

# 数字化相图系统的研究进展

郑明\*, 白晨光, 董凌燕, 邱贵宝, 陈登福, 温良英  
(重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400044)

摘要: 数字化相图系统就是运用现代计算机技术对传统的相图信息进行处理, 并将信息储存在数据库中, 方便信息的使用和检索。通过二元体系的相图系统、三元体系的相图系统和计算机辅助教学系统, 对数字化相图系统进行了总结性阐述, 为进一步研究相图的数字化提供了思路。

关键词: 数字化相图系统; 二元体系; 三元体系; 计算机辅助教学系统

中图分类号: TP31 文献标识码: A 文章编号: 1000 - 4343(2005) - 0206 - 05

传统的相图都是纸质的, 长时间的保存可能会造成纸张图形的损坏, 而且使用起来非常不方便, 效率很低, 查找起来也很困难。随着计算机图形技术的发展, 把纸张相图中的信息存入计算机, 从而能够方便快捷地查阅相图信息成为可能。数字化相图系统就是运用现代计算机技术把传统的相图信息储存在数据库中, 方便信息的使用和检索。同时, 数字化相图也将改变传统相图的生成方式, 辅助相图的生成, 提高相图的绘制效率。该系统主要由三个模块组成: 建立数据库、构筑曲线和曲面方程、绘制相图。系统设计中最关键的就是数据库的建立, 不管是二元体系还是三元或者多元体系, 数据库的建立都直接影响相图绘制的精确性。

## 1 二元体系的数字化相图系统

在恒压条件下, 二元体系的相图是二维的, 温度和组分浓度之间是直线或曲线的关系, 如果能够知道直线或曲线的方程, 那么就很容易绘制相图。对于二元体系的数字化处理, 通常有两种方法: 第一种就是根据原始二元相图, 通过扫描识别或者直接读取数据的形式建立数据库, 然后利用拟合来得到各个线段的方程, 进而绘制二元相图。像一些二元相图的 CAI 课件<sup>[1, 2]</sup>及二元合金相图的数字化处理与分析软件<sup>[3, 4]</sup>等, 主要就是根据原始相图上的一些数据, 来拟合得出其中的直线或曲

线方程, 最后根据方程来绘制相图。

第二种方法是现在常用的方法, 就是根据热力学理论, 采用 Calphad 技术来计算二元相图中对应温度下液相线及固相线的组分。Calphad 方法根据所研究体系中各相的特点, 集热力学性质、相平衡数据、晶体结构、磁性、有序-无序转变等信息为一体, 建立描述体系中各相的热力学模型和相应的自由能表达式, 其中的可调参数通过实测的热力学和相图数据, 经过优化计算或各种经验方法估算, 最后基于多元多相平衡的热力学条件计算相图, 并最终获得体系的具有热力学自洽性的相图和描述各相热力学性质的优化参数<sup>[5]</sup>。

Calphad 方法计算相图的原理主要有: 体系吉布斯自由能最小的方法, 平衡各相中组元  $i$  偏摩尔自由能相等的方法和吉布斯自由能曲线直接构筑的方法<sup>[6]</sup>。体系的自由能一般可以写出:

$$G_m = \sum_{i=1}^k (x_i G_i + RTx_i \ln x_i) + G_m^E \quad (1)$$

式中  $G_m$  为体系总的自由能;  $x_i$  为组元  $i$  的摩尔分数;  $G_i$  为组元  $i$  在标准状态下的吉布斯自由能;  $R$  为气体常数;  $G_m^E$  为体系总的过剩吉布斯能。

不管是哪种计算相图的方法, 都涉及到过剩自由能的问题, 而过剩自由能是描述自由能公式中的关键和难点, 选择不同的理论模型, 其过剩自由能的表示方法也不一样。表 1 就是常用的热力学

\* 通讯联系人 (E-mail: zhengming97@sohu.com)

收稿日期: 2005 - 04 - 21; 修订日期: 2005 - 04 - 25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50074036)

作者简介: 郑明 (1978 - ), 男, 硕士研究生; 研究方向: 冶金物理化学

理论模型和过剩自由能表达式。

表 1 常用的热力学理论模型及其过剩自由能<sup>\*</sup>

模型	过剩自由能表达式
正规溶液模型	$G_m^E = \Omega_{12} x_1 x_2$
亚正规溶液模型	$G_m^E = x_1 x_2 (\Omega_{12} + \Omega_{12} x_2)$
似正规溶液模型	$G_m^E = x_1 x_2 (\Omega_{12} + \Omega_{12} T)$
似化学理论模型	$G_m^E = ZRT \ln \gamma_i = \exp(\Omega_{12}/ZRT)$

