

# 相图计算研究的进展

乔芝郁<sup>1</sup>, 郝士明<sup>2</sup>

(1. 北京科技大学 冶金与生态学院, 北京 100083; 2. 东北大学 材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110004)

**摘 要:** 相图计算作为材料设计的一部分受到了人们更多的重视. 本文概述了相图计算的优点, 简要评述了相图计算方法的发展现状和前沿研究, 着重强调了将第一性原理计算和相图计算方法相结合以及基于相图计算热力学数据库预测体系物理性质对于材料设计和冶金过程优化的重要性.

**关键词:** 相图计算; 热力学; 动力学; 第一性原理计算

**中图分类号:** TG 113. 14    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1671-6620(2005)02-0083-08

## New progress of CALPHAD approach

QIAO Zhi-yu<sup>1</sup>, HAO Shi-ming<sup>2</sup>

(1. School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science & Technology Beijing, Beijing 100083, China;  
2. College of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

**Abstract:** As a part of materials design, CALPHAD approach attracts more and more attention. Following an overview of the advantages of CALPHAD approach, its current status and trends are summarized. It is emphasized that to incorporate more ab-initio results from first principle calculation into CALPHAD database (both of thermodynamics and kinetics) and to predict the physical properties of the system based on CALPHAD thermodynamic database are of great importance for materials design and metallurgical processing.

**Key words:** calculation of phase diagram; thermodynamics; kinetics; first-principles calculation

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,其重要性已被冶金、材料、化工、地质工作者……广为认同. 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,但即使测定一个三元系相图的实验工作量也是相当庞大的,更何况大量(如 50 个元素组成的三元合金系达  $50! / 3! 47! = 19\,600$ )具有潜在用途的三元和多元体系. 相图是体系相平衡的几何图示,相图与热力学密切相关,由相图可以提取热力学数据(相图的解析),由热力学原理和数据也可构筑相图(相图的合成). 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 L. Kaufman, M. Hillert 和 I. Ansara 等人奠基,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),其实质正如《CALPHAD》杂志<sup>[1]</sup>的副标题所示:相图和热化学的计算机耦合 (Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry). 由 CALPHAD 方法获得的计算相图,由于热力学与相图间的高度自治性等一系列优点,使 CALPHAD 方法成为溶液理论及相图研究中最活跃的领域之一. CALPHAD 方法的发展在推动了溶液(液态溶液和固态溶液)模型研究的同时,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(如表面张力,粘度等)预测中的应用,使 CALPHAD 方

收稿日期: 2005-02-27.

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 50071009).

作者简介: 乔芝郁 (1938 - ), 男, 江苏泰州人, 北京科技大学教授, 博士生导师, E-mail: zyqiao@metall.ustb.edu.cn; 郝士明 (1938 - ), 男, 吉林白城人, 东北大学教授, 博士生导师, haoshmg@163.com

法成了材料设计、冶金和化工等过程模拟的重要工具,使相平衡研究真正成了材料设计的一部分<sup>[2~3]</sup>.相图计算的原理、方法和三大要素(热力学数据库、溶液模型和计算软件)及其在相图评估和优化(assessment and optimization)、材料设计和冶金工艺过程优化中的应用在有关专著<sup>[2~6]</sup>、杂志(如《CALPHAD》和《J. of Phase Equilibria and Diffusion》等)和文献<sup>[7~9]</sup>中已有详尽的论述.本文仅将简要概述相图计算研究的最新进展,尤其是在 CALPHAD 方法与第一性原理计算相

结合、热力学计算与动力学模拟相结合、基于热力学数据库预测体系物理性质和计算软件方面的进展.

如图 1 所示,由于上述进展,现今 CALPHAD 方法的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量子化学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、建立新一代计算软件和多功能数据库(multi-function database),其科学内容十分丰富,已成为材料科学比较成熟的重要分支.

