

相图计算的研究进展

戴占海, 卢锦堂, 孔纲

(华南理工大学材料科学与工程学院, 广州 510640)

摘要 相图计算已经成为材料设计、冶金和化工等过程模拟的重要工具,越来越受到人们的重视。概述了相图计算(CALPHAD)的发展现状,重点强调了相图计算中描述有序相的模型、量子力学第一性原理与相图计算方法的结合和热力学与动力学的结合,并简要预测了今后相图计算的发展方向。

关键词 相图计算 热力学模型 第一性原理 动力学模拟

Progress in Study on CALPHAD Approach

DAI Zhanhai, LU Jintang, KONG Gang

(College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

Abstract As an important approach for processing simulation in materials design, metallurgy and chemical engineering, CALPHAD approach attracts more and more attention. This paper summarizes the present situation of phase diagram calculation. It emphasizes ordering models, the combination of first-principles and CALPHAD, the combination of thermodynamics and kinetics. It also predicts the future direction of CALPHAD.

Key words calculation of phase diagram, thermodynamic models, first-principles, kinetic simulation

0 引言

相图被誉为材料设计的指导书、冶金工作者的地图和热力学数据的源泉,是在诸如凝固、晶体生长、焊接、固态反应、相变、氧化等领域中进行基本材料研究的基础,其重要性已被冶金、材料、化工、地质工作者等广为认同^[1]。绘制相图的主要实验手段是:差热分析、化学分析、金相分析、X射线结构分析、能谱分析等。实验中经常遇到的困难有:高温下经常出现试验样品的蒸发,以及样品与坩埚材料之间发生化学反应;一些相图对高温下的液相线难以测准;低温下固相内的扩散速度很慢,往往测不到真正的平衡组成,得不出真正的固溶体平衡曲线等等。此外,由于近年来科学和工业技术的进步,新化合物和新系统不断开发出来,相图组元数目也与日俱增。尽管日趋精密的近代实验技术大大提高了相图实验测定的可靠性,但即使测定1个三元系相图的实验工作量也是相当庞大的,更何况大量具有潜在用途的三元和多元体系。因此,相图的实验测定落后于实际要求是难以避免的^[2]。

然而,随着热力学理论和计算机科学的发展,用计算机来绘制相图成为一种比较便捷的方法。利用计算机计算相图和平衡数据不仅节省时间和减少实验工作量,而且可以绕过某些系统的实验困难,既具有可行性,又具有必要性。相图计算方法的精华是根据已知的热力学和相平衡数据为低组元(二元和三元)系统中各相的吉布斯能获得热力学模型参数,然后从低组元系统通过外推方法获得多组元合金相的吉布斯能。这些吉布斯能值在许多情况下能让我们计算出可靠的多组元相图。实验工作仅

仅是为了验证而不是为了确定整个相图。

本文概述了相图计算近年来的发展,重点强调了相图计算中描述有序相的模型、量子力学第一性原理与相图计算方法的结合和热力学与动力学的结合,并简要预测了今后相图计算的发展方向。

1 相图计算近年来的发展

1.1 CALPHAD的发展概述

早在20世纪初,人们就已经开始用正规溶液模型计算相图。20世纪70年代以来,随着热力学、统计力学和溶液理论与计算机技术的发展,由Kaufman、Hillert和Ansara等奠基,经过两代人的努力,相图研究从以相平衡的实验测定为主进入了热化学与相图的计算机耦合研究的新阶段,并发展成为一门介于热化学、相平衡和溶液理论与计算技术之间的交叉学科分支——CALPHAD(CALculation of PHase Diagram)。由CALPHAD方法获得的计算相图,由于热力学与相图间的高度自洽性等一系列优点,使其方法成为溶液理论及相图研究中最活跃的领域之一。CALPHAD方法的发展推动了溶液模型的研究,同时多元多相平衡计算方法、数据库和计算软件的完善以及具有实用价值的多元体系计算相图的构筑和CALPHAD方法在物理性质预测中的应用,使CALPHAD方法成为材料设计、冶金和化工等过程模拟的重要工具,使相平衡研究真正成为材料设计的一部分^[3,4]。