\* 表中  $\Omega_{12}$  是相互作用参数, Z 是配位数

由各种理论模型导出的表达式虽然物理意义明确,但由于模型的局限性,往往不能很好地符合实验结果。为了归纳实验数据,并用解析式表达出来,人们又提出了各种经验式。有幂级数表达式、勒让德多项式、Redlich-Kister 展开式、解析表达式的改进形式等<sup>[5]</sup>。

近年来 Calphad 方法在溶液理论模型和热化学数据库方面进展迅速,特别是 Thermo-Calc 系统和 FACT 系统的开发,为人们研究相图提供了很好的工具。下面对这两种系统进行简要地介绍。

### 1.1 Thermo-Calc 系统

Thermo-Calc 系统<sup>[7]</sup>是由瑞典皇家工学院开发的。该系统主要由热力学数据库和 Thermo-Calc 计算软件组成。数据库包含 SGTE 纯物质、盐和溶液数据库、FEBASE 铁基合金数据库、KAUFMAN 合金数据库、铁液和炉渣数据库、ISHIDA 数据库等。Thermo-Calc 计算软件则是由十几个模块 600 多个子程序组成。其中 POLY3 模块可以进行二元体系、三元体系和多元体系的相平衡计算,POST 模块可以绘制各种类型的相图和特征图,BIN 和 TERN 模块则是二元体系和三元体系相图的专用绘制模块。

对于不同的体系,选择合适的模型可以使计算结果与实验数据更加接近。所以在 GES (Gibbs Energy System) 模块中集成了很多的理论模型:用二元 R-K 参数表示的正规溶液模型、伴随模型、适用于液态氧化物的 Kapoor-Frohberg-Caye 单元模型、改进的稀溶液模型、适于二元系的 CVM 四面体模型、改进的 Helgeson-Kirkham-Flowers 模型等。

在计算最小吉布斯能时 Thermo-Calc 采用拉格朗日乘子法,因为拉格朗日乘子法能够精确满足接触条件,根据力学概念,按照约束条件直接试解,经多次迭代,直至找到满足约束条件的解。其概念清楚,过程简单,易于实施。但是这种迭代法

的收敛性至今尚无理论结果,特别是对于非线性程度高的问题,迭代法又时常不能保证收敛,可以认为迭代法的收敛性问题一定程度上困扰着这类具有非线性不等式约束的非光滑问题。为了解决这个问题,Thermo-Calc 系统对拉格朗日乘子法进行了改进,使用二次微分计算最小吉布斯能,这样对于非线性约束问题的计算效果非常好。

Thermo-Calc 系统发展到现在已经有两种版本,1981 年发布的标准版和最近开发的更易于使用的 windows 版本 TCW。现在 Thermo-Calc 系统是商用软件中使用最多和最重要的热化学数据库和计算软件之一,几乎可以计算化学、冶金、材料、地球化学、半导体等领域中的各种类型的热力学体系,当然也包括各种类型体系的相图计算和绘制。所以,该系统也是应用最广泛的相图数字化系统之一。

### 1.2 Factsage 系统

Factsage 系统<sup>[8]</sup>是加拿大麦吉尔大学和蒙特利尔工业大学在 1976 年联合开发的,其 windows 版本发展到现在已经升级到了 FACT 5.3.1 版本。该系统主要由三个板块组成: databases 模块、calculate 模块和 manipulate 模块。数据库模块集成了包含 4300 多种纯物质和 120 多种合金、氧化物、盐、硫化物等固态和溶液的 FACT 数据库,以及包含 3300 多种纯物质和 240 多种化合物的 SGTE 数据库。Calculate 模块可以计算活度、优势区相图、EH-PH 相图、相平衡、相图和试验数据的优化处理。Manipulate 模块的功能主要是观察计算的数据和相图。相图的绘制主要是用 Phase Diagram 模块来完成的,其绘制相图的过程也非常简单。首先给出一个特定的体系,然后选择合适的数据库资源,如 CaO-SiO<sub>2</sub> 体系,就要选择 Slag 数据库,最后就可以绘制相图了。所以该系统在相图的数字化处理方面具备了很高的自动化程度。

FACT 系统主要根据一般相图绘制的热力学一致性原理来计算并绘制相图,并在绘制相图中引用了零变点线原则。零变点线原则就是在所有真实的二维区域中,每一相都对应一条零变点线。如果一条零变点线在相的一边出现,那么就不会出现在另一边,而且零变点线要么是一条封闭曲线,要么在相图边界结束。FACT 系统把零变点线原则

和相律相结合,从而可以不用给出起始点就能够绘制完整的相图。现在 FACT 系统也是应用最广泛的热化学数据库和相图计算软件之一。

除了以上两种使用最广泛的相图数字化系统以外,还有一些计算相图的系统软件,如英国国家物理研究所开发的 MIDATA 系统<sup>[9]</sup>和美国 CompuTherm PLC 开发的 Panda 系统<sup>[10]</sup>等。