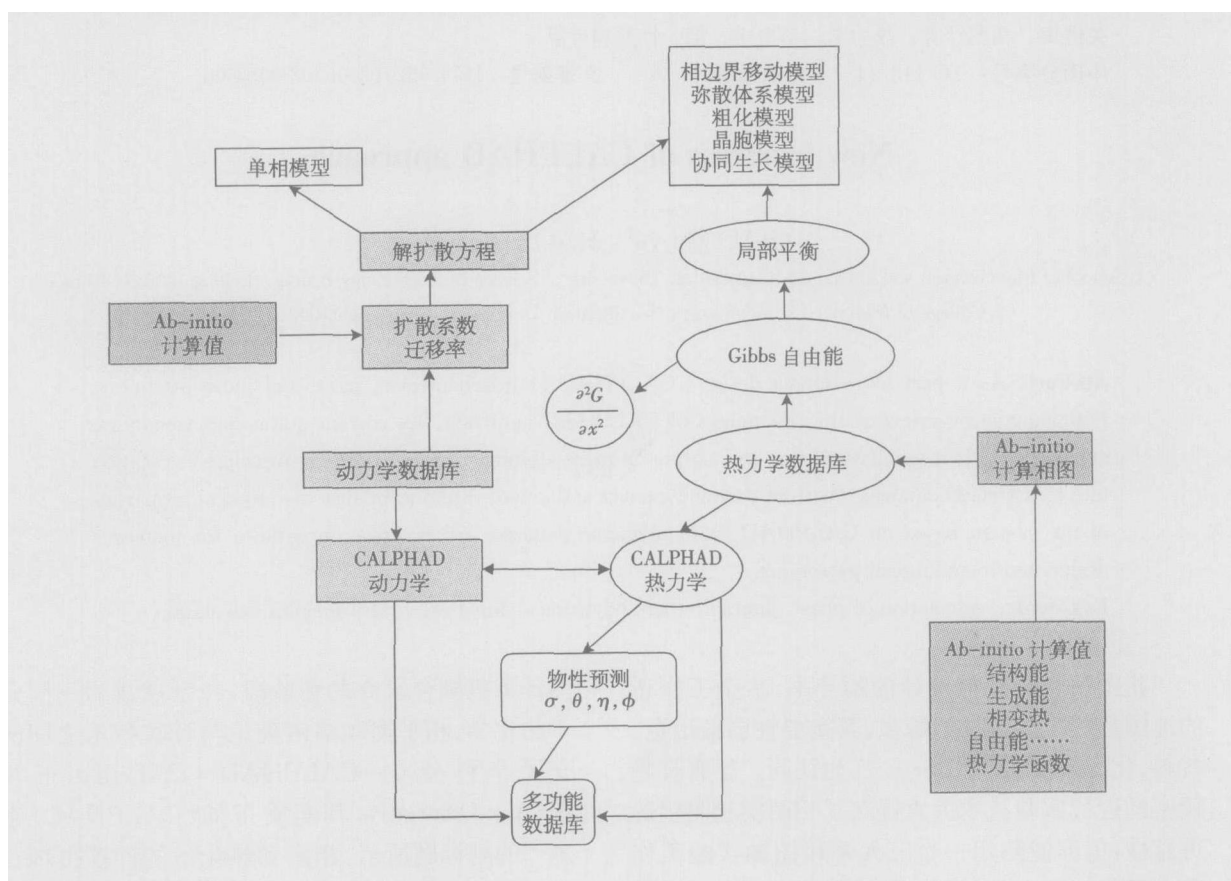


图1 第一性原理计算 - 相图计算(热力学和动力学)组合

Fig 1 Schematic of mixed Ab initio CALPHAD (thermodynamics & kinetics) method

## 1 CALPHAD 方法与第一性原理计算相结合

量子力学第一性原理(FP: First-Principles)计算即从头算(ab-initio)是指仅需采用5个基本物理常数: $m_0$ ,  $e$ ,  $h$ ,  $c$ ,  $k_B$  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.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,而不需要任何其他可调(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.近年来,基于诺贝尔化学奖得主 Korn W 的密度泛函理论(DFT: Density Function Theory)<sup>[10~12]</sup>的第一性原理计算同分子动力学相结合,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<sup>[13~17]</sup>.

### 1.1 预测体系的热力学性质,充实 CALPHAD 热力学数据库

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. 相图计算的实验基础是实测相图和体系中组元的 Gibbs 自由能(晶格稳定性参数)、固相和液相的混合热和 Gibbs 混合自由能及化合物的混合热和生成 Gibbs 自由能. 后者通常取自储存有用量热法, 蒸气压法, 电池电动势法等实验测定的热力学数据库(如 SGTE 单质和合金数据库, FACT 纯物质和溶液数据库等). 对于尚未测定的数据除进一步的实验测定研究外, 理论模型预测是重要的途径. 由于应用第一性原理计算能精确地获得体系的基态属性, 导致许多重要的实验发现, 而被誉为“计算机上的实验”. 近年来, 在运用第一性原理预测化合物性质方面的研究工作十分活跃, 如最近旅奥地利学者陈星秋(Chen Xingqiu)等人<sup>[18]</sup>用基于密度泛函理论的第一性原理(DFTFP)成功地计算了  $\text{MMn}_2$  ( $M: \text{Sr}, \text{Y}, \text{Lu}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Nb}$ ) 低温稳定相的生成热和 Ti-Al 系中三个化合物  $\text{TiAl}_3$ ,  $\text{TiAl}$ ,  $\text{Ti}_3\text{Al}$  的生成热, 计算结果与有关实验数据十分吻合, 远优于用 Miedema 模型的计算结果.

在相图计算中对于尚未测定的数据, 如化学计量化合物生成 Gibbs 自由能可以较容易地由已知的热力学和相图数据基于 CALPHAD 优化技术获得, 但仍需要专门的知识及有关体系的信息. 而非化学计量化合物生成 Gibbs 自由能的优化通常需要用较复杂的模型, 如广为使用的亚点阵模型(sub-lattice Model), 因此预测亚点阵模型中组元化合物(component compound)未知的热力学性质就十分重要. 储茂友等<sup>[19]</sup>在应用第一性原理计算  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  基 0 相合金的有序-无序转变时, 用第一性原理 LMTO-ASA (muffin-tin 轨道线性组合及原子球近似) 方法计算出了根据亚晶格模型构造的  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  基 0 相合金 27 个组元化合物和 Ti, Al, Nb 单质各自的总能量, 通过自由能最小原理计算了不同温度下 Ti, Al, Nb 原子在三个亚晶格中的占位分数就是一个成功的算例.

### 1.2 ab-initio 相图计算

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, 典型的算例可参见文献[20]中 Ta-W 相图的计算. 第一性原理计算和集团变分法(CVM: Cluster Variation Method)或 Monte Carlo 方法模拟计算相结合可以直接计算相图, Colinet C<sup>[16]</sup>列表总结

了 68 个二元合金和 8 个三元合金 ( $\text{Fe}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{Si}_2$ ,  $\text{Ti-Al-Nb}$ ,  $\text{Ni-Al-Ti}(\text{fcc})$ ,  $\text{Ni-Al-Ti}(\text{bcc})$ ,  $\text{Ti-Al-Nb}$ ,  $\text{W-Mo-Cr}$ ,  $\text{Cd-Ag-Au}$ ,  $\text{LaNi}_{5(1-x)}\text{Co}_{5x}$ ) 的 ab-initio 计算相图, 并列出了计算方法和文献可供参考.