现在CALPHAD已经成熟,并且处在一个分水岭上,可以按照常规方法进行复杂的相平衡计算,而且还是建立在合理的

戴占海:男,1973年生,硕士 Tel:020-31865626 E-mail:beijingfushe@163.com

物理基础之上。已经有大量可以在 PC 上运行的软件来进行复杂计算,例如 FACT^[5]、MTDATA^[6]、Lukas Program^[7]、Thermo-Calc^[8]、ChemSage 等^[9]已在全球通用;建立了许多相图热力学数据库,如 SGTE 纯物质数据库、溶液数据库等。这些软件运行时不需要大量的专门技术,并且在不断地升级以采用更精确的热力学模型和算法更新现有的数据库,在很多情况下可以预测多元合金的相平衡,并与实验结果接近。目前,新一代的软件也在不断地开发完善之中,例如 WinPhad^[10]和 PANDAT 等^[11]。因此,CALPHAD 成为了一个成熟的科学分支,事实上,已经进入了其发展的另一个阶段,强调的是扩展其应用范围的集中要求。

1.2 描述有序相方法的改进

为描述实际的热力学体系,已经提出了许多热力学模型,如理想溶液模型、正规溶液模型、亚正规溶液模型、亚点阵模型等,这些模型用于描述有序相是无能为力的。伴随着相图计算软件包的发展,为有序相提出了更多现实的模型,如广义结合能模型(Generalized bond-energy model)、Wagner-Schottky 式模型(Wagner-Schottky-type model)、化合物能模型(Compound energy model)等。这些模型都是基于 Bragg-Williams 近似且在一定条件下数学上等价^[12]。由于要考虑模型的兼容性,在多组分合金系统热力学描述的发展中,软件程序中的大多数都为有序相采用了化合物能公式(Compound energy formalism)^[13]。Bragg-Williams 模型没有考虑晶格中的短程有序,因此,它不能描述有序/无序转变,例如 Ni-Al 合金中 β 转变。对于 Ni-Al 和 Ti-Al 二元系,存在许多基于 fcc 或 hcp 结构的有序相。所有作者都使用 Bragg-Williams 近似来作为这些相的模型,其中有些计算的相图不合理^[14,15]。因此,为了获得合理的结果,有必要改进描述有序相的模型。

由于基于 Bragg-Williams 近似的吉布斯能仅仅是构型依赖(Configuration dependent)的,即有序相的吉布斯能完全由核素(Species)在晶格上的分布决定,所以考虑吉布斯能的非构型依赖(Configuration independent)是自然的。那么,一个有序金属间化合物相的吉布斯能由两部分组成,即构型依赖项和非构型依赖项^[16]。Zhang 等^[17]用这个方法描述了 Cr-Ta 系统中的 Laves 相。

对于在熔点之前经历无序化的有序相,例如 Cu-Au 和 Cd-Mg 系统的原型,Bragg-Williams 近似同样不适合。于是,可以使用集团/位置近似(CSA:Cluster Site Approximation)来描述有序相吉布斯能的构型依赖项。它考虑了短程有序并且能描述有序/无序转变,对于多组元相图的计算特别适合。与蒙特卡罗(MC:Monte Carlo method)计算相比,使用 CSA 为 fcc 合金获得的构型项略低,而使用集团变分法(CVM:Cluster Variation Method)获得的则略高^[18]。但是,CSA 获得的这种偏离可以通过合并一个几何因数来克服。在实际合金中,由于构型熵和混合吉布斯能经常仅占总量的一小部分,在 CSA 和 CVM 获得的结果之间任何小的差异都只有次要的意义。重要的是 CSA 不像 Bragg-Williams 模型,它能给出正确的相图拓扑;并且也不像 CVM,它有与 Bragg-Williams 模型中相同数目的独立变量。这两个特性使得 CSA 对于多组元相图计算是理想的。例如,

