



# Contents of Today

- Review
- 规则溶液模型
- Gibbs自由能的计算  
    溶液模型（亚点阵）
- 钢中碳的自由能计算  
    钢中第二相析出浓度积
- 先进高强钢研制



# P, V, Xi影响化学势

## 1, 温度的影响

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, x_i} = -S$$

$$\underline{S}_{298}^0 = \int_0^{298} \frac{C_P}{T} dT$$

## 2, 压力的影响

气相

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, x_i} = V$$

$$\underline{V} = \frac{RT}{P}$$

$$d\underline{G} = RT d \ln P$$

## 3, 组成的影响: 偏摩尔Gibbs自由能

$$\Delta \underline{G} = \Delta \underline{H} - T \cdot \Delta \underline{S}$$

$$\underline{G} = \underline{H} - T \cdot \underline{S}$$



## 4.常用热力学模型

- 纯组元和化学计量比化合物
- 溶体和中间化合物
  - 理想溶体
  - 正规溶体
  - 亚正规溶体
  - 缔合溶液模型
  - **亚点阵模型**
- 磁性有序无序和化学有序无序对热力学性质的贡献
  - 磁性有序无序
  - 化学有序无序
- 多元系热力学性质的外推关系
  - 对称方法
  - 非对称方法
  - 周国治模型



# Regular Solution (1)

$$\underline{G}_M = x_A \overline{G}_A^{rel} + x_B \overline{G}_B^{rel}$$

$$\overline{G}_A^{rel} = \overline{G}_A - \underline{G}_A^\circ = RT \ln \alpha_A$$

$$\underline{G}_M = x_A RT \ln(\gamma_A x_A) + x_B RT \ln(\gamma_B x_B)$$

$$\underline{G}_M = \underline{RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)} + RT(x_A \ln \gamma_A + x_B \ln \gamma_B)$$

$$\underline{G}_M = \underline{G}_M^{ideal} + \underline{G}_M^{xs}$$

$$\underline{G}_M^{ideal} = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

$$\underline{G}_M^{xs} = RT(x_A \ln \gamma_A + x_B \ln \gamma_B)$$



# Regular Solution Atomistic Interpretation (3)

S. J. T. U.  
Phase Transformation and Applications

For the regular solution:  $\underline{S}_M = 0$   $\underline{G}_M^{xs} = \underline{H}_M^{xs} = \omega x_A x_B$

$$\overline{H}_B^{xs} = \underline{H}_M^{xs} + x_A \left( \frac{\partial \underline{H}_M^{xs}}{\partial x_B} \right)_T \quad \overline{H}_B^{xs} = \omega x_A x_B + x_A \left( \frac{\partial (\omega x_A x_B)}{\partial x_B} \right)_T$$

$$\overline{H}_B^{xs} = \omega x_A x_B + x_A \omega (x_A - x_B)$$

$$\overline{H}_B^{xs} = \omega x_A^2$$

$$\overline{G}_B^{xs} = RT \ln \gamma_B$$

$$\ln \gamma_B = \frac{\omega}{RT} x_A^2$$

Justify the algebraic form c  
in a regular solution.

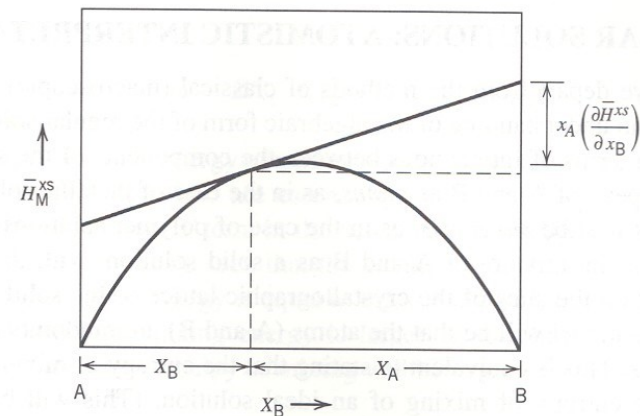


Figure 7.13 Plot of excess enthalpy of mixing versus composition for a nonideal solution.



# Regular Solution: Atomistic Interpretation (1)

S. J. T. U.  
Phase Transformation and Applications

A,B二元完全无序分布

只考虑最近邻原子间的相互作用

Random distribution

Z: coordination number

$E_{AA}$ : bonding energy

$N_A$ 个A原子与 $N_B$ 个B原子混合形成规则溶液

**Table 7.1** Bond Energies After Mixing Atoms A and B in a Solid Solution

	Number of Bonds	Energy per Bond	Energy
$N_{AB}$	$N_A \frac{N_B}{N_T} Z$	$E_{AB}$	$\frac{N_A N_B}{N_T} Z E_{AB}$
$N_{AA}$	$\frac{1}{2} \frac{N_A^2}{N_T} Z$	$E_{AA}$	$\frac{1}{2} \frac{N_A^2}{N_T} Z E_{AA}$
$N_{BB}$	$\frac{1}{2} \frac{N_B^2}{N_T} Z$	$E_{BB}$	$\frac{1}{2} \frac{N_B^2}{N_T} Z E_{BB}$



# Regular Solution: Atomistic Interpretation (2)

S. J. T. U.

Phase Transformation and Applications

$$\frac{N_A Z}{2} \times \frac{N_A}{N_T}$$

$$E_M = Z \left[ \frac{N_A^2}{2N_T} E_{AA} + \frac{N_B^2}{2N_T} E_{BB} + \frac{N_A N_B}{N_T} E_{AB} - \frac{N_A}{2} E_{AA} - \frac{N_B}{2} E_{BB} \right]$$

$$E_M = ZN_T \left\{ \frac{[x_A^2 - x_A]E_{AA} + [x_B^2 - x_B]E_{BB}}{2} \right\} + x_A x_B E_{AB}$$

$E_{AA}$ : bonding energy

$$E_M = ZN_T x_A x_B [E_{AB} - 1/2(E_{AA} + E_{BB})]$$

$\varpi = 0$ , ideal

$\varpi \neq 0$ ,  $\underline{S}_M^{xs} = 0$ , regular

$$E_M = \omega x_A x_B \quad \text{where} \quad \omega = ZN_T [E_{AB} - 1/2(E_{AA} + E_{BB})]$$

$$\underline{G}_M^{xs} = \underline{H}_M^{xs} - T \underline{S}_M^{xs} = \varpi x_A x_B$$

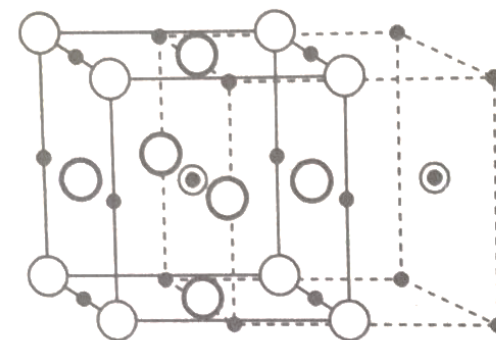
$$H = U + PV = E + PV$$

$$\underline{S}_M^{xs} = 0$$

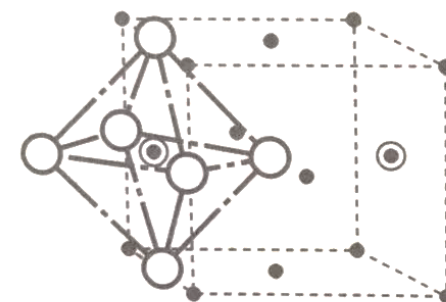


## 二元固溶体的亚点阵模型

- 模型的提出
- 熵与自由能
- 溶体看成是有多个亚点阵组成，固溶体的混合熵等于各亚点阵的混合熵之和；
- 各亚点阵之间的相互作用可以忽略不计；
- 超额Gibbs自由能描述同一亚点阵内组元的相互作用，此相互作用与其它亚点阵内组元的种类无关。