## 2 三元体系的数字化相图系统

恒压三元体系相图的最大自由度是 3,要完整地表示一个三元体系,必须在三维条件下。通常用三棱柱空间来表示其中的相平衡关系,其垂直轴表示温度,底面是一等边三角形表示组元的浓度,侧面是三个二元体系,中间是若干液相曲面。三元立体图形具有直观、包含的信息量多等优点,但是由于三维图形的绘制是十分困难的,所以现在使用的三元相图只是其投影图和若干等温截面、多温截面图。

投影图不但包括二维的组分浓度信息,还包括三维坐标下的温度信息。三元体系的数字化相图系统就是研究如何把投影图中的等温线及其等温线之间的数据还原到三维坐标系中的垂直轴上来构筑三维立体图形。虽然 Thermo-Calc, Fact 等相图计算系统也可以可以根据热力学模型由二元相图的数据来预示三元系性质,进而绘制三元相图,但是由于其计算模型都是建立在一定假设基础之上的,与真实体系有一定的差别。比如正规溶液模型,假定  $S_M^{\text{ex}} = 0$ ,  $H_M^{\text{ex}} = 0$ , 而从理论上分析,  $S_M^{\text{ex}} = 0$  与  $H_M^{\text{ex}} = 0$  互相矛盾的,因为如果溶液中各组元质点是完全无序均匀分布,那么各种质点间的能应完全相等,  $H_M^{\text{ex}}$  应该等于零;如果  $H_M^{\text{ex}} = 0$ , 即质点间的作用能不等,它们的分布就不会绝对无序,必然有微观有序集团存在,  $S_M^{\text{ex}}$  就不会为零。后来人们又提出了很多模型,使之尽量接近于真实的体系,但还是与实验数据有一定的误差。体系越复杂,其假设条件就越多,误差也越大。另一个不足就是根据热力学计算软件绘制的相图只是二维形式的投影图,并不能构筑其立体图形。所以有必要用数学的方法来还原投影图中的信息,使之在三维坐标系中显示。

对于三元体系的三维立体图形的研究还比较

少。李柳生等<sup>[11]</sup>应用计算机技术对三元相图进行分析和处理。其方法是:直接从三元立体相图中读取各个液相面的数据,用回归分析来得到各液相面的数学方程,最后绘制出三维立体图。如何选取液相面上的数据是拟合液相面的关键,其数据选取的方法,文章作者并没有提到。本文认为应该是在投影图上划分网格,利用各个等温线的数据,通过插值求出液相面各等温线之间点的数据,然后进行回归得出液相面的数学方程。虽然这种方法可以保证绘制的三维立体图形投影图的精确度要好于根据热力学模型计算出的投影图,但是由于是人工取点,工作量大,而且会造成人为的误差。

随着计算机图形技术的发展,对原始三元投影图进行扫描,然后通过模式识别的方法,识别出图中的三维信息,建立数据库,进而应用计算机绘图软件构筑三维立体图形,引起了人们的关注。而要识别出二维图形中的三维信息,其数学算法是十分复杂和困难的。近年来,北京科技大学在这方面做了一些研究<sup>[12~14]</sup>,但是结果并不是很理想。主要表现在:相图的绘制不规范,原始相图都是在实验数据基础上手工绘制而成,如果绘制的线条存在毛刺,就会严重影响细化的结果,造成很大的误差。而且,不同的相图,其绘制格式也不同,等温线的文字标注也有很大的随意性,这也增加了识别的复杂程度,从而导致识别方法的失败。对于生成化合物多的复杂的三元体系,误差更大。所以应该通过改进算法,来识别相图中的信息,使误差在允许的范围内。

在保证能够从二维投影图中识别三维信息的前提下,由于模式识别是用计算机进行读取数据,相对于人工取点,不但工作量小,还会降低人为误差,所以,应用模式识别方法来建立二维相图的三维信息数据库,是研究三维相图数字化系统的必然趋势。

## 3 计算机辅助教学系统

三元相图在很多领域中是一种很有使用价值的资料,它既能具体反映实际三元体系的组成相及其温度转变的规律,又能一般地反映第三组元在体系中所起作用的复杂性,为理解多元体系组织及组织转变提供推理依据,在研究中起着很重

要的作用。但是,三元立体相图具有非常复杂的空间结构,理解起来需要很强的空间想像力。传统上用平面图和实物模型相结合的方法来教学,但是由于实物模型无法反映出三维图形的内部结构,故而教学上无法正确地描述,学生掌握起来也比较困难。

