

文章编号: 1007-1229(2007)03-0018-03

# 计算机在相图热力学计算中的应用

董跃华, 李雯

(江西理工大学信息工程学院, 江西 赣州 341000)

**摘要:** 简述了计算机在相图计算中的应用, 对当前世界上使用最为广泛的两款相图计算软件进行了比较.

**关键词:** 计算机; 相图计算; 应用

**中图分类号:** TG113.14 **文献标识码:** A

## The Application of Computers in Calculating Phase Diagrams

DONG Yao-hua, LI Wen

(Faculty of Information Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

**Abstract:** The application of computers in calculating phase diagrams is reviewed. Two kinds of the most widely used software are introduced and then compared with each other.

**Key words:** computer; phase diagram; application

### 0 引言

相图, 是研究体系的平衡性质与温度、压力及组成之间的联系并用几何图形表达出来, 即用相图中的点、线、面、体把不同温度压力条件下平衡体系的各个相、相组成及各相之间相互转变关系反映出来<sup>[1]</sup>. 相图的直观性和整体性使得相图在材料科学中得到了广泛的应用, 如材料成分的设计、界面反应的预测等等, 被誉为材料科学的“地图”。

在 20 世纪 80 年代以前, 相图计算一般依靠手工, 其计算过程复杂、绘制手段单一、结果精确度差, 不能满足当今时代材料设计等行业对相图的要求, 而计算机的发展正好为解决这一问题提供了前所未有的机遇。

### 1 相平衡计算原理

相平衡的条件为同一组元在各相中的化学势相等<sup>[2]</sup>:

$$\mu = \mu$$

在二元系中由公切线法则:

$$\mu = G_m + (1 - X_i) \frac{\partial G_m}{\partial X_i}$$

式中:  $G_m$  为体系总摩尔自由能;  $X_i$  为  $i$  组元相对含量。

在多元系中:

$$\mu = G_m + \sum_{j=2}^r (X_j - X_i) \frac{\partial G_m}{\partial X_i}$$

收稿日期: 2007-03-20

作者简介: 董跃华 (1964- ), 女, 高级实验师。

合金体系每摩尔的总自由能应为各组元摩尔自由能之和加上混合自由能, 由下式表述:

$$G_m = \left( \sum X_i \cdot G_i^0 \right) - TS_m^{idea} + G_m^{ex}$$

式中:  $G_i^0$  为纯  $i$  组元摩尔自由能;  $T$  为绝对温度;  $S_m^{idea}$  为理想摩尔混合熵;  $G_m^{ex}$  为过剩自由能. 根据上式可以得到绝大多数的纯组元的自由能, 但过剩自由能的表达成为相图计算的关键.

由于  $G_i^0$  为纯  $i$  组元摩尔自由能, 故当合金成分趋近于纯组元时,  $G_m^{ex}$  变为零. 对于二元系可采用下列方程式作为过剩吉布斯自由能的一级近似表达式:

$$G_m^{ex} = X_A X_B L_{AB} = X_A X_B \sum_{k=0}^N (X_A - X_B)^k ({}^{(k)}L_{AB})$$

式中:  $({}^{(k)}L_{AB})$  表示组元间第  $k$  级相互作用参数, 一般由下式近似计算:

$$({}^{(k)}L_{AB}) = A^{(k)} + B^{(k)}T + C^{(k)}T \ln T$$

式中:  $A^{(k)}$ 、 $B^{(k)}$ 、 $C^{(k)}$  均为待计算的常数.

因此在相平衡计算中, 若计算出组元相互作用参数表达式中的各个常数, 该体系平衡相图便应运而生. 当然, 此方法可以相应地推广至三元系甚至多元系相平衡的计算中.

## 2 常用相图热力学计算软件

当前, 世界上最为广泛应用的相图热力学计算软件有两种: 瑞典的 Thermo- Calc 软件和美国的 Pandat 软件.

### 2.1 Thermo- Calc 软件

Thermo- Calc<sup>[3]</sup> 是一款始于 1981 年的计算软件, 其后台操作语言为 Fortran 语言, 可用于计算相平衡、相图、相变以及相应的热力学性质, 被广泛应用于化学、冶金、材料科学、合金设计、生物化学、半导体等领域. Thermo- Calc 软件在计算相图时的工作流程图如图 1 所示.

