = x_{Al} \circ G_{Al}^L + x_{Cu} \circ G_{Cu}^L + RT \cdot (x_{Al} \ln x_{Al} + x_{Cu} \ln x_{Cu}) + {}^{ex}G \quad (1a)$$

$${}^{ex}G = x_{Al} x_{Cu} L_{Al,Cu}^L \quad (1b)$$

方程式 (1a) 和 (1b) 中, $\circ G_{Al}^L$, $\circ G_{Cu}^L$ 是纯组元 Al, Cu 在 L 相中相对于稳定元素参考态 (SER) 的 Gibbs 自由能, 其值可从文献 [10] 得到; x_i 是组元 i (Al, Cu) 在 L 相中的摩尔分数; ${}^{ex}G$ 为过剩自由能相; T 为体系的绝对温度; $L_{Al,Cu}^L$ 是在 L 相中组元 Al 和 Cu 的二元相互作用参数, Chen 等^[11] 给出了这个参数的表达式为: $(-31096.36 - 13.26T) + (10960.1 + 5.93T)(x_{Al} - x_{Cu})$, 而这个参数被广泛接受和使用的表达式是 Saunders^[4] 提出的一个六参数模型, 其形式为

$$L_{Al,Cu}^L = (-66622 + 8.1T) + (46800 - 90.8T + 10T \ln T) (x_{Al} - x_{Cu}) + (-2812)(x_{Al} - x_{Cu})^2 \quad (1c)$$

式 (1c) 中 $L_{Al,Cu}^L$ 的第一项代表了 Hillert 原子结合能的影响, 第二项表示非对称效应的影响, 第三项表示非随机混合效应的影响. 应该指出的是, Saunders 模型中使用了一个不严格的 RK 多项式描述了 SRO 引起的非对称效应.

Al-Cu 二元合金体系存在 15 个稳定相 3 个介稳相, 固态时存在 α_2 (AlCu₃), γ (Al₄Cu₉), δ (Al₂Cu₃), ζ (Al₉Cu₁₁), η_2 (AlCu), θ (Al₂Cu) 等 6 个金属间化合物. 在高温时这些化合物都可能以 SRO 的形式存在于熔体中, 在这种情况下, 缔合物的化学计量比要进一步根据 Al-Cu 熔体的结构敏感物理性质与成分的关系曲线上的最大值和最小值相对应的关系来确定. 从中子和 X 射线衍射测量中可以直接得到反映液态金属原子结构的 Warren-Cowley 短程序参数 a_i , a_i 在 SRO 处显示出一个负的最小值. 等温粘度在 SRO 处显示一个最大值. 在 SRO 成分处, 混和热力学性质、等温扩散系数、电导率、磁化率等都可以观察到最小值, 这些特征和 SRO 成分附近的各向异性有关. 文献 [13] 建立了一个 Al-Cu 熔体结构的热力学模型, 计算得出当缔和物的成分为 α_2 (AlCu₃) 时, 熔体的混合热力学性质和实验值的对应关系一致. 根据缔合溶液模型, 可以假设 Al-Cu 二元合金由 Al 原子、Cu 原子和 AlCu₃ 缔合物三元膺混合物组成. 如果 y_{Al} , y_{ass} , y_{Cu} 代表膺混合物中 Al, AlCu₃, Cu 的摩尔分数, 则三元膺混合物缔合溶液的过剩自由能 g^E 可用下式来计算^[12]

$$g^E = y_{ass} \Delta_f^\circ G_{ass}^L + y_{Al} y_{ass} L_{Al,ass}^L + y_{ass} y_{Cu} L_{ass,Cu}^L + y_{Al} y_{Cu} L_{Al,Cu}^L \quad (2)$$

式中 $\Delta_f^\circ G_{ass}^L$ 为化学计量比 $\nu_{Al} : \nu_{Cu} = 0.25 : 0.75$ 的缔合物 AlCu₃ 的生成自由能, $\Delta_f^\circ G_{ass}^L = V1 + V2 \cdot T$, $L_{Al,ass}^L = V11 + V12 \cdot T$, $L_{ass,Cu}^L = V13 + V14 \cdot T$, $L_{Al,Cu}^L = V15 + V16 \cdot T$, 分别表示在 L 相中组元 Al, AlCu₃ 和 Cu 的之间的相互作用参数, $V1, V2, V11 - V16$ 等为待定的常数. 式 (2) 的形式为亚规则缔合溶液模型, 当 $V12, V14$ 和 $V16$ 为 0 时, 等价于规则缔合溶液模型.