Oates 等^[18]用 CSA 模型计算了 Cu-Au 相图,如图 1 所示,其结果与用 CVM 计算的相图很符合。Zhang 等^[19]用相同的模型计算了 Cd-Mg 相图。其结果与实验数据一致,如图 2 所示。

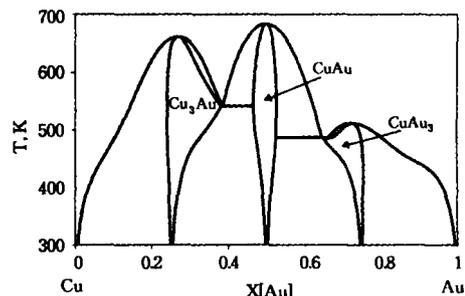


图 1 使用 CSA 模型计算的 Cu-Au 相图

Fig. 1 A Cu-Au phase diagram calculated using the CSA model

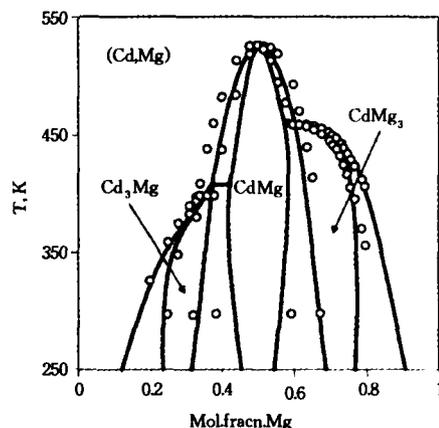


图 2 使用 CSA 模型计算的 Cd-Mg 相图

Fig. 2 A Cd-Mg phase diagram calculated using the CSA model

目前描述合金相的热力学模型仍在继续向前发展,由于热力学模型和计算方法是相图计算的关键,所以两者将继续是相图计算研究的热点问题。

1.3 相图计算方法与第一性原理计算的结合

量子力学第一性原理(FP:First-Principles)计算即从头计算(ab-initio),仅需采用 5 个基本物理常数: m_0 、 e 、 h 、 c 和 k_B ,而不依赖任何经验参数,即可合理预测微观体系的状态和性质。它是一种从量子力学的角度求解构成多粒子系统的薛定谔方程的量子理论全电子计算方法,是理论上最严格的方法和最具前途的理论计算方法,但同时又是一种较复杂的计算方法。目前第一性原理计算方法有着半经验方法不可比拟的优势,因为它只需要知道构成微观体系各元素的原子序数,而不需要其他的可调(经验和拟合)参数,就可以应用量子力学来计算出该微观体系的总能量、电子结构等,进而计算结构能、生成热、相变热和热力学函数等热力学性质。一方面,第一性原理计算是进行真实实验的补充,因为通过计算可以使被模拟体系的特征和性质更加接近真实的情况。另一方面,与真实的实验相比,第一性原理计算也能更快地设计出符合要求的实验。近年来,基于密度泛函理论^[20]的第一性原理计算与分子动力学相结合,在物理性质预测、材料设计、合成和评价诸多方面有许多突破性的进展,已经成为计算材料科学的重要基础和核心技术^[21,22]。

第一性原理计算与相图计算的第一结合点是预测体系的热

力学性质,充实 CALPHAD 热力学数据库。其次,第一性原理的电子结构计算和统计力学相结合可以获得合金的热力学函数随成分、温度和压力的变化,并以具有可接受的精度转换成 Redlich-kister/ Bragg-williams 公式的系数存入热力学数据库用 CALPHAD 方法计算相图,例如, Kaufman 等用此方法计算了 Cr-Ta-W 相图^[23]。第一性原理计算与集团变分法或蒙特卡罗方法模拟计算相结合可以直接计算相图, Colillet C^[24] 列表总结了这方面的成果。将第一性原理计算的结构、热力学和相图信息输入热力学数据库还可以进一步用 CALPHAD 方法预测多元合金系的热力学性质和相图。迄今已开发了一系列量子化学第一性原理计算软件^[25]。