(a)  $\gamma$ Fe-C的晶格结构



(b) C原子的间隙位置





# 亚点阵模型之模型的提出

铁基合金**bcc**结构

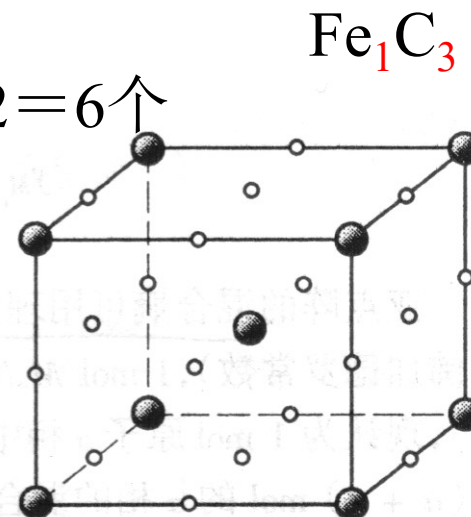
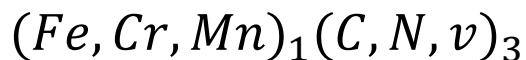
**质点亚点阵**：顶点和体心的质点 2个

**间隙亚点阵**：八面体间隙  $12 \times 1/4 + 6 \times 1/2 = 6$ 个

铁基合金

质点亚点阵：Fe、Cr、Mn等

间隙亚点阵：C、N、v(空位)等



● 质点位置 ○ 间隙位置

图 7.9 bcc 结构中八面体间隙位置示意图

亚点阵模型认为：**如果质点亚点阵只有Fe，空位亚点阵只有C或只有空位时，则混合熵为零。**



## 亚点阵模型之模型的提出(2)

体心立方的一般固溶体中，若以 $x_i$ 表示包括空位在内的各质点的摩尔分数（空位也看成一种质点），对于铁基合金，有：

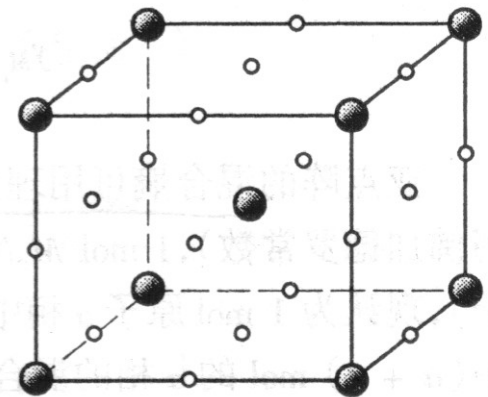
$$\sum x_i = 1$$

$$x_{Fe} + x_{Cr} + x_{Mn} + x_C + x_N + x_v = 1$$

$$x_{Fe} + x_{Cr} + x_{Mn} = 1/4$$

$$x_C + x_N + x_v = 3/4$$

$$\frac{x_{Fe} + x_{Cr} + x_{Mn}}{x_C + x_N + x_v} = 1/3$$



● 质点位置    ○ 间隙位置

图 7.9 bcc 结构中八面体间隙位置示意图



## 亚点阵模型之模型的提出(3)

表达成通式:

$$\sum^M x_i = \frac{a}{a+c}$$

$$\sum^N x_i = \frac{c}{a+c}$$

$$\frac{\sum^M x_i}{\sum^N x_i} = \frac{a}{c}$$

$$(M)_a(N)_c$$

在铁基合金bcc结构的亚点阵中, 定义一个**新的参数**, 即

$$y_{Fe} = \frac{x_{Fe}}{x_{Fe} + x_{Cr} + x_{Mn}} = \frac{x_{Fe}}{1/4}$$

$$y_C = \frac{x_C}{x_C + x_N + x_v} = \frac{x_C}{3/4}$$

表达成通式,

$$y_{M_i} = \frac{x_{M_i}}{\frac{a}{a+c}}$$

$$y_{N_i} = \frac{x_{N_i}}{\frac{c}{a+c}}$$

**同一亚点阵上元素的  
摩尔分数之和为1.**



## 亚点阵模型之模型的提出(4)

各自亚点阵上的混合熵可用理想溶体模型求得：

1摩尔原子中有 $1/(a+c)$ 摩尔的(M) $a$ (N) $c$ 分子

① 1摩尔的M亚点阵中的混合熵为：

$$S_M = -R(y_{M_1} \ln y_{M_1} + y_{M_2} \ln y_{M_2}) = -R \sum_{M_i}^M y_{M_i} \ln y_{M_i}$$

② 1摩尔的N亚点阵中的混合熵为：

$$S_N = -R(y_{N_1} \ln y_{N_1} + y_{N_2} \ln y_{N_2}) = -R \sum_{N_i}^N y_{N_i} \ln y_{N_i}$$

③  $(a+c)$ 摩尔原子的 $\alpha$ 相中的混合熵为：

$$S_{M_a N_c} = aS_M + cS_N = -aR \sum_{M_i}^M y_{M_i} \ln y_{M_i} - cR \sum_{N_i}^N y_{N_i} \ln y_{N_i}$$



# 亚点阵模型之模型的提出(5)

1摩尔原子的 $\alpha$ 相中的**摩尔混合熵**为：

$$S_{M_a N_c} = aS_M + cS_N = -aR \sum_{M_i}^M y_{M_i} \ln y_{M_i} - cR \sum_{N_i}^N y_{N_i} \ln y_{N_i}$$

$$\begin{aligned} S_m &= \frac{1}{a+c} S_{M_a N_c} = -\frac{a}{a+c} R \sum_{M_i}^M y_{M_i} \ln y_{M_i} - \frac{c}{a+c} R \sum_{N_i}^N y_{N_i} \ln y_{N_i} \\ &= -R \sum_{M_i}^M x_{M_i} \ln y_{M_i} - R \sum_{N_i}^N x_{N_i} \ln y_{N_i} \end{aligned}$$

$$y_{M_i} = \frac{x_{M_i}}{\frac{a}{a+c}}$$

$$y_{N_i} = \frac{x_{N_i}}{\frac{c}{a+c}}$$

对于任意数量的 $\alpha$ 相中的混合熵为：

$$S_m = -k \sum_{M_i}^M N_{M_i} \ln y_{M_i} - k \sum_{N_i}^N N_{N_i} \ln y_{N_i}$$

$$x_{M_i} = \frac{N_{M_i}}{N}, x_{N_i} = \frac{N_{N_i}}{N}$$

$$R = N \cdot k$$



## 亚点阵模型之模型的提出(6)

$$x_v = \frac{N_v}{N_0} \quad \text{空位数比实体原子总数} \quad \text{通常表示法!} \quad \sum^M x_{M_i} + \sum^N x_{N_i} = 1$$

$$\frac{\sum^M x_{M_i}}{(\sum^N x_{N_i} + x_v)} = \frac{a}{c}$$

$$x_v = \frac{c}{a} \sum^M x_{M_i} - \sum^N x_{N_i}$$

点阵位置数量

对于通式:

$$\sum^M x_i = \frac{a}{a+c} \quad \sum^N x_i = \frac{c}{a+c} \quad \boxed{\sum^N x_{N_i} + x_v = \frac{c}{a+c}}$$

$$\frac{\sum^M x_i}{\sum^N x_i} = \frac{a}{c}$$

点阵位置数量

$$\sum^M x_{M_i} + \sum^N x_{N_i} \neq 1 \quad (\text{此时 } x_{N_i} \text{ 不包括 } x_v)$$