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可以进一步用 CALPHAD 方法预测多元合金系的热力学性质<sup>[15-17, 20, 21]</sup>和相图. 同时由于这类计算能预测亚稳相、金属间化合物的结构和合金的稳定性, 对于至今 CALPHAD 方法尚无法预测亚稳相和金属间化合物存在的体系以及充实热力学数据库用 CALPHAD 方法预测多元合金相图具有特殊的意义. 因此近年来, 围绕第一性原理研究合金相的稳定性 and 相变<sup>[16, 17, 21-27]</sup>、预测化合物的结构和性质<sup>[20-22, 28-38]</sup>、计算非化学计量合金相缺陷的生成能<sup>[39-41]</sup>、二元和三元合金相图的第一性原理计算<sup>[15-17, 21, 42-46]</sup>方面发表了一系列较高水平的论文, 成为研究的热点.

### 1.3 ab-initio 计算软件

迄今已开发了一系列量子化学第一性原理计算软件<sup>[17]</sup>, 本文仅简要介绍在相图计算领域应用较广的 VASP (Vienna ab initio Simulation Package) 软件包<sup>[47-49]</sup> (<http://www.cms.mpi.univie.ac.at/VASP>). 该软件包是维也纳大学和维也纳科技大学以 Hafner J 教授及 Kresse G 博士为首的研究群体开发的量子化学从头计算的大型软件, 是当今国际上应用最为广泛的从头计算的软件之一. VASP 软件包包含了多种高可信度的可以精确实现密度泛函理论(DFT)的方法. 由于 DFT 证明了粒子数密度函数为决定系统基态物理性质的基本变量, 从而使第一性原理计算金属、金属间化合物等的基本物理性质成为可能, 而 VASP 软件包中所包含的 USPP (Ultrasoft Pseudo Potential), FLAPW (Full-potential Linearized Augmented Plane Wave) 及 PAW (Projector Augmented-Wave) 等方法和计算程序是实现上述计算的有效工具. 近年来国际高水平学术杂志已发表了一批用 VASP 软件计算金属间化合物及组元金属 0 K 的生成热、生成自由能、相稳定性、磁性等基本物理和化学性质; 非化学计量金属间化合物缺陷的生成能; 有序-无序转变; 金属和金属间化合物中的扩散; 化合物的电子结构及材料的热膨胀系数等学术论文.

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。

## 2 CALPHAD 动力学

Saunders N 和 Miodownik A P 在《CALPHAD—A Comprehensive Guide》<sup>[1]</sup>一书中指出“尤其是当使用已在相平衡计算中被证明合理有效的数据时,热力学和动力学的结合是 CALPHAD 方法合乎逻辑的外延”。实际上早在上世纪 80 年代已经开始了合金热力学和动力学耦合的系列研究,瑞典皇家工学院(KTH)和马克斯普朗克(MPL)钢铁研究所的合作导致了与 Thermo-Calc 并行发展的 DICTRA (Diffusion Controlled Transformation) 动力学计算软件的形成<sup>[50]</sup>。该软件运用 Thermo-Calc 计算的热力学数据,通过同时解控制液态和固态相变的扩散和热力学方程对多元合金的扩散反应进行动力学模拟。一批涉及不同类型材料的论文<sup>[51~53]</sup>陆续发表,表明了这种结合是相变研究的通用途径。DICTRA 的通用结构如图 1 中的上边方框图所示,椭圆型框图作为 DICTRA 的子程序是 CALPHAD 热力学(如 Thermo-Calc 软件)提供的功能。因此 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( $\Phi$ )和动力学数据库中的迁移率(mobility)数据计算合金的互扩散系数(interdiffusion coefficient)。基于解多元扩散方程 DICTRA 中使用不同的模型,除了单相模型(one-phase model)外,其他图 1 所示五种模型均可使用 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,较新的算例有  $\varepsilon$  相不锈钢的沉积<sup>[51]</sup>、硬质合金的梯度烧结<sup>[52]</sup>、合金的瞬时液相焊接<sup>[53]</sup>、电子材料焊接<sup>[8]</sup>、基底和无铅焊料合金的界面反应<sup>[54,55]</sup>等。至今 Thermo-Calc-DICTRA 组合仍然是研究扩散型相变和模拟材料过程有力的工具,进一步的了解读者可参阅文献<sup>[56]</sup>。

## 3 基于热力学数据库的物理性质预测

CALPHAD 数据库储存了大量经过用 CALPHAD 方法优化评估具有高度热力学自治性的热力学数据,基于 CALPHAD 数据库的热力

学数据预测体系物理性质的关键是构造体系热力学性质与物理性质(表面张力、界面张力、黏度、扩散系数等)的关联方程。近年来基于 CALPHAD 数据库和 Butler 方程<sup>[57]</sup>预测高温熔体表面张力(液态金属和合金、炉渣、熔盐、熔铈)的研究十分活跃,并已应用于无铅钎料合金的设计<sup>[19,54,55,58~65]</sup>。本文以其为例予以讨论。