应该指出的是,尽管第一性原理计算在合金的能量 (0 K) 和相图计算方面已取得了许多重要进展,但是用第一性原理计算具有要求精度的高温合金热力学性质和具有技术应用价值的多元相图仍需要进一步的研究和探索。

1.4 热力学和动力学的结合

目前 CALPHAD 方法最突出的特征之一就是热力学和动力学的结合。早在 20 世纪 80 年代,人们就已经开始系统尝试研究合金热力学与动力学耦合,这一领域发展兴旺。开始主要应用于快速凝固处理,有许多论文是关于系统基础热力学是如何控制玻璃形成能力 (glass-forming ability)^[26],以及在气相沉积过程中如何形成亚稳态晶格结构的^[27]。瑞典皇家工学院 (KTH) 和马克斯普朗克 (MPI) 钢铁研究所合作研究开发出一个重要的程序,叫作 DICTRA。它是一个模拟扩散性相变的软件包,用更为集成的方式使用了 Thermo-Calc 的一个子程序,可以同时解决液态和固态下控制相变相关扩散和热力学方程的问题。许多不同的模型已经被合并到 DICTRA 软件里,如图 3 所示^[28]。可见, DICTRA 可以同时使用热力学数据库中的多元合金热力学数据计算扩散的热力学因子和动力学数据库中的迁移率数据计算合金的互扩散系数。

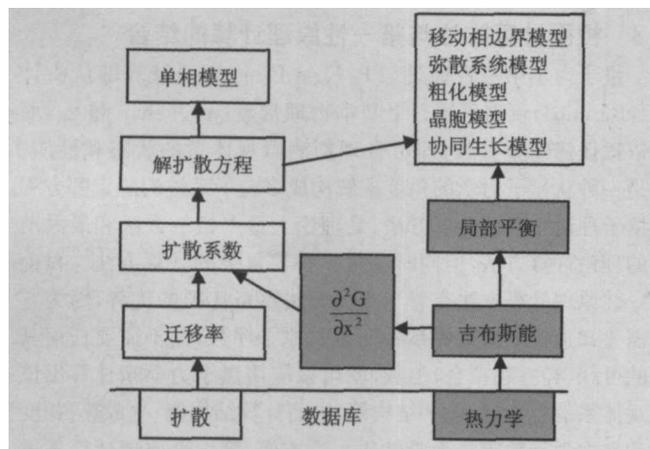


图 3 DICTRA 软件的整体结构

Fig. 3 General structure of the DICTRA software

基于解多元扩散方程 DICTRA 中使用不同的模型,除了单相模型外,图 3 中所示的灰色框表示由 Thermo-Calc 提供的功能,被 DICTRA 作为子程序使用。其它 5 种模型均可使用 Thermo-Calc 计算的热力学相平衡数据。运用 DICTRA 中不同的模型可以模拟计算具有重要科学和实际意义的过程,例如,多

组分合金中的均质化、渗碳、微偏析和粗化,较新的算例有 相不锈钢的沉积^[29]、硬质合金的梯度烧结^[30]、合金的瞬时液相焊接^[31]、电子材料焊接^[32]等。因此,热力学计算和动力学模拟已经变成理解材料性质和处理的重要途径。