形式上相近, 但摩尔分数的表示内容不同



# 亚点阵模型之熵与自由能

在Fe-C合金的**bcc**相中

$$A_a N_c$$

A为Fe原子，N代表C原子数和空位数

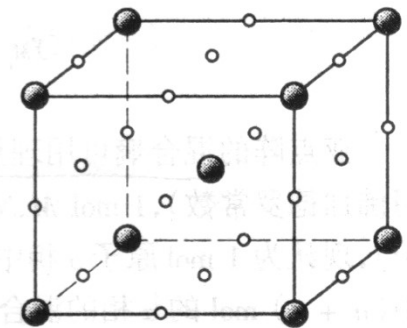
$$a=1, c=3$$

$$y_c(A_a C_c) + y_v(A_a v_c) \Rightarrow A_a(C, v)_c$$

固溶体中， $x_A + x_B = 1$

$$x_v = \frac{c}{a} \sum x_{M_i} - \sum x_{N_i}$$

$$x_v = \frac{c}{a} (1 - x_c) - x_c$$



● 质点位置 ○ 间隙位置  
图 7.9 bcc 结构中八面体间隙位置示意图

在N亚点阵中

$$y_c = \frac{x_c}{x_c + x_v} = \frac{x_c}{x_A c / a} = \frac{a}{c} \cdot \frac{x_c}{1 - x_c}$$

$$y_v = 1 - y_c$$



# Contents of Today

- Review
- Gibbs自由能的计算  
溶液模型（亚点阵）
- **钢中碳的自由能计算**  
钢中第二相析出浓度积
- 先进高强钢研制





# 间隙式溶体的自由能

S. J. T. U.  
Phase Transformation and Applications

C 碳     $v$  空隙

$$[G^\gamma]_{Fe} = G_{FeC}^\gamma y_C + G_{Fe_v}^\gamma y_v + L_{C_v}^{\gamma Fe} y_C y_v + RT(y_C \ln y_C + y_v \ln y_v)$$

$$y_C = \frac{x_C}{1 - x_C} \quad y_v = 1 - y_C = \frac{1 - 2x_C}{1 - x_C}$$

$$G^\gamma = [G^\gamma]_{Fe} \cdot (1 - x_C)$$

[Fe原子数](1- $x_C$ )

$$= {}^0G_{Fe}^\gamma (1 - x_C) + \Delta G_C^{\gamma Fe} x_C$$

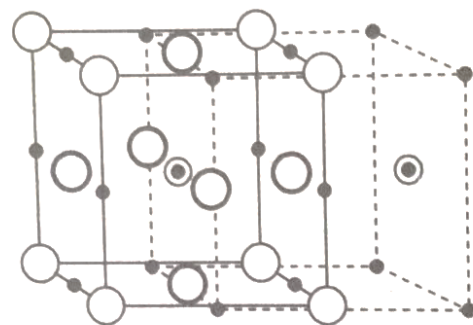
[组元原子自由能总和]

$$- L_{C_v}^{\gamma Fe} \frac{x_C^2}{1 - x_C}$$

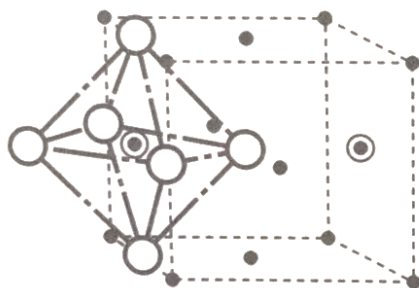
[C-C对的相互作用能]

$$+ RT[x_C \ln x_C + (1 - 2x_C) \ln(1 - 2x_C) - (1 - x_C) \ln(1 - x_C)]$$

[混合熵项]



(a)  $\gamma$ Fe-C的晶格结构



(b) C原子的间隙位置

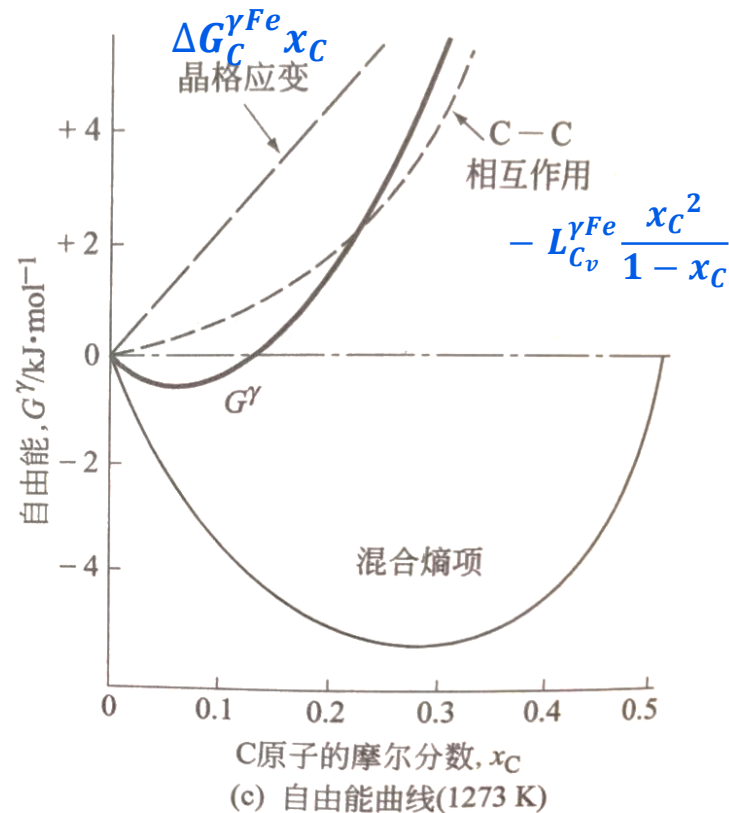


图 3.12  $\gamma$ Fe-C 间隙式固溶体（奥氏体）的晶体结构和自由能

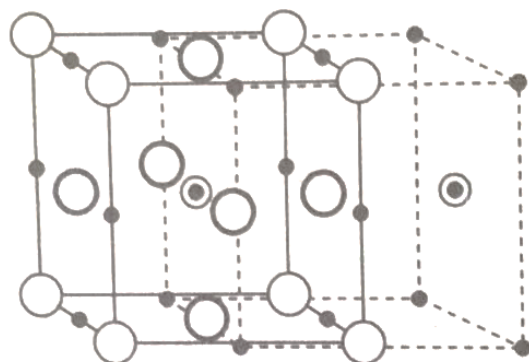
（C 原子的间隙位置处于 Fe 原子的八面体空隙的中心，所以称为八面体晶格间隙位置）

$$G^\gamma = {}^0G_{Fe}^\gamma(1 - x_C) + \Delta G_C^{\gamma Fe} x_C - L_{Cv}^{\gamma Fe} \frac{x_C^2}{1 - x_C} + RT[x_C \ln x_C + (1 - 2x_C) \ln(1 - 2x_C) - (1 - x_C) \ln(1 - x_C)]$$