基于 CALPHAD 数据库和 Butler 方程预测合金表面张力的方程如下:

$$\sigma = \sigma_i + \frac{RT}{S_i} \ln \frac{X_i^S}{X_i^B} + \frac{1}{S_i} ({}^E G_i^S - {}^E G_i^B)$$

$$i = 1, 2, 3, \dots, n$$

$$S_i = 1.091 N_0^{1/3} \left( \frac{M_i}{\rho_i} \right)^{2/3}$$

$${}^E G_i^S = \beta {}^E G_i^B$$

$$\sum_{i=1}^n X_i^S = 1$$

$$0 \leq X_i^S \leq 1, i = 1, 2, 3, \dots, n$$

式中  $\sigma$  和  $\sigma_i$  是体系和纯组元  $i$  的表面张力,  $T$  是热力学温度,  $R$  是摩尔气体常数,  $X_i^S$  和  $X_i^B$  是组元  $i$  在表面相和体相的摩尔分数,  $S_i$  是组元  $i$  的摩尔面积,可由下式获得:  $S_i = 1.091 N_0^{1/3} (M_i/\rho_i)^{2/3}$ 。  ${}^E G_i^S$  和  ${}^E G_i^B$  分别是组元  $i$  表面相和体相的超额自由能,关键参数  ${}^E G_i^S$  可以来自 CALPHAD 热力学数据库或者由 CALPHAD 技术优化获得。Speiser 等人<sup>[66]</sup>提出了获得  ${}^E G_i^S$  的模型方程式:  ${}^E G_i^S = \beta {}^E G_i^B$ ,即表面相的超额自由能和体相超额自由能具有同样的和温度与成分的关系,只是将体相超额自由能表达式中  $X_i^B$  用  $X_i^S$  代替并乘以参数  $\beta$  便可得到表面相超额自由能。 $\beta$  是一个经验或半经验的参数,不同的高温熔体,  $\beta$  取不同的值。合金体系视  $\beta$  为表面相与体相中配位数比例参数( $Z^S/Z^B$ )。Speiser 等人<sup>[66]</sup>假设液态合金是密排结构,这样体相中原子的配位数为 12 ( $Z^B = 12$ ),而表面相中原子的配位数为 9 ( $Z^S = 9$ ),因此  $\beta$  最常用的取值是 3/4。然而  $\beta$  也可能受其他因素的制约,如表面相内键能的改变,原子位置的重新排列等等,对于合金体系  $\beta$  合理的取值为 0.75 ~ 0.83<sup>[58,60,65]</sup>。基于 Butler 方程和 CALPHAD 热力学数据库,乔芝郁<sup>[65]</sup>等开发了计算二元和多元体系表面张力的计算程序 STCBE (Surface Tension Calculation based on Butler Equation),并应用于计算液态合金等各类高温熔体二元,三元和多元体系表面张力随成分的变化以及表面相成分与体相成分的关系<sup>[65]</sup>。Tanaka T<sup>[58,60]</sup>等,乔芝郁<sup>[58,61,63,64]</sup>等, Ishida K 和 Liu X J<sup>[54,55,59,62]</sup>等将

基于 Butler 方程的表面张力计算成功运用于无铅焊料合金的设计,改善了无铅焊料合金的润湿性.有关基于 CALPHAD 热力学数据库预测界面张力<sup>[67~71]</sup>,黏度<sup>[72]</sup>,扩散系数<sup>[50]</sup>等物理性质的研究可参阅文献.

上述基于 CALPHAD 数据库和 Butler 方程预测高温熔体表面张力的方法的新应用是估算纳米尺度对二元合金相图的影响. Tanaka T<sup>[57,60,73]</sup> 等考虑到对于含有半径为  $r$  微颗粒的 A-B 二元合金总自由能  $\Delta G^T = \Delta G^B + \Delta G^S$ ,其中  $\Delta G^B$  为  $r = \infty$  时的总自由能  $\Delta G^T$ ,即体相的自由能,而在含有微小颗粒时表面能对  $\Delta G^S$  的贡献可用下式表达:

$$\Delta G_{\text{Surface}} = \frac{2\sigma^L V^L}{r} - \frac{2(\sigma_A^S V_A^S + \sigma_B^S V_B^S)}{r}$$

式中  $\sigma^L$  为液态合金的表面张力,  $V^L$  为液态合金的摩尔体积,  $\sigma^A$  和  $\sigma^B$  分别为 A 和 B 的表面张力.  $V_A^S$  和  $V_B^S$  为纯固态 A 和 B 的摩尔体积. 按包含液态合金的表面张力  $\sigma^L$  贡献的  $\Delta G^T = \Delta G^B + \Delta G^S$  计算的纯 Au 的熔点和 Cu-Pb 合金相图与颗粒大小的关系分别如图 2 和图 3 所示.

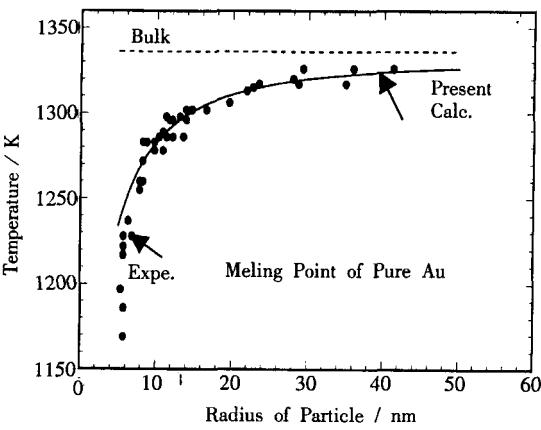


图 2 颗粒大小对纯金熔点的影响<sup>[74]</sup>  
Fig 2 Effect of particle size on the melting point of pure Au<sup>[74]</sup>

4 相图计算数据库和软件

集成热化学数据库 (Integrated Thermochemical Database)<sup>[75]</sup> 不仅包含了经过用 CALPHAD 方法优化评估具有高度热力学自治性的热力学数据和先进的计算软件,而且能为社会迅速提供数据和程序服务. 当今国际上最重要的热化学数据库和计算软件是 Thermo-Calc 和 FACTSage,正在发展的新一代相图计算软件是