按照化合物生成自由能的热力学表达式, $\Delta_f^\circ G_{ass}^L$ 可以用下列关系计算

$$\Delta_f^\circ G_{ass}^L = \circ G_{ass}^L - 0.25 \circ G_{Al}^L - 0.75 \circ G_{Cu}^L \quad (3)$$

式中 $\circ G_{ass}^L$ 是缔合物作为纯组元时在 L 相中相对于 SER 参考态的 Gibbs 自由能, 用式 (3) 和 (2) 代替式 (1b), 直接代入式 (1a), 并利用质量守恒关系, $y_{Al} = x_{Al} - 0.25 y_{ass}$ 和 $y_{Cu} = x_{Cu} - 0.75 y_{ass}$, 以及置换溶液模型的理想随机混合熵假设, 可以得到

$$\left. \begin{aligned} G_m^L &= y_{Al} \circ G_{Al}^L + y_{ass} \circ G_{ass}^L + y_{Cu} \circ G_{Cu}^L + \\ &RT(y_{Al} \ln y_{Al} + y_{ass} \ln y_{ass} + \\ &y_{Cu} \ln y_{Cu}) + {}^{ex}G \\ {}^{ex}G &= y_{Al} y_{ass} L_{Al,ass}^L + y_{ass} y_{Cu} L_{ass,Cu}^L + \\ &y_{Al} y_{Cu} L_{Al,Cu}^L \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

式(4)与假设缔合溶液相(L相)由Al, AlCu₃和Cu 3个纯组元(species)组成,与用置换溶液模型描述时得到的三元无序溶液相热力学模型基本上是一致的,只是采用一阶相互作用参数即可,因为表示非对称效应和非随机混合效应的影响的高阶项已经由缔合物来描述了。

方程式(4)就是本文提出的Al-Cu熔体的RK多项式形式的亚规则缔合溶液模型,计算时利用Thermo-Calc软件和实验数据优化模型中的待定参数(V1, V2, V11—V16)。这个模型和普通缔合溶液模型的区别在于可以直接用Thermo-Calc软件来计算,与简单置换溶液模型(如Saunders描述)不同,考虑了SRO对液相的热力学性质的影响,具有更明确的物理意义,可以使用较少的参数来描述熔体的Gibbs自由能。

2 溶液模型的评估和讨论

首先使用液态金属混合热数据评估了Al-Cu, Mg-Sn和In-Sb合金体系液相的RK多项式形式的亚规则缔合溶液模型参数,优化时只使用了V1, V2, V11和V13参数,其它参数为0,与规则缔合溶液模型等价,评估的结果如表1所示, V1和V2为缔合物的生成焓和生成熵,本模型得到的AlCu₃缔合物的生成焓为-48 kJ/mol, Medema模型的预测值为-11 kJ/mol^[13],而一个由五参数的普通缔合溶液模型计算出的生成焓为-83 kJ/mol^[8],这个过高的值已经达到了化合物生成焓的数量级水平,相比之下本模型的生成焓结果更为合理。

表1 一些液态金属亚规则缔合溶液模型的RK多项式参数
Table 1 RK parameters for subregular association model in some binary liquid alloys

| Alloy | Associate | V1 J/mol | V2 J/(mol·K) | V11 J/mol | V13 J/mol |
|-------|--------------------|-------------|-----------------|--------------|--------------|
| Al-Cu | AlCu ₃ | -48843.95 | 29.70 | 5574.71 | 21769.15 |
| Mg-Sn | Mg ₂ Sn | -27988.01 | 19.10 | 11049.7 | 4762.47 |
| In-Sb | InSb | -4663.16 | -5.89 | -2188.62 | 181.85 |