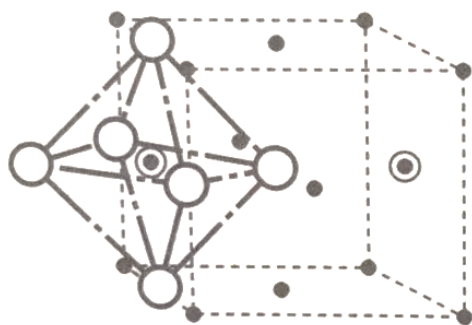


# fcc结构奥氏体晶体中可间隙溶入<15at%的碳(估算)

S. J. T. U.  
Phase Transformation and Applications



(a)  $\gamma$ Fe-C的晶格结构



(b) C原子的间隙位置

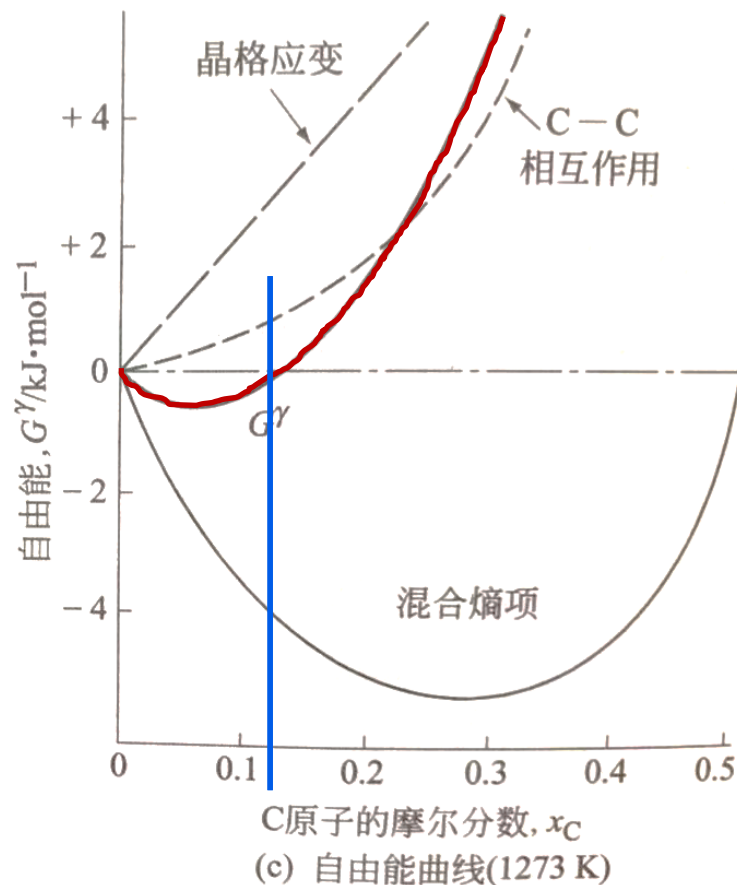


图 3.12  $\gamma$ Fe-C 间隙式固溶体（奥氏体）的晶体结构和自由能  
(C 原子的间隙位置处于 Fe 原子的八面体空隙的中心，所以称为八面体晶格间隙位置)



# $\gamma$ Fe-C系固溶体（奥氏体）中碳原子C的活度系数(1273 K)

S. J. T. U.

Phase Transformation and Applications

$$\begin{aligned}\mu_C^\gamma &= G^\gamma - \left(\frac{\partial G^\gamma}{\partial x_C}\right)x_C + \left(\frac{\partial G^\gamma}{\partial x_C}\right)x_C \\ &= \Delta G_C^\gamma - 2 L_{C_v}^{\gamma Fe} \frac{x_C}{1 - x_C} + RT[\ln x_C + \ln(1 - 2x_C)] \\ &\approx \Delta G_C^\gamma - 2 (L_{C_v}^{\gamma Fe} - RT)x_C + RT \ln x_C\end{aligned}$$

$$\mu_C^\gamma = RT \ln a_C$$

$$\gamma_C = \frac{a_C}{x_C} \approx \exp\left(\frac{\Delta G_C^\gamma}{RT}\right) \cdot \exp\left[-2 \left(\frac{L_{C_v}^{\gamma Fe}}{RT} - 1\right) x_C\right]$$

[稀溶体中的活度系数]

[碳原子C之间的排斥作用]

1273K时， $8.0 \times 1.55 \sim$  **12. 活度极高，像是含有了 12倍浓度的碳原子**



# $\gamma$ Fe-C奥氏体实测碳原子活度系数(1273 K)

S. J. T. U.

Phase Transformation and Applications

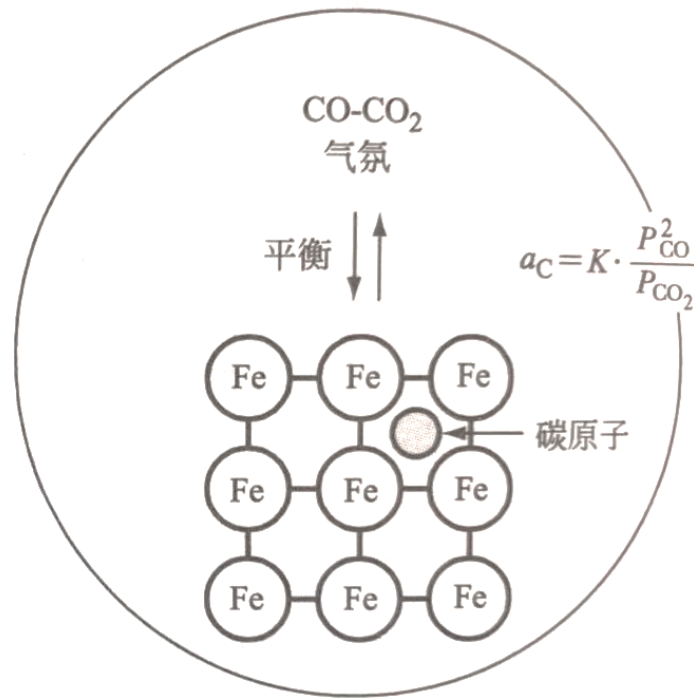
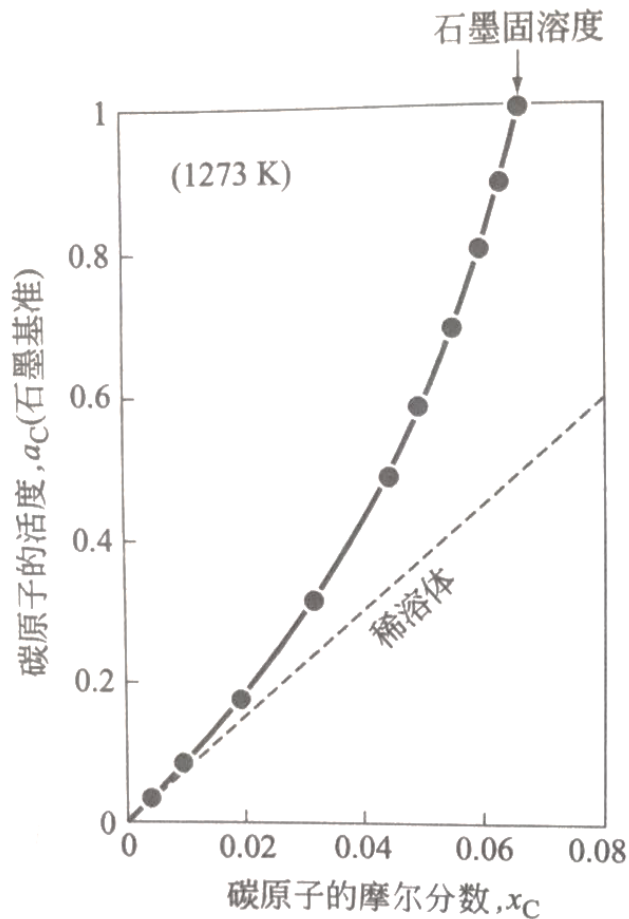


图 3.17  $\gamma$ Fe-C 奥氏体中碳原子 C 的活度  $a_C$  (以石墨为基准态), 是通过测定 CO-CO<sub>2</sub> 气氛中的 CO 和 CO<sub>2</sub> 的分压求得的 [符号● 是下记文献中的数据:

S. Ban-ya, J. F. Elliott and J. Chipman. Metall. Trans., 1 (1970), 1313]



# M组元对 $\gamma$ Fe-C-M奥氏体中C原子的活度系数影响

S. J. T. U.  
Phase Transformation and Applications

$$\gamma_C = \frac{a_C}{x_C} \approx \underbrace{\exp\left(\frac{\Delta G_C^{\gamma Fe}}{RT}\right)}_{\gamma\text{Fe-C系的活度系数}} \cdot \exp\left[-2\left(\frac{L_{Cv}^{\gamma Fe}}{RT} - 1\right)x_C\right] \cdot \underbrace{\exp\left(\frac{W_{MC}^{\gamma}}{RT} \cdot x_M\right)}_{\text{M原子影响}}$$