2 结语

现在 CALPHAD 方法已发展到一个较高的水平,是一个以多种形式解决与热化学和相平衡相关问题的强大方法。它不仅是材料科学中一个成熟的科学分支,而且已经进入了其发展的另一个阶段。其内涵已由相图和热化学的计算机耦合拓展至宏观热力学计算与第一性原理计算相结合、宏观热力学计算与动力学模拟相结合和新一代计算软件与多功能数据库的建立,其科学内容十分丰富。第一性原理、集团变分法(或分子动力学)和 CALPHAD 方法的组合 (Mixed FP-CVM-CALPHAD Method),热力学与动力学的耦合、多功能数据库的建立和扩展以及新一代计算软件的完善和网络化将是今后一段时间 CALPHAD 研究的热点。在这个领域里,不太可能通过修改已存在的模型和软件来实现主要的进展,通过扩展相图计算方法到新的领域以及发现关键的新概念才能使相图计算在新的阶段获得更大的进展。

在我国,由物理学会倡导,于 20 世纪 80 年代初组成了一支金属、无机非金属、熔盐和水盐等多领域联合的相图研究队伍,它是一支实测与计算密切结合的队伍。在大材料设计的背景下开展工作,已取得了多方面的重要成果。近期,陈占恒等^[33]正在建设稀土化合物网络数据库,该数据库的 3 个子数据库均实现了局域网内部的浏览检索,这表明我国相图工作者的研究已经开始向网络化方向发展。

参考文献

- 1 Chang Y Austin, Chen Shuanglin, Zhang Fan, et al. Phase diagram calculation: past, present and future [J]. Prog in Mater Sci, 2004, 49(3-4): 313
- 2 许涛,李麟,王佩玲,等.含氧化锆的氧化物系统计算相图研究与进展[J].无机材料学报,2002,17(3):399
- 3 Saunders N, Miodownik A P. CALPHAD: calculation of phase diagrams, a comprehensive guide [M]. Oxford: Pergamon, Elsevier Science, 1998
- 4 希拉特.合金热力学和扩散[M].赖和怡,刘国勋译.北京:冶金工业出版社,1984
- 5 Thompson W T, Eriksson G, Bale C W, et al. Applications of $F^* A^* C^* T$ in high temperature materials chemistry. Electrochemical Society, Inc (USA) 1997: 16
- 6 Davies R H, Dinsdale A T, Gisby J A. MTDATA - Thermodynamic and Phase Equilibrium Software from the National Physical Laboratory [J]. CALPHAD, 2002, 26(2): 229
- 7 Lukas H L, Weiss J, Henig E Th. Strategies for the calculation of phase diagrams [J]. CALPHAD, 1982, 6(3): 229
- 8 Sundman B, Jansson B, Andersson J O. The THERMOCALC Databank System [J]. CALPHAD, 1985, 9(2): 153