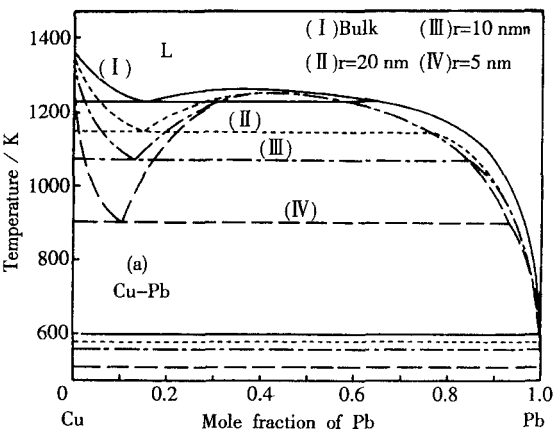


图 3 颗粒大小对 Cu-Pb 相图的影响<sup>[60]</sup>  
Fig 3 Effect of particle size on the phase diagram of Cu-Pb alloy<sup>[60]</sup>

PANDAT.  
4.1 Thermo-Calc and Thermo-Calc Windows (TCW)<sup>[76]</sup> <http://www.thermocalc.se/>  
以 Hillert M, Sundman B, Jansson B 等的著作与论文为基础,由 1981 推出 Thermo-Calc 第一版至 2002 年的 Thermo-Calc version P,经过 20 多年的努力 Thermo-Calc 软件已成了数据齐全、功能众多的、在国际上得到广泛应用(尤其是合金体系)的相图计算软件包. 该软件包含了欧洲共同体热化学学科组 (SGTE: Scientific Group Thermodata Europe) 的 SGTE 纯物质 (SSUB)、溶液 (SSOL) 和二元合金 (BIN) 数据库以及众多的合金和材料数据库: TC 不锈钢/合金 (TC-FE2000), TCAB 镍基超合金 (TC-NI), 铝基合金 Al (TT-Al), 钛基合金 (TT-Ti), 镁铝基合金 (TT-Mg), 镍铝基合金 (TT-Ni) 数据库. Thermo-Calc 软件含有各种功能模块 13 个,主要有用于多元复相平衡和相图计算的 POLY-3、用于评估热力学参数的 PARROT、用于处理 Gibbs 自由能的 GIBBS\_ENERGY\_SYSTEM、用于数据库操作的 DATABASE\_RETRIEVAL、用于分步模拟化学反应的 REACTOR\_SIMULATOR\_3、用于以 Scheil 模型模拟凝固过程的 SCHEIL\_SIMULATION、分别处理位势相图和 E-pH 图的 POTENTIAL\_DIAGRAM 和 POURBAIX\_DIAGRAM,以及简易处理二元和三元相图的 BINARY\_DIAGRAM\_EASY 和 TERNARY\_DIAGRAM 等.

如节 2 所阐述的 Thermo-Calc-DICTRA 是材料热力学和动力学软件相结合的范例,已在材料烧结,热处理和表面处理等领域获得了成功的应用<sup>[51~55]</sup>.

近年来,研制并正在不断完善的在微软视窗界面上运行的 TCW,使材料、冶金和环境等工作能方便地运用 Thermo-Calc,典型的应用示例是在 Al-Mg-Si 体系用 TCW 进行 Scheil-Gulliver 模拟<sup>[76]</sup>.

#### 4.2 FACTSage<sup>[77]</sup> <http://www.factsage.com>

具有 25 年历史的分别由加拿大蒙特里尔大学 Pelton A. D 和 Bale W. C 教授领导的研究组以及德国 GTT 公司的 Hack K 和 Eriksson G 博士研制的相图软件 FACT-Win/F\* A\* C\* T\* 和 Chemsage/SOLGASMIX,在 2001 年有机融合为 FACTSage 软件包,其最新版本为 FACTSage Version 5.3.1(2004.11). 该软件包在微软视窗界面上运行,具有优异的提供系统信息、数据库、计算和管理功能,使用方便. 通过近十年来加拿大、德国、美国、澳大利亚等国的国际合作,FACTSage 软件包中的 FACT 溶液数据库包含了含有  $S^{2-}$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $PO_4^{3-}$ 、 $CO_3^{2-}$ 、 $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $HOH$ 、 $H_2O$  稀溶质的  $SiO_2$ - $CaO$ - $Al_2O_3$ - $Ca_2O$ - $FeO$ - $MgO$ - $Na_2O$ - $K_2O$ - $TiO_2$ - $Ti_2O_3$ - $Fe_2O_3$ - $ZrO_2$ - $CrO$ - $Cr_2O_3$ - $NiO$ - $B_2O_3$ - $PbO$ - $ZnO$  熔体/玻璃体系经过精确评估的热力学数据,是目前国际上公认的最好的炉渣/玻璃数据库之一. 此外陶瓷固溶液、熔铈、熔盐以及浓溶液模型参数等特色也很鲜明. 值得着重指出的是 FACTSage 软件包中的 Equilib 模块应用自由能最小算法和 ChemSage 的热化学功能为使用者提供了一个强大的多元多相平衡计算平台,在复杂化学平衡计算和过程模拟领域中具有良好的国际声誉.

#### 4.3 PANDAT<sup>[78]</sup> <http://www.compuTherm.com>

从 20 世纪 90 年代起美国威斯康星大学 Chang A. Y(张永山)教授为首的研究组注意到了若干相图计算软件(如 Lukas 程序)基于局部平衡算法(local minimization algorithm),而且使用者需要专门的技巧和输入设定的初值,不仅不便使用而且难以完全避免局部平衡的出现,使计算失真. 为此陈双林、Chang A. Y<sup>[79]</sup>等充分讨论了稳定相平衡计算的重要性. 在此基础上 1996 年 Chang A. Y 创建了 CompuTherm LLC 公司致力于运用 C++ 语言研究 Windows 界面的新一代多元相图计算软件 PANDAT,其核心是 Pan-Engine-PANDAT 的计算引擎,具有系统信息管理和热力学与相平衡计算的功能. PANDAT 软件包的最大优点是即使自由能函数在一定成分范围内具有多个最低点的情况下,未必具有相图计算专业知识和计算技巧的使用者也能无需设定计

算初值使用 PANDAT 软件自动搜索多元多相体系的稳定平衡. 最近美国的 Chang A. Y, Chen S. L 和日本的 K. Ishida, Liu X. J(刘兴军)将 PANDAT 相图计算软件和无铅钎料合金数据库(包括 Pb, Bi, Sn, Sb, Cu, Ag, Zn, In 等元素)<sup>[54,55]</sup>相结合联合开发了无铅钎料合金相图计算软件,为材料工作者设计无铅钎料合金提供了有效而方便的工具.