### 2.2 Pandat 软件

Pandat<sup>[4]</sup> 起步较晚, 直到 20 世纪 90 年代中期才发展起来, 其后台操作语言为 C++ 语言, 但 Pandat 软件的相图计算原理、程序思路与 Thermo- Calc 软件相似.

### 2.3 Thermo- Calc 软件与 Pandat 软件的对比

(1) 适用人群. Thermo- Calc 软件适用于科研人员以及工程人员, 而 Pandat 软件一般适用于工程人员. 其原因在于, Thermo- Calc 软件允许操作者修改体系中任意一个相的外部条件从而对热力学参数加以优化或者对各种热力学性质进行模拟, 如体系中任意一个相的活度、化学势、混合焓、熵等均可以用作优化的条件, 因此, 大大方便了科研人员在相图优化计算过程中对各种实验数据的编辑整理. 另外, Thermo- Calc 软件在一次相图计算中最多可允许加入 40 个组元进行计算, 拓宽了该软件的使用界限.

例如, HeXC 等<sup>[5]</sup> 在利用 Thermo- Calc 软件外推 Cu- Ag- Zr 三元等温截面前对 Cu- Ag 二元体系进行了

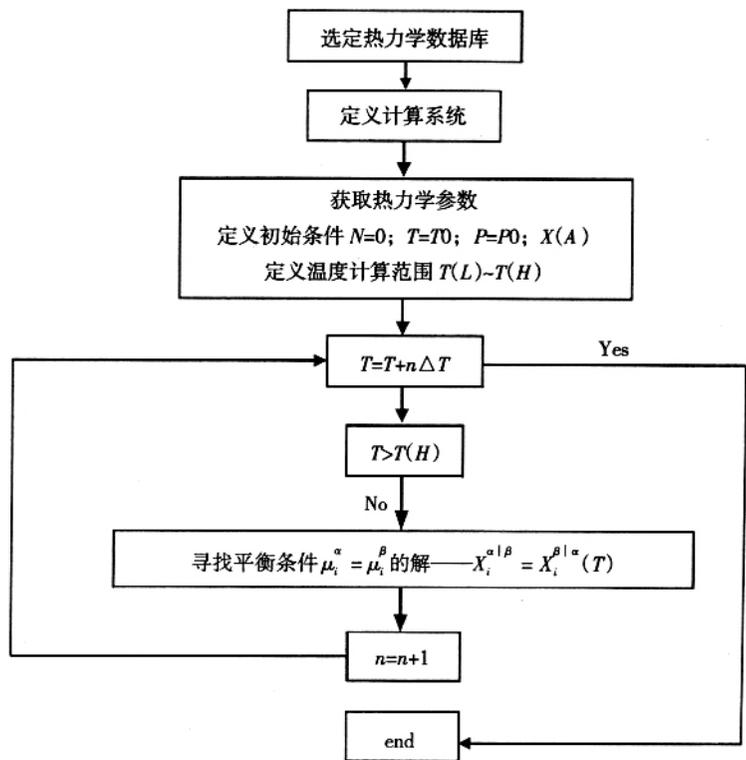


图 1 Thermo- Calc 软件计算相图流程图

热力学优化.在优化过程中,实验相图数据自然成为重要的优化依据(如图2所示).除此之外,不同温度下的液相混合焓也可以很方便地附加到优化结果图中进行对比,结果如图3所示.Pandat软件虽同样可以计算相图和液相混合焓,但由于受到该软件在修改参数以及添加实验数据进行对比等操作的限制,不便于科研人员在相图优化时对实验数据进行分析.