计算机辅助教学系统就是利用计算机技术来构筑示三维立体相图,通过计算机来直观地显示完整的三元体系相图,并且可以得到平面投影图、等温截面图和多温截面图等,还能够从任意角度来观察三维图形及其任意成分、温度的截面图。甚至可以以动态的形式来展现三维立体图,这样大大增强了相图教学的趣味性和学生的积极性,从而解决了传统上相图教学枯燥、乏味的缺点。康进武等<sup>[15]</sup>在工作站大型工程有限元分析软件 ANSYS 上建立了二元及多元平衡相图辅助教学系统,其系统中包含典型的相图教学模型库,但是这些模型并不是针对特定的三元体系,不能用到实际的研究中去,而在相图教学中可以取得很好的效果。图 5 是该系统绘制的三元三个共晶相图的线框图。文献[16]报道了根据计算机软件编制了能够显示三元共溶、三元共晶、包晶等典型的三元体系的立体图形的软件,不但具备上述功能,还利用 3D 动画技术,以动态的形式展示析晶路线、杠杆原理等,在教学上收到了很好的效果。

## 4 结 论

由于人们对型新材料的需求,大大推动了各种体系相图的研究,绘制的相图越来越多,所以有必要建立相图信息处理系统,充分开发相图的信息资源,更好地为冶金、材料等有关领域服务。现在已经广泛应用的 Thermo-Calc 系统和 FACT 系统,虽然在二元相图的自动绘制方面,具有一定的优点,但是,由于在相图计算过程中,使用了假定条件,所以其计算结果与实验数据存在一些误差。在三元体系的计算机自动成图中,它们也只能绘制二维形式的投影图、等温截面图等,而不能构筑

完整的三维立体图形。所以,相图数字化系统就是根据已有的相图,来建立二元体系的相图系统和能够显示三维立体图形的三元相图系统。随着计算机图形技术的发展,将传统的在纸张上以平面形式显示的二维及三维相图数字化、三维化是相图发展的必然趋势之一。

## 参考文献:

- [1] 徐雅荣. 铁碳合金相图的计算机处理技术 [J]. 河北工业科技, 1999, 16(2): 39.
- [2] 解念锁. Fe-Fe<sub>3</sub>C 相图 CAI 软件的设计与实现 [J]. 陕西工业学院学报, 2002, 18(3): 85.
- [3] 王楠, 魏炳敏. 二元合金相图分析软件研究 [J]. 西北工业大学学报, 1999, 17(4): 603.
- [4] 赵玲. 合金相图数字化处理 [J]. 电子科技大学学报, 2002, 31(4): 366.
- [5] 乔芝郁, 许志宏, 刘洪霖. 冶金和材料计算物理化学 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1999.
- [6] 柳平英, 郭景康. 用热力学函数计算相图主要方法的综述 [J]. 中国陶瓷, 2003, 39(5): 8.
- [7] Andersson J O, Thomas Helander, et al. Thermo-Calc & DICTRA, Computational tools for materials science [J]. Calphad., 2002, 26(2): 273.
- [8] Bale C W, Chartrand P, et al. FactSage thermochemical software and databases [J]. Calphad., 2002, 26(2): 109.
- [9] Davies R H, Dinsdale A T, et al. MTDATA-thermodynamic and phase equilibrium software from the national physical laboratory [J]. Calphad, 2002, 26(2): 229.
- [10] Chen S L, Daniel S, et al. The PANDAT software package and its applications [J]. Calphad, 2002, 26(2): 175.
- [11] 李柳生. 三元系相图的计算机分析与图形处理 [J]. 耐火材料, 1992, 25(5): 287.
- [12] 包宏, 刘钊. 基于 www 的铝电解体系相图检索系统 [J]. 北京科技大学学报, 2001, 23(5): 478.
- [13] 王勇. 数字化三维相图系统设计及图像识别方法分析 [D]. 北京科技大学, 2003.
- [14] 孙国辉. 一种改进的 Delaunay 三角剖分算法及其在数字化相图系统的应用 [D]. 北京科技大学, 2004.
- [15] 康进武, 柳百成. 多元平衡相图计算机辅助教学研究 [J]. 上海金属, 1998, 20(2): 23.
- [16] 陈建华. 三元相图和晶体缺陷计算机辅助教学软件的开发 [D]. 武汉水利电力大学.

## Research Progress of Digital Phase Diagrams System

Zheng Ming<sup>\*</sup>, Bai Chenguang, Dong Lingyan, Qiu Guibao, Chen Dengfu, Wen Liangying ( *College of Material Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China* )

**Abstract:** Digital phase diagrams system is to deal with the information in phase diagrams by computer, and the information is deposited in database to use and search conveniently. The advances in some areas were conducted, including the binary digital phase diagrams system, the ternary digital phase diagrams system and CAI system, which is prepared for the further research of digital phase diagrams.

**Key words:** digital phase diagrams system; binary system; ternary system; CAI system

www.cnki.net