表 3.1 奥氏体中的 C-M 相互作用参数  $W_{MC}^{\gamma}$  (1273K)

	降低碳原子(C)活度的元素						提高碳原子(C)活度的元素			
M	Ti	Nb	V	Cr	Mo	Mn	Co	Ni	Cu	Si
$W_{MC}^{\gamma} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-570	-610	-305	-110	-115	-42	+24	+46	+25	+112

注：T. Nishizawa, K. Ishida, H. Ohtani, C. Kami and M. Suwa: Scand J Metal., 20 (1991), 62 (选萃)。



## 7.5其它溶体模型

- 中心原子模型
- 自由体积理论模型
- **Miedema**生成热模型
- 几何模型
- 活度系数模型



# 中心原子模型

中心原子模型主要通过溶体单元胞腔内原子近邻变化对原子之间能量场的影响，来描述溶体特性的溶体模型，由鲁匹斯 (Lupis)和埃利奥特(Elliott)发展而成。该模型的最大特点是，用一个中心原子和其最近邻区域原子之间的一串原子对代替单个原子对，因而溶体的配分函数可以用与最近邻原子不同组态有关的分布几率和这些不同组态对中心原子的作用来描述。计算时将每一个原子作为中心原子处理后求和。

中心原子模型的一个重要假设是溶体中各原子呈球对称分布，因此最近邻壳层的组态特征是由其实际的原子排列方式所决定，在图所示，中心原子A 的最近邻原子A和B的排列方式不同，B原子对中心原子A所施加的能量场不同，因此B原子的不同排布将造成能量差。

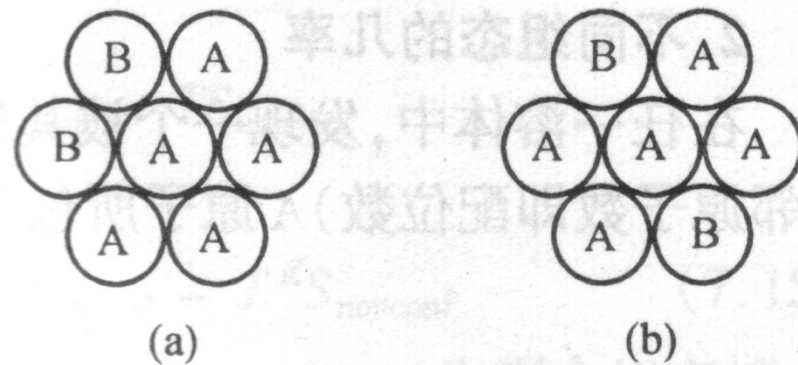


图 7.11 最近邻壳层中不同的两种组态





# 自由体积理论模型

- 日本学者志井(Shiimoji)和丹羽(Niwa), 田中(Tanaka)完善
- 不仅考虑了形成溶体后组态熵的不变化
- 同时考虑了由于混合而引起各组元原子振动熵的变化



# 米德玛(Miedema)生成热模型

- 近年来合金化理论的重要成果，计算混合生成焓的半经验模型
- 通过组元的基本性质，计算金属之间形成任何二元液体和固体合金的形成能
  - 电负性促进合金化
  - 电子密度失配能



# 几何模型

几何模型是由二元系溶体的热力学性质推算三元系和多元系溶体的热力学性质的溶体模型，其特点是，方法简单，应用范围广，准确度较高，成为多元系溶体热力学性质计算的主要方法之一。

20世纪60年代，柯勒（Kohler）和鲍尼耳(Bonnier)分别提出了两种不同的几何模型。他们同时都假设三元系的热性质可以由三个二元系的热力学性质的组合来表示，其不同点在于对二元系的成分点的选取和相应二元系权重的分配。20世纪60年代中期陶普（Toop）和克里奈特(Colinet)又提出了另外两种几何模型。陶普模型在二元系选点上与克里奈特完全相同，但是权重分配不同。克里奈特提出的则是两点模型，也就是每个二元系的自由能用两个点儿不是一个点来表示。进入20世纪70年代后，玛基亚奴（Muggianu）和杰考(Jacob)等分别独立地提出了同样的模型。

在此基础上，20世纪70年代末和80年代初，安萨拉（Ansara）和希拉特（Hillert）对这一类几何模型给予了小结。希拉特将这类模型分为对称模型和非对称模型两大类。他还进一步为非对称模型提供了一个新成员，称之为希拉特模型。1986年拉克（Luck）等又提出两种新模型后此为止，在20多年时间里，国外出现了七八种几何模型。



## 几何模型(2)

- 对称方法

常用的对称几何模型有柯勒模型、克里奈特模型、玛基亚奴模型和周国志模型，对称方法以相同的方法处理各个组元，组元顺序的改变并不影响计算结果。

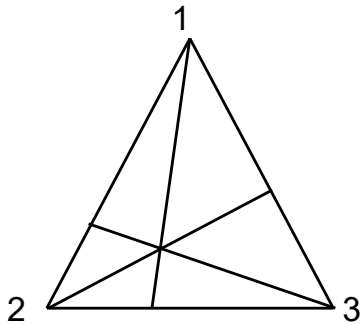
其中周国志模型的一个明显优点是采用R函数算法可以很方便地处理二元高阶表达式。

- 非对称几何模型法

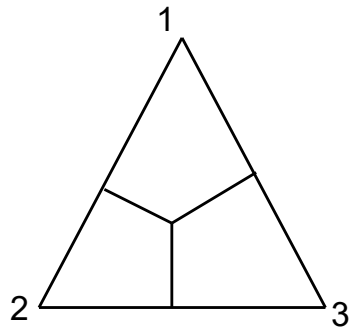
非对称方法比较适合于含有间隙固溶原子的合金溶液体系。**1960**年，鲍尼耳首次提出非对称方法，陶普发展了非对称方法，许多三元系的实验数据与应用陶普方法计算的结果吻合较好。



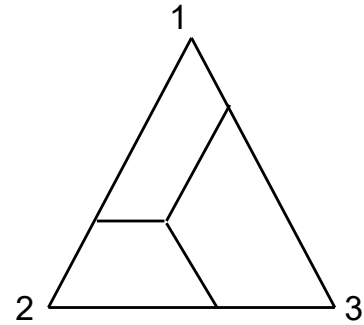
# 对称和非对称溶体模型



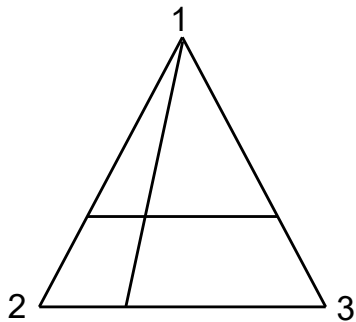
Kohler  
(KKK)



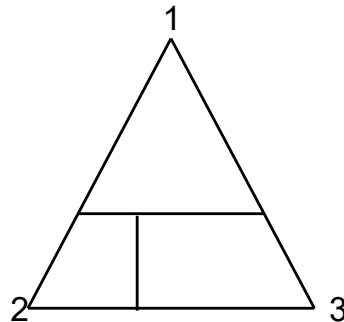
Muggianu-Jacob  
(MMM)



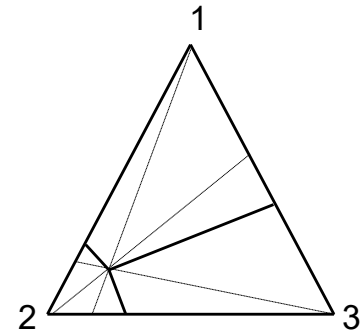
Luck-Chou  
(CCC)



Toop  
(CKC)



Hillert  
(CKC)



Chou-Li  
(KKK)



# 周国志溶液模型(1)

周国治, 金属学报, 33 (1997) 126。

随着科学技术的发展, 对熔体的热力学性质以及其它物理化学性质需求日益迫切. 尽管实验技术近年来也有了突飞猛进的发展, 但要想从实验上去填补这一大片数据空白是不现实的. 从一个简单的估算就可以看出其中的问题: 75个元素可以构成2775个二元系, 6万多个三元系, 近100万个四元系和上亿个六元系, 更不用说十几元的体系了而生产实际所遇到的恰恰都是多元体系, 这样庞大的天文数字, 是根本不可能用实验解决的. 唯一的解决办法是在有限的实验基础上从理论上去估算, 也就是通常所说的理论模型的方法.