熔体混合焓是在实验温度和一个大气压下得到的一个相对于理想混合条件的过剩焓,热力学计算时需要利用公式 $G_m^L = \Delta_{mix}H_m - T\Delta_{mix}S_m$,在Thermo-Calc中将组元的参考态从SER转变为在实验温度和一个大气压下的液相,此时 $\Delta_{mix}S_m=0$,式(4)得出的是 $\Delta_{mix}H_m$,便可与实验值进行直接对比研究。图1比较了本模型与Saunders模型的液态混合焓计算值,可以发现本模型比Saunders模型可以更好地描述了实验结果,并可以外延到实验数据并不存在的富Cu侧的成分区域,显示出了高度的可靠性。图2和3比较了在Mg-Sn和In-Sb合金体系中模型计算值和实验值,可以得到本模型与实验值吻合得非常好,预测的最低点出现的成分和实验值一致。

Al-Cu合金凝固过程中,平衡分凝因数的选择往往决定了合金凝固行为模型计算结果的准确性,进一步优化

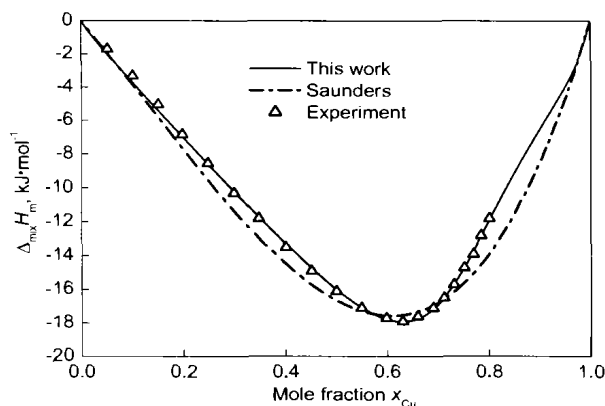


图1 Al-Cu合金中1467 K时本模型与Saunders模型计算出的混合焓和实验值^[14]的比较

Fig.1 Comparison between the calculated enthalpy of liquid phase by the present model, Saunders model with experiment data^[14] in the Al-Cu alloy at 1467 K

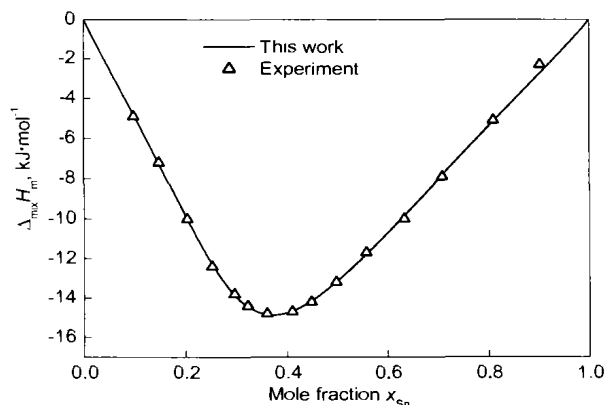


图2 Mg-Sn合金中1073 K时本模型计算出的混合焓和实验值^[14]的比较

Fig.2 Comparison between the calculated enthalpy of liquid phase by the present model and experiment data^[14] in the Mg-Sn alloy at 1073 K

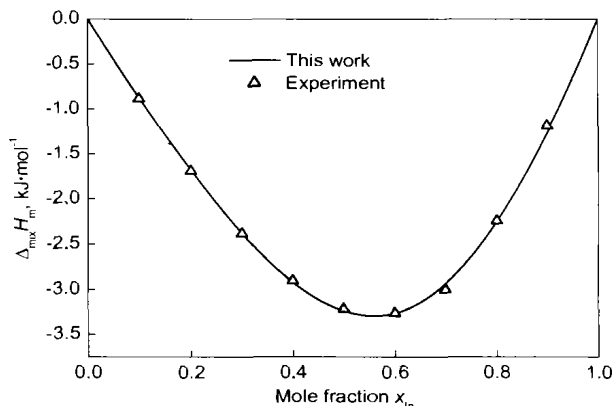


图3 In-Sb合金中900 K时本模型计算出的混合焓和实验值^[14]的比较

Fig.3 Comparison between the calculated enthalpy of liquid phase by the present model and experiment data^[14] in the In-Sb alloy at 900 K

了液相(L)- α 相(Al)两相平衡区内的固相线和液相线,结果如图4所示,可以看出本模型计算出的固相线很好地描述了实验数据^[6],这正是Saunders模型被实验发现出现错误的地方^[1,6],同时计算出了Al-15Cu(质量分数,%)在不同温度下的平衡分凝因数 k_{Cu} ,表2比较了Saunders描述和本模型对 k_{Cu} 计算的结果,可以看出本模型和Liang等模型^[6]的计算值和实验值最接近.

