



上海思响信息科技有限公司

地址：上海市浦东新区东方路428号235室

邮箱：yiwen.zhu@compuTherm.com

电话：13901652239

# Pandat 软件

## 第一期优化培训教程

### 第一讲

2020年6月27日

CompuTherm, LLC  
8401 Greenway Blvd, Middleton, WI, USA  
<http://www.compuTherm.com>

# 课程设计



- 热力学模型和相图介绍
- 不同类型的二元相图

6月27-28



- 优化文件的讲解与练习
- 利用相平衡数据来优化二元体系

7月04-05



- 利用相平衡和热化学数据进行优化
- 三元体系的优化练习

7月11-12



- 其他类型数据库的优化
- 经验分享与答疑

7月18-19

# Calphad

Calphad: (计算相图→计算热力学)

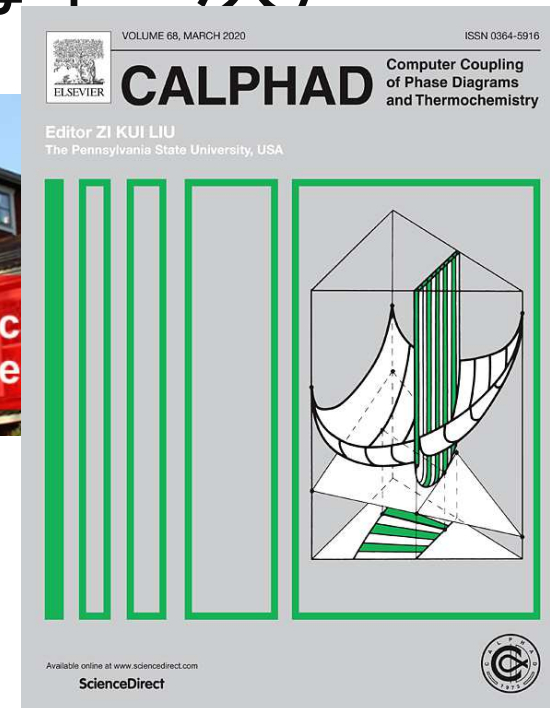
**CAL**culated **PH**ase **D**iagram

**Computational Thermodynamics**

Calphad Conferences (每年一次)



Calphad Journal



# CompuTherm公司简介

CompuTherm公司是一家在Calphad领域国际领先的高科技公司。拥有20多年的软件开发，数据库建设和新材料设计应用经验。公司产品包括Pandat软件和各种合金体系数据库。

- **1996年**， CompuTherm公司成立。
- **2000年**， 商用Pandat软件正式发行。
- **2012年**， Pandat软件采用模块化集成方式重新设计， 2012版包括**相图模块**、**析出模块**和**优化模块**
- **2018年**， 发行**扩散模块**
- **2020年**， 发行**凝固模块**