当前的模型可分为两大类: 一为物理模型, 另一为数值模型前者是从物质结构出发, 根据量子力学和统计力学的原理去推算出宏观的熔体热力学性质. 这种模型的优点是物理图象清晰, 缺点则是运用范围窄, 外延最小, 准确度较差. 数值模型法则是一种半经验的方法, 它将理论和具体数据相结合, 推导出应用范围较广的计算公式. 它的物理意义虽不如物理模型那样明确, 但所得结果较为准确有用. 在当前热力学数据的估算以及相图的计算中, 用得较多的是这类数值模型.

在数值模型中, 被广泛引用的要算是所谓“几何模型”? 我们这里所说的“几何模型”是指由二元系的热力学性质去推算三元系和多元系热力学性质的这一类模型它方法简单, 运用范围广泛, 而且准确度也较高. 它已成为当前多元系热力学性质估算和相图计算的主要方法.



## 周国志溶液模型(2)

假设

$$\Delta G^E = W_{12} \Delta G_{12}^E + W_{31} \Delta G_{31}^E + W_{23} \Delta G_{23}^E$$

$$W_{ij} = \frac{x_i x_j}{X_{i(j)} X_{j(ij)}} \quad \left( \begin{array}{l} i, j = 1 \text{ to } 3 \\ i \neq j \end{array} \right)$$

$$\Delta G^E = \frac{x_1 x_2}{X_{1(12)} X_{2(12)}} \Delta G_{12}^E + \frac{x_1 x'_3}{X_{1(13)} X_{3(13)}} \Delta G_{13}^E + \frac{x_2 x'_3}{X_{2(23)} X_{3(23)}} \Delta G_{13}^E$$



# 新一代溶液模型

二元系的选点与所处理的体系是密切相关的

ij二元系中i组元的摩尔分数

$$X_{i(ij)} = x_i + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i, j}}^m x_k \xi_{i(ij)}^{<k>}$$

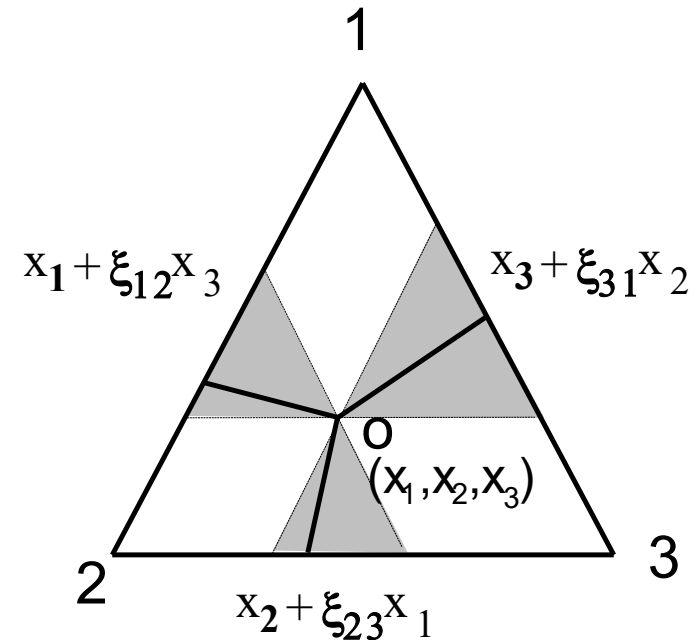
$\xi_{i(ij)}^{<k>}$  称为相似系数，代表ij和ik两个二元系之间相偏离的偏差系数。按下式定义

$$\xi_{i(ij)}^{<k>} = \frac{\eta(ij, ik)}{\eta(ij, ik) + \eta(ji, jk)}$$

以平方和偏差 $\eta$ 来表示这种偏离程度

$$\eta(ij, ik) = \int_{X_i=0}^{X_i=1} (\Delta G_{ij}^E - \Delta G_{ik}^E)^2 dX_i$$

$\Delta G_{ij}^E$  二元系ij的超额Gibbs自由能



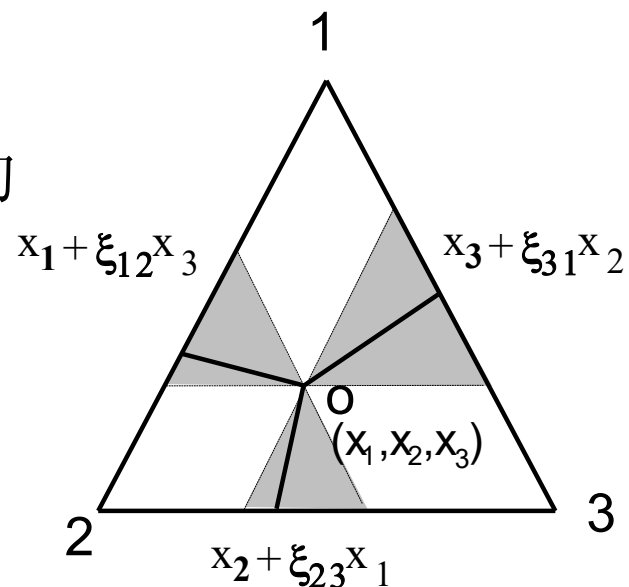




# 新一代溶液模型

## 新一代溶液几何模型特点：

1. 当两种组元相似时，完全可以还原成低一阶的组元体系。
2. 模型的计算达到完全的计算机化。
3. 计算在向多元系扩展时也是完全线性的，这使计算变得十分简单方便。





## Case: 马氏体相变热力学

研究马氏体相变热力学的目的在于以热力学的统一计算式预测马氏体相变的开始及终止，马氏体相变的形核和长大以及相变的进程都和热力学参量有关。马氏体相变热力学的研究有利于揭示相变的机制。

马氏体相变的驱动力:

$$\Delta G^{p \rightarrow m} \Big|_{M_s} = G^m - G^p$$

$G^m$      $G^p$     分别表示马氏体相和母相的自由能

Fe-Mn-Si为例



# Gibbs 自由能

固溶体溶液模型，Fe-Mn-Si基合金中 $\phi$  ( $\phi$ =hcp, fcc)相的Gibbs自由能可表示为：

$$G^\phi = {}^0G^\phi + {}^E G^\phi + {}^{Mg} G^\phi = \sum_i (x_i {}^0G_i^\phi + RTx_i \ln x_i) + {}^E G^\phi + {}^{Mg} G^\phi$$