有关其他热力学和相平衡计算软件的进展,如日本的 MALT 和英国的 MTDATA,作者可分别参阅文献[80,81]和网页 <http://www.kargaku.com/malt> 和 <http://www.npl.co.uk/npl/cmmt/mtdata>.

## 5 结束语

CALPHAD 方法 30 多年来经过几代人的努力,已成为材料设计的重要工具和材料科学比较成熟的分支,其进一步的发展需要注入新思想、新方法和新软件. 基于近年来 CALPHAD 方法的研究进展,笔者认为量子化学第一性原理、集团变分法(或分子动力学)和 CALPHAD 方法的组合(Mixed FP-CVM-CALPHAD Method),热力学和动力学的耦合及多功能数据库的建立和新一代计算软件的完善将是今后一段时间 CALPHAD 研究的热点,并将促使其迈入一个新的阶段. 当校对本文时,笔者阅读了 Chang Y. A 等人最近发表的论文<sup>[82]</sup>“相图计算:过去,现在和将来”,文中对相图计算发展的现状和前景,尤其是对新一代计算软件的开发和溶液理论模型的改进作了深入的讨论,值得阅读.

## 参考文献:

- [1] Saunders N, Miodownik A. P. CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams) —A comprehensive guide[M]. Great Britain: Elsevier Science Ltd, 1998.
- [2] Kaufman L, Bernstein H. Computer calculation of phase diagrams[M]. N. Y.: Academic Press, 1970.
- [3] 希拉特 M. 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.
- [4] Hillert M. Phase diagrams and phase transformations—their thermodynamic basis[M]. U. K., Cambridge: Cambridge University Press, 1998.
- [5] 郝士明. 材料热力学[M]. 北京:化学工业出版社, 2004.
- [6] 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.
- [7] 郝士明. 作为材料设计基础的相图研究[J]. 材料与冶金学报, 2002, 1(1): 3-8.
- [8] 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): 1343-1349.
- [9] 乔芝郁, 谢允安, 曹战民, 等. 无铅锡基钎料合金设计和合金