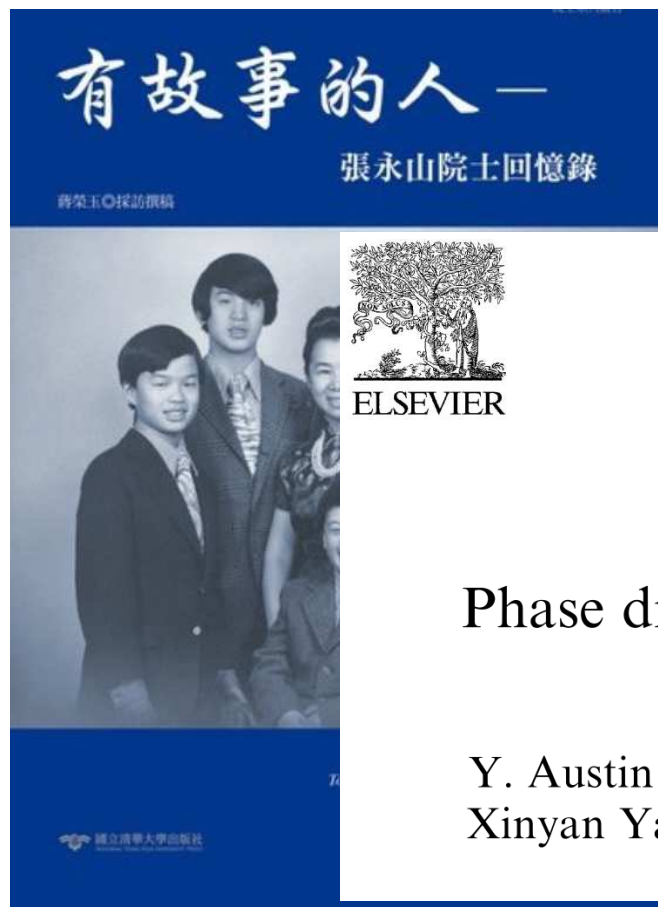


威斯康星州，麦迪逊 (Madison)