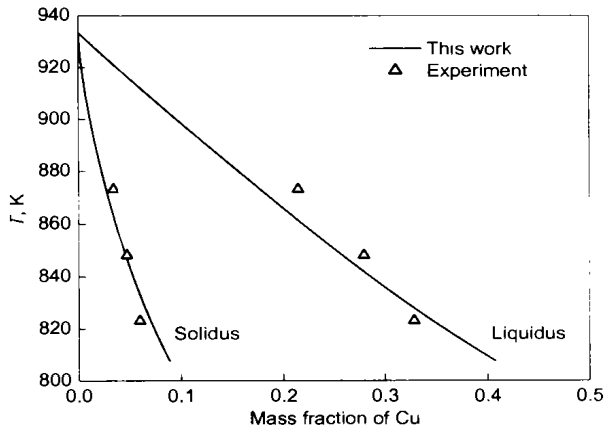


图4 Al-Cu合金中本模型计算出的固相线和液相线和实验值^[6]的比较

Fig.4 Comparison of liquidus and solidus calculated by the present work with experimental results^[6] for Al-Cu alloy

表2 模型计算出的Al-15Cu合金平衡分凝因数和实验值^[6]

Table 2 The equilibrium partitioning coefficient (k_{Cu}) calculated by several models and experimental values^[6] in Al-15Cu alloy

| θ , °C | k_{Cu} | | | |
|---------------|----------|---------|-----------|-----------------------------|
| | Saunders | Ref.[6] | This work | Experimental ^[6] |
| 600 | 0.12 | 0.14 | 0.15 | 0.16 |
| 575 | 0.14 | 0.15 | 0.18 | 0.17 |
| 550 | 0.17 | 0.17 | 0.20 | 0.18 |

3 结论

(1) 在置换溶液模型的基础上,提出了一个Redlich-

Kister多项式表示的缔合溶液模型,可以直接用于Thermo-Calc相图计算软件.

(2) 应用这个模型改进了Al-Cu合金体系中液相的热力学描述,计算发现此模型在熔体混合焓计算、固相线计算和平衡分凝因数计算方面比目前广泛应用的Saunders描述更接近关键实验数据.

(3) 将SRO概念引入了置换溶液模型中,成功报道了对Al-Cu合金体系中液相热力学模型的改进,该模型适用于Mg-Sn和In-Sb等其他二元合金体系.

参考文献

- [1] Yan X Y, Chang Y A, Xie F Y, Chen S L, Zhang F, Daniel S. *J Alloys Compd*, 2001; 320: 151
- [2] Seifert H J, Liang P, Lukas H L, Aldinger F, Fries S G, Harmelin M G, Faudot F, Iantzen T. *Mater Sci Technol*, 2000; 16: 1429
- [3] Ansara I, Burton B, Chen Q, Hillert M. *CALPHAD*, 2000; 24(2): 19
- [4] Saunders N. *COST 507 Round 1 Report: Thermochemical Database for Light Metal Alloys*. European Cooperation in the Field of Scientific and Technical Research, European Commission, 1994: 19
- [5] Xie F Y, Kraft T, Zuo Y, Moon C H, Chang Y A. *Acta Mater*, 1999; 47: 489
- [6] Liang H, Kraft T, Chang Y A. *Mater Sci Eng*, 2000; A292: 96
- [7] Yan X, Xie F, Chu M, Chang Y A. *Mater Sci Eng*, 2001; A302: 268
- [8] Krull H G, Singh R N, Sommer F. *Z Metallkd*, 2000; 91: 356
- [9] Sharma R C, Chang Y A. *J Cryst Growth*, 1988; 88: 193
- [10] Dinsdale A T. *CALPHAD*, 1991; 15(4): 317
- [11] Chen S, Chuan Y, Chang Y A, Chu M. *Metall Trans A*, 1991; 22A: 2837
- [12] Kashin V I, Katsnelson A M, Krylov A S. *Z Metallkd*, 1990; 81: 516
- [13] Chen F Y, Jie W Q. *Acta Metall Sin*, 2003; 39: 259 (陈福义, 介万奇. 金属学报, 2003; 39: 259)
- [14] Stolz U K, Arpshofen I, Sommer F, Predel B. *J Phase Equil*, 1991; 12: 623