- 相图及其计算[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(11): 1789 - 1798.
- [10] Kohn W. Nobel lecture: electron structure of matter wave functions and density functionals[J]. Rev Mod Phys, 1999, 71: 1253 - 1279.
- [11] Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous electron gas[J]. Phys Rev, 1964, 136: B864 - 871.
- [12] Kohn W, Sham L J. Quantum density oscillations in an inhomogeneous electron gas[J]. Phys Rev, 1965, 137: A1697 - 1705.
- [13] Dreizler R M, Gross E K U. Density functional theory [M]. Berlin: Springer-Verlag, 1990.
- [14] Parr R G, Yang W. Density functional theory of atoms and molecules[M]. New York: Oxford, 1989.
- [15] Turchi P E A. Thermodynamics of materials: from Ab initio to phenomenology[A]. 李均钦. 第十二届全国相图学术会议论文集[C]. 深圳: 2004. 17 - 22.
- [16] Colinet C. Phase diagram calculation: 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.
- [17] 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. 3 - 26.
- [18] 陈星秋, 严新林, 丁学勇, 等. 化合物生成焓: 一百年和密度泛函量子机制的原子模型新时代[J]. 中国稀土学报, 2004, 24: 1 - 7.
- [19] 储茂友, 吴波, 沈化森, 等. 应用第一性原理计算  $\text{Ti}_2\text{AlNb}$  基 0 相合金的有序无序转变[A]. 宋彭生. 第十一届全国相图学术会议论文集[C]. 西宁: 2002. 213 - 218.
- [20] 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 - 433.
- [21] 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.
- [22] Mohri T, Chen C. First principles calculations of phase stability, equilibria and transformation dynamics[A]. 李均钦. 第十二届全国相图学术会议论文集[C]. 深圳: 2004. 1 - 4.
- [23] Mohri T, Chen C. First-principles Investigation of L1<sub>0</sub>-disorder phase equilibrium in Fe-Pt System [J]. Materials Trans, 2002, 43: 2104 - 2109.
- [24] Chen C, Atago T, Mohri T. First-principles study for ordering and phase separation in the Fe-Pd system[J]. J Phys: Condens Matter, 2002, 14: 1903 - 1913.
- [25] Mohri T, Horiuchi T, Uzawa H, et al. Theoretical investigation of L1<sub>0</sub>-disorder phase equilibria in Fe-Pd alloy system[J]. J of Alloys Compounds, 2001, 317 - 318 (12): 13 - 18.
- [26] Turchi P E A, Kuentzler R, Waterstrat R M, et al. Electronic and phase stability properties of V-X (X = Pd, Rh, Ru) Alloys[J]. J Phys: Condens Matter, 2004, 16: 5615 - 5630.
- [27] Mohri T, Chen C. First-principles investigation of L1<sub>0</sub>-disorder phase equilibria of Fe-Ni, -Pd, and -Pt binary alloy systems[J]. J of Alloys Compounds, 2004, 383 (1 - 2): 23 - 31.
- [28] Chen X Q, Wolf W, Podloucky R, et al. "Comment on Enthalpies of formation of binary laves phases" Intermetallics, 2002, 10: 579-595 [J]. Intermetallics, 2004, 12: 59 - 63.
- [29] Colinet C, Pasturel A. Ab-initio calculation of the formation energies of L1<sub>2</sub>, D0<sub>22</sub>, D0<sub>23</sub> and one dimensional long period structures in  $\text{TiAl}_3$  compounds [J]. Intermetallics, 2002, 10: 751 - 764.
- [30] Colinet C, Pasturel A. Ab-initio calculation of enthalpies of formation of intermetallic compounds and enthalpies of mixing of solid solutions[J]. Intermetallics, 2003, 11 (11 - 12): 1095 - 1102.
- [31] Turchi P E A, Gonis A, Drchal V, et al. First-principles study of stability and local order in substitutional Ta-W alloys [J]. Phys rev, 2001, B64: 085112 - 1, 085112 - 8.
- [32] Berne C, Pasturel M, Sluite M, et al. Ab initio study of metastability in refractory metal based systems[J]. Phys Rev Lett, 1999, 83 (8): 1621 - 1623.
- [33] Van de Walle A, Ceder G, Waghmare U V. First-principles computation of the vibrational entropy of ordered and disordered  $\text{Ni}_3\text{Al}$  [J]. Rev letter, 1998, 80 (22): 4911 - 4914.
- [34] Grimvall G. Reconciling Ab-initio and semiempirical approach to lattice stabilities[A]. Turchi P E A, Gonis A, Shull R D. CALPHAD and Alloy Thermodynamics [C]. USA: TMS, 2002.
- [35] Van de Walle A, Ceder. First-principles computation of the vibrational entropy of ordered and disordered  $\text{Pd}_3\text{V}$  [J]. Phys Rev B, 2000, 61 (9): 5972 - 5978.
- [36] Genser O, Hafner J. Structure and bonding in crystalline and molten Li-Sn alloys: a first-principles density functional study[J]. Phys Rev B, 2001, 63: 144204 - 1, 144204 - 15.
- [37] Wu P, Hong M J. First principles calculation of thermal expansion coefficient part 1, cubic metals[J]. J of Alloys & Compounds, 2002, 343: 71 - 76.
- [38] Mohri T, Terakura K, Oguchi T, et al. First principles calculation of thermodynamic properties of noble metal alloys [J]. Acta Metall, 1988, 36 (3): 547 - 553.
- [39] Schweiger H, Semenova O, Wolf W, et al. Energetics of point defect formation in  $\text{Ni}_3\text{Al}$  [J]. Scripta Materialia, 2002, 46: 37 - 41.
- [40] Fu C L, Painter G S. Point defects and the binding energies of boron near defect sites in  $\text{Ni}_3\text{Al}$ : a first-principles investigation[J]. Acta Mater, 1997, 45 (2): 481 - 488.
- [41] Bester G, Meyer B, Fahnle M. Atomic defects in  $\text{DO}_3$ - $\text{Ni}_3\text{Sb}$ : Ab initio study[J]. Phys Rev B, 1998, 57 (18): 56 - 59.
- [42] Van de Walle A, Ceder G. Automating first-principles phase diagram calculation[J]. J of Phase Equilibria, 2002, 23 (4): 348 - 359.
- [43] Lechermann F, Fahnle M. Ab-initio statistical mechanics for alloy phase diagrams and ordering phenomena including the effect of vacancies[J]. Phys Rev B, 2000, 63: 12104 - 1 - 12104 - 4.
- [44] Colinet C, Pasturel A. Theoretical calculation of the phase diagram between one-dimensional long-period structures in the quasi binary sections:  $\text{Pd}_{3x}\text{Rh}_{3(1-x)}\text{V}$ ,  $\text{Pt}_{3x}\text{Rh}_{3(1-x)}\text{V}$ , and  $\text{Pt}_3\text{V}_x\text{Ti}_{(1-x)}$  [J]. CALPHAD, 2002, 26 (4): 563 - 571.
- [45] Ozolins V, Wolverton C, Zunger A. Cu-Au, Ag-Au, Cu-Ag, and Ni-Au intermetallics: first-principles study of phase diagrams and structures[J]. Phys Rev B, 1998, 57 (11): 6427 - 6445.
- [46] Hirschl R, Hafner J, Jeanvoine Y. The phase diagram and electronic structure of Pd-V Ab-initio density functional calculations[J]. J Phys: Condens matter, 2001, 13: 3545 - 3572.
- [47] Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculation using a plane-wave basis set