# Prof. Y. Austin Chang (张永山院士)

## 三院院士

1996年 美国工程院院士  
2000年 中国科学院外籍院士  
2011年 台湾中央研究院院士

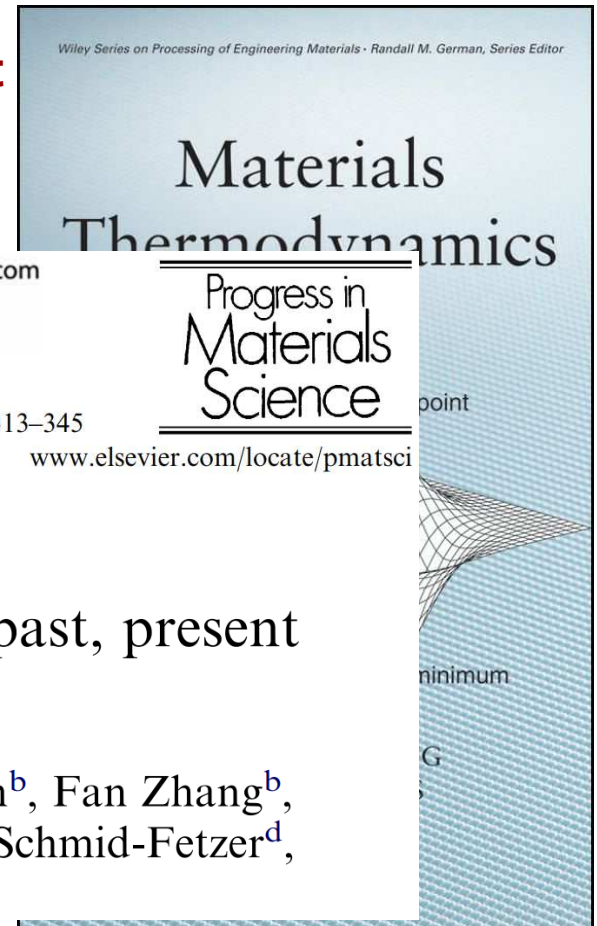


2000: **TMS President**  
目前为止唯一的华人

Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

SCIENCE @ DIRECT®

Progress in Materials Science 49 (2004) 313–345

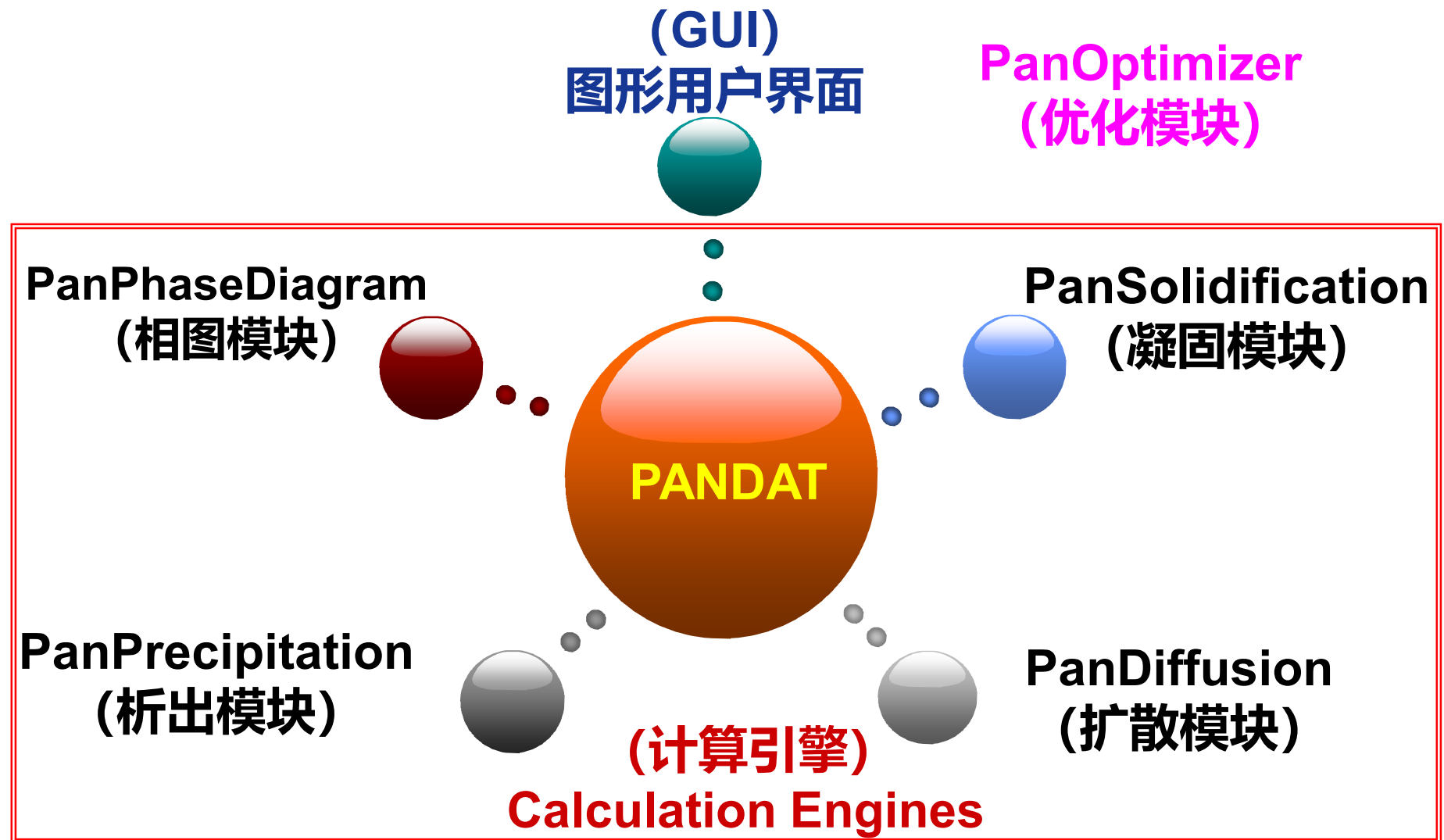


[www.elsevier.com/locate/pmatsci](http://www.elsevier.com/locate/pmatsci)

### Phase diagram calculation: past, present and future

Y. Austin Chang<sup>a,\*</sup>, Shuanglin Chen<sup>b</sup>, Fan Zhang<sup>b</sup>,  
Xinyan Yan<sup>c</sup>, Fanyou Xie<sup>b</sup>, Rainer Schmid-Fetzer<sup>d</sup>,  
W. Alan Oates<sup>e</sup>

# Pandat软件：模块化设计和集成计算平台





# 常用术语

---

## 热力学数据库 (Thermodynamic database)

多个体系的“热力学描述”；组元数 > 4个

## 热力学描述 (Thermodynamic description)

Gibbs能的表达式 (热力学模型, 参数)