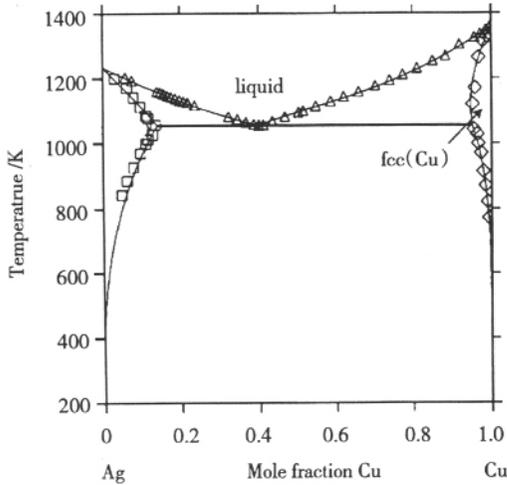


图2 优化的Cu-Ag二元相图与实验值的比较

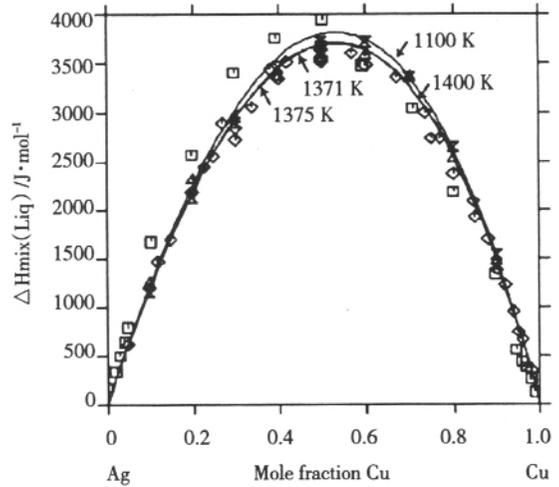


图3 不同温度下液相混合焓的计算值与实验值的比较

(2) 使用界面. Pandat软件针对工程人员的使用,开发的界面相对要快捷、简便,操作以鼠标点击为主;而传统的Thermo-Calc软件主要针对科研人员设计,因此使用界面以命令输入的方式为主,对操作人员熟悉命令的要求较为严格.但是随着Thermo-Calc软件的适用人群的拓宽,该公司开发的TCW版本也趋向于操作的简洁,界面也更加友好.

(3) 对亚稳平衡的处理.在相图计算中,经常会出现亚稳平衡.图4所示为某一体系中各相的吉布斯自由能,体系中有两个稳定相: fcc以及hcp,其中fcc存在溶解度隙,因此根据公切线法则会出现三个平衡,而且只有一个平衡是稳定的,即另外两个平衡是亚稳的.Pandat利用其独特的计算函数<sup>[6]</sup>可以有效地避免在相图计算中出现亚稳平衡.

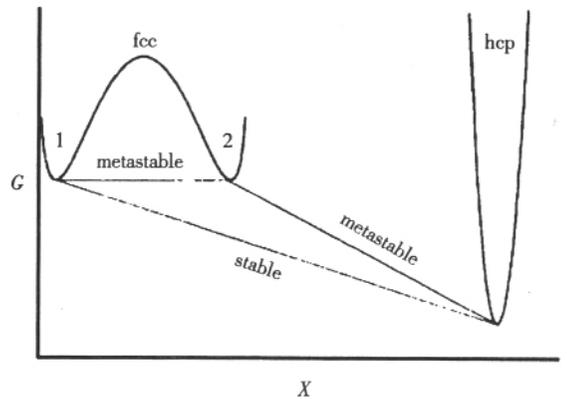


图4 某体系中各相吉布斯自由能曲线

### 3 结 语

材料设计在很大程度上依赖于“试错法”、“炒菜法”,不仅设计周期长,而且耗费成本巨大.相图计算给材料的设计提供了理论上的依据,节约了计算的成本,缩短了新材料开发的周期.计算机的飞速发展以及相应的软件的开发,给相图计算乃至材料设计提供了极大的便利,这一方式在新的世纪必将得到更为广泛的应用.

#### 参考文献:

- [1]张圣弼.相图原理、计算及在冶金中的应用[M].北京:冶金工业出版社,1986.
- [2]徐祖耀,李麟.材料热力学[M].北京:科学出版社,1999.
- [3]Andersson J O, Helander T, Höglund L, et al. Thermo-Calc & Dictra, Computational Tools for Materials Science[J]. Calphad, 2002,(26):273-312.
- [4]Chen S L, Daniel S, Zhang F, et al. The Pandat Software Package and its Applications[J]. Calphad, 2002,(26):175-188.
- [5]He X C, Wang H, Liu H S, et al. Thermodynamic Description of the Cu-Ag-Zr system[J]. Calphad, 2006,(30):367-374.
- [6]Chen S L, Zhang F, Daniel S, et al. Calculating Phase Diagrams Using Pandat and PanEngine[J]. Journal of Materials, 2003,(55):48-51.