- 9 Eriksson G, Hack K. ChemSage - A computer program for the calculation of complex chemical equilibria [J]. Metall Trans B, 1990, 21B(6): 1013
- 10 WinPhad software for binary phase diagram calculation by Compu Therm, LLC, 437 S. Yellowstone Dr., Madison, WI. 53719, 1998
- 11 PANDAT software for multicomponent phase diagram calculation by computherm, LLC, 437 S. Yellowstone Dr., Madison, WI. 53719, 2000
- 12 Zhang F, Huang W, Chang Y A. Equivalence of the generalized bond-energy model, the Wagner-Schottky-type model and the compound-energy model for ordered phases [J]. CALPHAD, 1997, 21(3): 337
- 13 Hillert M. The compound energy formalism [J]. J Alloys and Comp, 2001, 320: 161
- 14 Zhang F, Chen S L, Chang Y A, et al. A thermodynamic description of the Ti-Al system [J]. Intermetallics, 1997, 5: 471
- 15 Huang W, Chang Y A. A thermodynamic analysis of the Ni-Al system [J]. Intermetallics, 1998, 6: 487
- 16 Oates W A, Wenzl H, Mohri T. On putting more physics into CALPHAD solution models [J]. CALPHAD, 1996, 20(1): 37
- 17 Zhang F, Chen S L, Chang Y A, et al. An improved approach for obtaining thermodynamic descriptions of intermetallic phases: application to the Cr-Ta System [J]. Intermetallics, 2001, 9: 1079
- 18 Oates W A, Zhang F, Chen S L, et al. An improved cluster/site approximation for the entropy of mixing in multicomponent solid solutions [J]. Phys Rev B, 1999, 59B: 11221
- 19 Zhang J, Oates W A, Zhang F, et al. Cluster/site approximation of the ordering phase diagram for Cd-Mg alloys [J]. Intermetallics, 2001, 9:5
- 20 Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous electron gas [J]. Phys Rev, 1964, 136: B864
- 21 Dreizler R M, Gross E K U. Density Functional Theory [M]. Berlin: Springer-Verlag, 1990
- 22 Parr R G, Yang W. Density Functional Theory of Atoms and Molecules [M]. New York: Oxford, 1989
- 23 Kaufman L, Turchi P E A, Huang W, et al. Thermodynamics of the Cr-Ta-W system by combining the Ab-initio and CALPHAD methods [J]. CALPHAD, 2001, 25(3): 419
- 24 Colinet C. Phase diagram calculations: contribution of Ab-initio and cluster variation methods [A]. Turchi P E A, Gonis A, Shull R D. CALPHAD and Alloy Thermodynamics [C]. USA: TMS, 2002
- 25 Turchi P E A. Electronic structure alloys and phase diagrams [A]. Mohri T. Phase diagrams as a tool for advanced materials design [C]. Hokkaido, Japan: Hokkaido University, 2003
- 26 Saunders N, Miodownik A P. Use of free energy VS composition curves in the prediction of phase formation in co-deposited alloy thin films [J]. CALPHAD, 1985, 9(3): 283
- 27 Saunders N, Miodownik A P. Phase formation in co-deposited metallic alloy thin films [J]. J Mater Sci, 1987, 22(2): 629
- 28 Anderson J O, Helander T, Hoglund L, et al. Thermo-calc & DICTRA, computational tools for materials science [J]. CALPHAD, 2002, 26(2): 273
- 29 Schwind M, Kallqvist J, Nilsson J O, et al. Sigma phase precipitation in stainless steel [J]. Acta Mater, 2000, 48: 2473
- 30 Ekrot h M, Frykholm R, Lindholm M, et al. Gradient sintering of cemented carbides [J]. Acta Mater, 2000, 48: 2177
- 31 Campbell C, Boettinger W J. Transient liquid phase binding of alloys [J]. Metall Mater Trans A, 1991, 22A: 1745
- 32 刘春雷, 金展鹏, 刘华山. 相图计算在电子材料焊接中的应用[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(6): 1343
- 33 陈占恒, 邢献然, 黄小卫, 等. 稀土化合物热力学网络数据库的研究开发[J]. 稀土, 2005, 26(2): 48

(责任编辑 周真真)

供应碳纳米管

中国科学院成都有机化学有限公司

我公司是国内最早最专业从事碳纳米管研究工作的单位之一,目前已建成工业生产装置。产品销往全球各地,在国内外已建立良好声誉。欢迎各应用厂商、科研工作者来电来函洽谈合作事宜。

主要产品:

高纯度单壁碳纳米管

高纯度多壁碳纳米管

功能化多壁碳纳米管

水溶性多壁碳纳米管

工业级多壁碳纳米管

含碳纳米管的新型导电云母粉

适用范围: 电池负极材料; 抗静电涂料、塑料; 复合材料增强剂; 平板显示器; 吸波优选材料; 传感器; 吸附剂; 催化剂载体等。

中科时代纳米

www.timesnano.com

电话: 028-85236765

手机: 13608183334

传真: 023-85215069

联系人: 李先生

邮件: times@cioc.ac.cn nano@cioc.ac.cn

网址: http://www.timesnano.com