${}^0G^\phi$  理想固溶体溶液的Gibbs自由能(包括纯物质的自由能和理想混合自由能)，

${}^E G^\phi$  Fe-Mn-Si基合金中 $\phi$  ( $\phi$ =hcp, fcc) 相的超额自由能

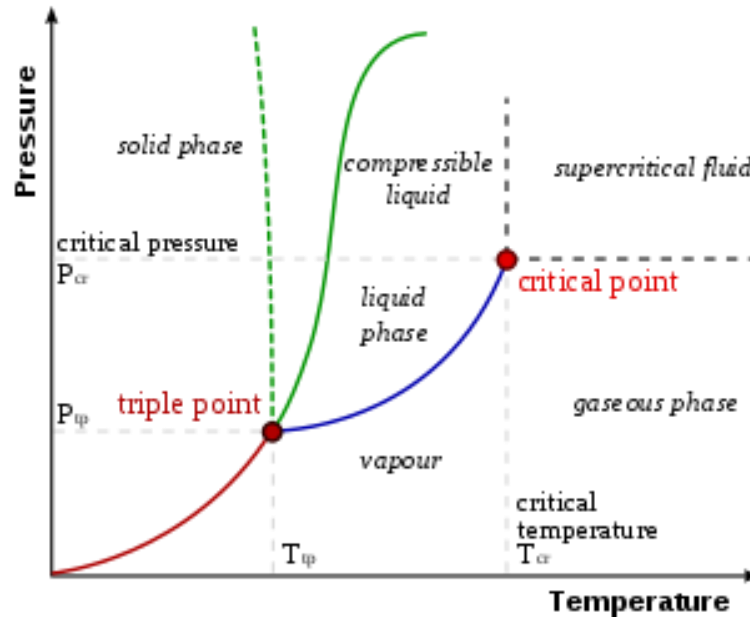
${}^{Mg} G^\phi$  Fe-Mn-Si基合金中 $\phi$  ( $\phi$ =hcp, fcc) 相的磁序能，

$x_i$  合金中组元i的摩尔分数。

${}^0G_i^\phi$  元素i处于假想非磁状态结构时的摩尔自由能，SGTE(Scientific Group Thermodata Europe)的Dinsdale已把所有元素的数据汇编



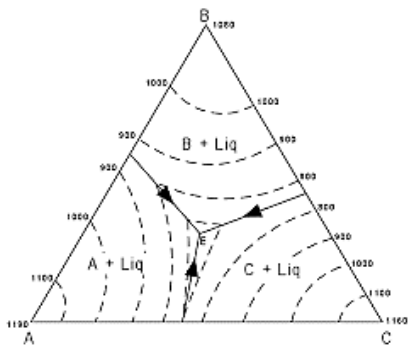
# 目标体系相平衡关系的几何图示



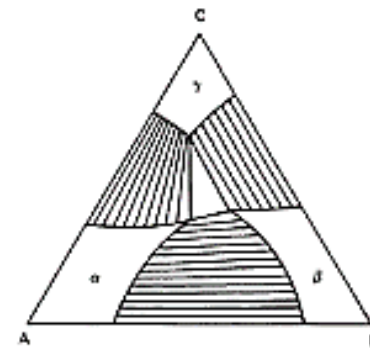
水的临界温度  $T=374^{\circ}\text{C}$   
临界压力  $P=22.1\text{MPa}$

- 极强的氧化能力
- 许多物质都可以在其中燃烧
- 溶解很多物质（比如油）
- 缓慢地溶解腐蚀几乎所有金属
- 超级催化作用

水的相图（温度-压力）



三元投影截面



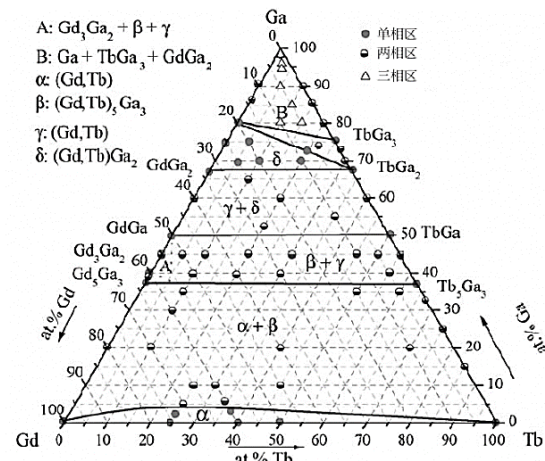
三元等温截面



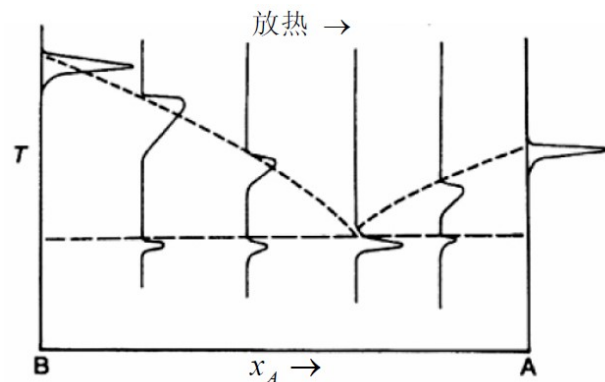
# 相图实验\计算方法:

S. J. T. U.

Phase Transformation and Applications



Ga-Gd-Tb 三元系1173K 等温截面



利用DTA曲线确定相平衡

◆ **淬冷法**: 将选定的不同组成的试样长时间在一系列预定的温度下保温, 使它们达到对应温度下的平衡结构状态, 然后**快速淬冷试样, 保持了高温下的平衡结构状**。(结合XRD等技术确定实验成分点相组成)

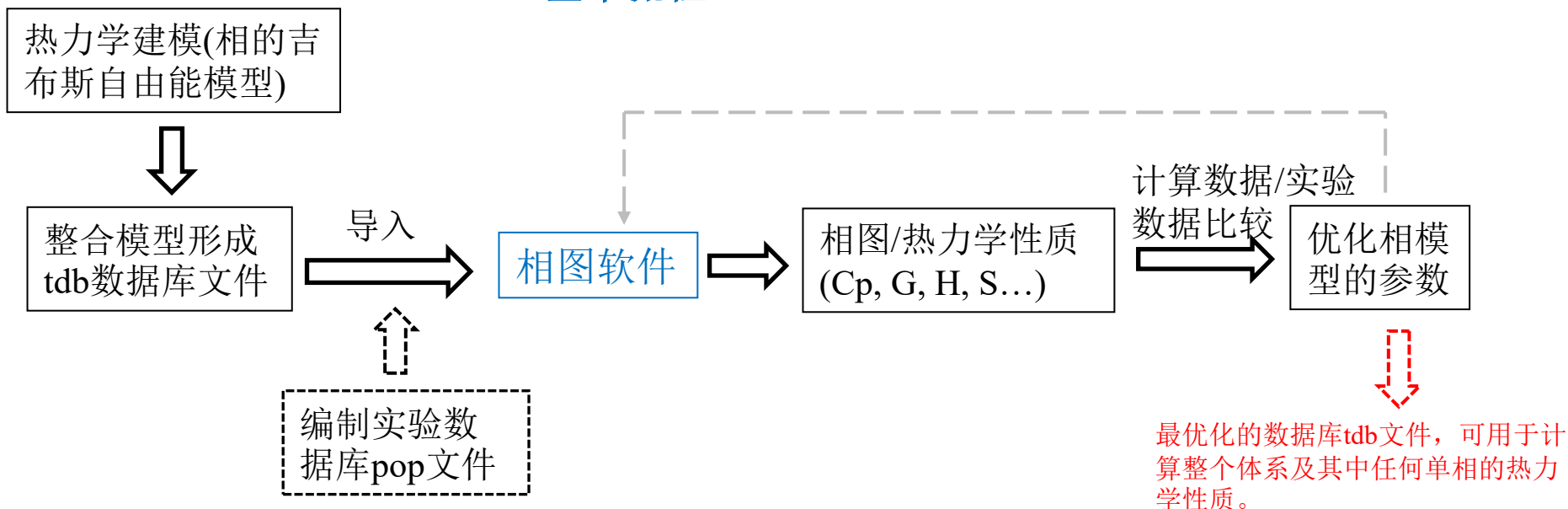
◆ **热分析**: 按照一定程序连续改变温度, 同时测量物质性质对温度之依赖关系的方法叫动态法。在相图的测定中, 最常用到**动态法是热分析**。(常用DTA、DSC等技术确定样品在温度变化中的吸放热情况)