- [J]. Phys Rev B, 1996, 54(16): 11169 - 11186.
- [48] Kresse G, Furthmuller J. Efficiency of ab initio total-energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set[J]. Comput Mat Sci, 1996, 6: 15 - 50.
- [49] Kresse G, Hafner J. Norm-conserving and ultrasoft pseudo-potentials for first-row and transition elements[J]. J Phys: Condens Matter, 1994(6): 8245 - 8257.
- [50] Agren J. Computer simulations of diffusional reactions in complex steels[J]. ISIJ International, 1992, 32: 291 - 29.
- [51] Schwind M, Kallqvist J, Nilsson J O, et al. Sigma phase precipitation in stainless steel[J]. Acta Mater, 2000, 48: 2473 - 2481.
- [52] Ekroth M, Frykholm R, Lindholm M, et al. Gradient sintering of cemented carbides[J]. Acta Materialia, 2000, 48: 2177 - 2185.
- [53] Campbell C, Boettinger W J. Transient liquid phase binding of alloys[J]. Metall Mater Trans A, 1991, 22A: 1745 - 1752.
- [54] Liu X J, Takaku Y, Ohnuma I, et al. Design of Pb-free solders in electronic packing by computational thermodynamics and kinetics[A]. 宋彭生. 第十一届全国相图学术会议论文集[C]. 西宁: 2002. 10 - 13.
- [55] Ishida K. Application to non-ferrous systems[A]. Mohri T. Phase diagrams as a tool for advanced materials design[C]. Hokkaido Japan: Hokkaido University, 2003. 41 - 48.
- [56] Anderson J O, Helander T, Hoglund L, et al. Thermo-calc and dictra, computational tools for materials science[J]. CALPHAD, 2002, 26(2): 273 - 312.
- [57] Butler J A V. The thermodynamics of the surfaces of solutions[J]. Proc Roy Soc A, 1932, 135: 348.
- [58] Qiao Z Y, Tanaka T. Prediction of surface and interfacial tension based on thermodynamic data and CALPHAD approach[A]. Mohri T. Phase diagrams as a tool for advanced materials design[C]. Hokkaido Japan: Hokkaido University, 2003. 49 - 64.
- [59] Ohnuma I, Liu X J, Ohtani H, et al. Thermodynamic database for micro soldering alloys[A]. Grassie K. Functional Materials (Vol. 13) [C]. New York: Wiley-VCH Euromat-99, 2000. 69 - 75.
- [60] Tanaka T. Application of thermodynamic database to evaluation of surface properties of alloys and ionic mixtures[A]. 李均钦. 第十二届全国相图学术会议论文集[C]. 深圳: 2004. 9 - 15.
- [61] 徐艳坤, 李作安, 曹战民, 等. Sn-Zn-M (M: Bi, In, Ag) 无铅钎料合金的表面张力[A]. 李均钦. 第十二届全国相图学术会议论文集[C]. 深圳: 2004. 45 - 49.
- [62] Liu X J, Inohana Y, Takaku Y, et al. Experimental determination and thermodynamic calculation of the phase equilibria and surface tension in the Sn-Ag-In system[J]. JEM, 2002, 31(11): 1139 - 1150.
- [63] 乔芝郁, 谢允安, 严丽君, 等. 合金表面张力的模拟计算及在钎料合金设计中的应用[A]. 北京科技大学. 纪念肖纪美院士八十寿辰文选[C]. 北京: 科学出版社, 2000. 238 - 249.
- [64] 徐艳坤, 李作安, 袁文霞, 等. Sn-Zn 基低温无铅钎料合金的表面性质研究[J]. 自然科学进展, 2005, 15(5): 231 - 237.
- [65] Qiao Z Y, Yan L J, Cao Z M, et al. Surface tension prediction of high-temperature melts[J]. J of Alloys and Compounds, 2001, 325: 180 - 189.
- [66] Speiser R. Surface tension of binary liquid alloys[J]. Scripta Metall, 1987, 21: 687 - 693.
- [67] Nishizawa T, Ohnuma I, Ishida K. Correlation between interfacial energy and phase diagram in ceramic system[J]. Journal of Phase Equilibria, 2001, 22: 269 - 275.
- [68] Kang L T, Qiao Z Y, Yuan B Y, et al. Calculation of interfacial tension based on sub-lattice model and thermodynamic data[J]. CALPHAD, 2003, 27: 57 - 64.
- [69] Qiao Z Y, Kang, Cao M, et al. Approximate estimation of interfacial tension between the multi-component high temperature melts[J]. CAMP-ISIJ, 2003, 16: 868 - 872.
- [70] Wang C P, Liu X J, Ohnuma I, et al. Formation of immiscible alloy powders with egg-type microstructure[J]. Science, 2002, 297: 990.
- [71] Tanaka T, Hara S. Application of thermodynamic database to evaluation of interfacial tension between liquid steel and molten slags[J]. Z Metall, 1999, 90(5): 348-354.
- [72] Tanaka T, Hack K, Hara S. Use of thermodynamic data to determine surface tension and viscosity of metallic alloys[J]. MRS Bulletin, 1999, 24(4): 45 - 49.
- [73] Tanaka T, Hara S. Thermodynamic evaluation of surface tension of liquid metal-oxygen systems[J]. Steel research, 2001, 72: 439 - 445.
- [74] Sambles J R. An electron microscope study of evaporating gold particles: the Kelvin equation for liquid gold and the lowering of the melting point of solid gold particles[J]. Proc Roy Soc London, 1971, A324: 339 - 351.
- [75] Bale C W, Eriksson G. Metallurgical thermochemical database-A review[J]. Canada Metallurgical Quarterly, 1990, 29(2): 105 - 113.
- [76] Anderson J O, Helander T, Hoglund L, et al. Thermo-Calc and Dictra, computational tools for materials[J]. CALPHAD, 2002, 26(2): 273 - 312.
- [77] Bale C W, Chartrand P, Degterov S A, et al. FactSage thermochemical software and databases[J]. CALPHAD, 2002, 26(2): 189 - 228.
- [78] Chen S L, Daniel S, Zhang F, et al. The PANDAT software package and its application[J]. CALPHAD, 2002, 26(2): 175 - 188.
- [79] Chen S L, Daniel S, Zhang F, et al. On the calculation of multicomponent stable phase diagrams[J]. J of phase equilibria, 2001, 22(4): 373 - 379.
- [80] Yokokawa H, Yamauchi S, Matsumoto T. Thermodynamic database MA TL for windows with gem and CHD[J]. J of phase equilibria, 2001, 22(4): 155 - 166.
- [81] Davis R H, Dinsdal T, Gsby J A, et al. MTDATA-thermodynamic and phase equilibrium software from National Physical Laboratory[J]. J of phase equilibria, 2001, 22(4): 229 - 272.
- [82] Chang Y A, Chen S L, Zhang F, et al. Phase diagram calculation: past, present and future[J]. Progress in Materials Science, 2004, 49: 313 - 345.