◆ **计算方法: CALPHAD**



# CALPHAD相图计算方法:

## 基本流程

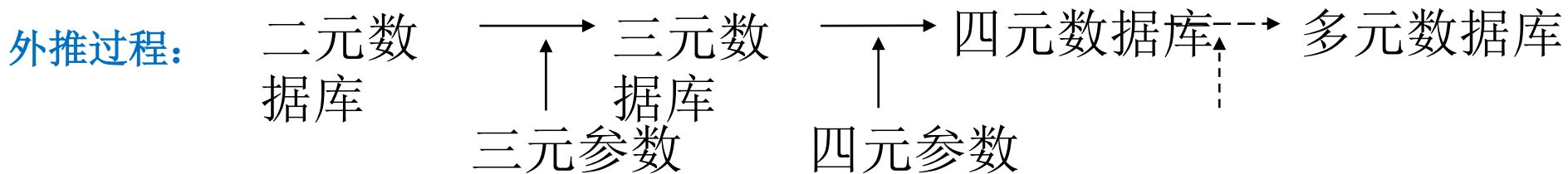


- ◆ tdb文件是CALPHAD统一的热力学数据库, 所有的相图计算软件均遵守这种数据库格式。tdb文件包含对体系的组元的生成吉布斯自由能定义, 以及体系中各稳定相的吉布斯自由能定义。
- ◆ pop文件是一种统一的实验数据库, 用于某些相图软件中自动读取实验数据, 实现自动优化参数的功能。pop文件包括: 不变平衡方程的定义、相稳定温度定义、生成焓定义、熵定义、活度定义...



# CALPHAD相图计算方法:

现实中的材料多为多组元体系(含有3种以上组元)。例如在冶金过程中就可能包含Fe、Si、Al、Mn、C、S、O等各种元素。若要研究特定温度下,某种钢材的热力学性质,则需要建立一个高组元的热力学数据库(tdb文件)。



## 商业数据库示例:

Table 8. The 77 quaternary systems including 2 newly added (■) and 9 updated (■) in the TCFe9 database.

Al-C-Fe-Mn	Al-Fe-Mn-O	C-Co-Fe-Ni	C-Cr-Mo-V	C-Fe-N-Ni	Ca-Fe-O-Si	Cr-Mg-Ni-O
Al-Ca-Mg-O	Al-Fe-Ni-O	C-Co-Fe-W	C-Cr-Mn-V	C-Fe-Nb-W	Ca-Mg-O-Si	Cr-Mn-Ni-O
Al-Ca-O-Si	Al-Fe-O-Y	C-Co-Nb-W	C-Cr-Mn-W	C-Fe-Ni-W	Cr-Fe-Mg-O	Cr-Mo-N-Nb
Al-Cr-Fe-Ni	Al-Mg-Mn-O	C-Co-Ni-W	C-Cr-Mo-V	C-Fe-Si-W	Cr-Fe-Mn-N	Fe-Mg-Mn-O
Al-Cr-Fe-O	Al-Mg-Ni-O	C-Co-V-W	C-Cr-V-W	C-Fe-V-W	Cr-Fe-Mn-O	Fe-Mg-Ni-O
Al-Cr-Fe-Zn	Al-Mg-O-Si	C-Cr-Fe-Mn	C-Fe-Mn-Nb	C-Mo-N-Ni	Cr-Fe-Mo-N	Fe-Mg-O-Si
Al-Cr-Mg-O	Al-Mn-Ni-O	C-Cr-Fe-Mo	C-Fe-Mn-Si	C-N-Nb-Ti	Cr-Fe-N-Nb	Fe-Mn-Nb-N
Al-Cr-Mn-O	Al-Mn-O-S	C-Cr-Fe-N	C-Fe-Mo-Nb	C-N-Nb-V	Cr-Fe-N-V	Fe-Mn-Ni-O
Al-Cr-Ni-O	Al-O-Si-Y	C-Cr-Fe-Ni	C-Fe-Mo-Si	C-N-Ti-V	Cr-Fe-Ni-O	Mg-Mn-Ni-O
Al-Cr-O-Y	C-Co-Cr-W	C-Cr-Fe-V	C-Fe-Mo-V	Ca-Fe-Mg-S	Cr-Fe-O-Y	Mn-O-Y-Zr
Al-Fe-Mg-O	C-Co-Fe-Mo	C-Cr-Fe-W	C-Fe-Mo-W	Ca-Fe-Mo-S	Cr-Mg-Mn-O	B-Cr-Fe-Mo

Thermo-Calc

Al-Ca SGTE 2017

Al-Ca-F-O\_Al2O3-CaF2 FToxid

Al-Ca-F-O\_CaO-Al2O3-CaF2-1600C FToxid

Al-Ca-Mg-O\_Al2O3-CaO-MgO\_1725C FToxid

Al-Ca-Mn-O\_Al2O3-CaO-MnO\_1400C FToxid

Al-Ca-Na-O\_Al2O3-CaO-Na2O FToxid

Al-Ca-Na-O\_CaO-Na2Al2O19 FToxid

Al-Ca-Na-O\_Na2Al2O4-Na2CaAl4O8 FToxid

Al-Ca-Na-O-Si\_Ca2Al2SiO7-CaSiO3-NaAlSiO4\_Liquidus-projection FToxid

Al-Ca-Na-O-Si\_Ca2SiO4-Na2Al2O4-CaO\_Liquidus-projection FToxid

Al-Ca-Na-O-Si\_CaAl2Si2O8-CaSiO3-NaAlSiO4\_Liquidus-projection FToxid

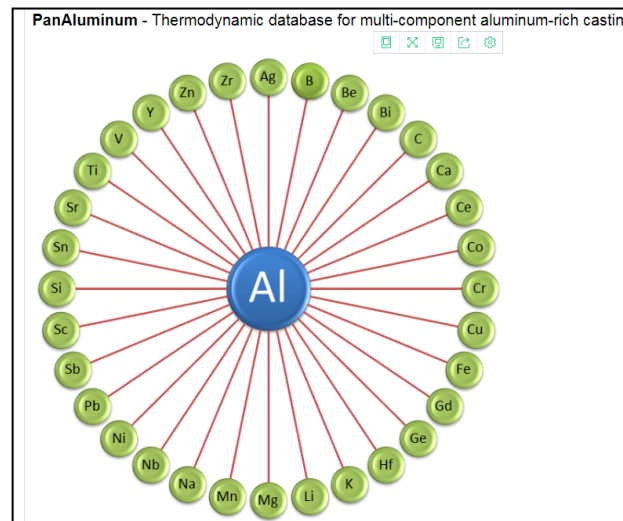
Al-Ca-Na-O-Si\_CaSiO3-NaAlSiO4 FToxid

Al-Ca-Na-O-Si\_NaAlSiO4-CaSiO3-Na2SiO3\_Liquidus-projection FToxid

Al-Ca-O-Si\_Al2O3-CaO-SiO2\_1400C FToxid

Al-Ca-O-Sr\_CaAl2O4-SrAl2O4 FToxid

FactSage (相图公开)



Pandat



# Contents of Today

- Review
- Gibbs自由能的计算  
溶液模型（亚点阵）
- 钢中碳的自由能计算  
**钢中第二相析出浓度积(化学平衡)**
- **先进高强钢研制**





# Review

- 溶液模型（亚点阵）
- 钢中碳的自由能计算

## 下次主要内容

- 计算相图原理

## 思考题

- Hume-Rothery的“15%定律”与原子尺寸及原子间相互作用参数之间的关系