- 热力学性质( $\Delta H$ ,  $a_i$ ,  $C_p$ ,  $S$ , ...)
- 相平衡 (相图),

## 热力学模型 (Thermodynamic model of $G^\phi$ )

根据相的结构特征确定

## 热力学参数 (Thermodynamic parameters)

模型中的各个系数

## 热力学优化 (Optimization of parameter values)

选择合适模型, 优化模型参数



# 关键名词

---

- **Phase (相)** – A part of space that has homogeneous composition and structure.
- **Elements (元素)** – those from the periodic chart
- **Species (类)** – an element or a combination of elements that forms an entity, like H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>
- **Constituents (组分)** are the species that exist in a phase. A constituent can be real or fictitious.
- **Components (组元)** is an irreducible subset of the species



# 吉布斯能 G

吉布斯能  $G = G(T, P, n_i)$

温度  $T$ , 压力  $P$ , 和成分  $n_i$  的函数

核心函数: You know G, You know everything

其它的热力学参数都能由G推出:

内能(Internal Energy):

$$U = G - T \partial G / \partial T - P \partial G / \partial P \quad [J]$$

亥姆霍兹能  
(Helmholtz energy)

$$F = G - P \partial G / \partial P \quad [J]$$

焓 (Enthalpy)

$$H = G - T \partial G / \partial T = -T^2 \partial (G/T) / \partial T \quad [J]$$

熵 (Entropy)

$$S = - \partial G / \partial T \quad [J K^{-1}]$$

比热容

$$C_p = - T \partial^2 G / \partial T^2 = \partial H / \partial T \quad [J K^{-1}]$$

$$C_v = C_p - (\partial P / \partial T)_V (\partial V / \partial T)_P \quad [J K^{-1}]$$



# 热力学模型

---

- 组元 (Components)  
通常为纯元素或计量化合物
- 液相模型
  - 置换溶液模型 (Substitutional solution model)
  - 缔合物溶液模型 (Associate solution model)
- 固相模型 (亚点阵模型)
  - 化合物能量模型 (CEF)

# 组元的吉布斯能 G

## 温度函数 G(T)

对于 **纯元素** 和 **计量化合物** (= 组元 component).

$$G_m = H_m - T S_m$$

$$H_m(T) = H_o + \int_o^T c_p dT$$

$$S_m(T) = \int_o^T c_p/T dT$$

$$S_m(T=0) = 0 \quad \text{对于平衡有序晶体相 (3rd Law)} \quad \Rightarrow \text{绝对熵值}$$

$$H_m(T=0 \text{ K}) = H_o \quad \text{不能确定, 根据约定定义确定} \quad \Rightarrow \text{相对焓值}$$

对于 稳定相 在 25°C, P = 1 bar 时定义:

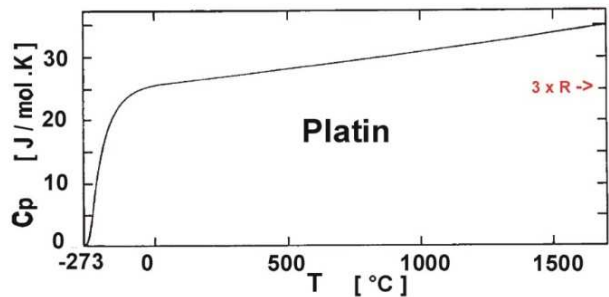
**纯元素:**  $H_m(298.15 \text{ K}) = 0$

$$H_m(T) = H_o + \underbrace{\int_o^{298.15\text{K}} c_p dT}_{=0} + \int_{298.15\text{K}}^T c_p dT$$

**计量化合物:**  $H_m(298.15 \text{ K}) = \text{化合物的形成焓 (基于元素)}$



# 比热 $C_p$



$c_p(T)$  理论模型:

$c_p(T)$  = 德拜模型  
或爱因斯坦模型(晶格贡献, 声子贡献)  
+ 电子贡献 ( $T$  线性关系)  
+ 其他的贡献

$c_p(T)$  经验公式  $T > \sim$  室温 (即:  $T > \sim$  德拜温度)

$$c_p = c + dT + eT^2 + fT^{-2} + \dots$$

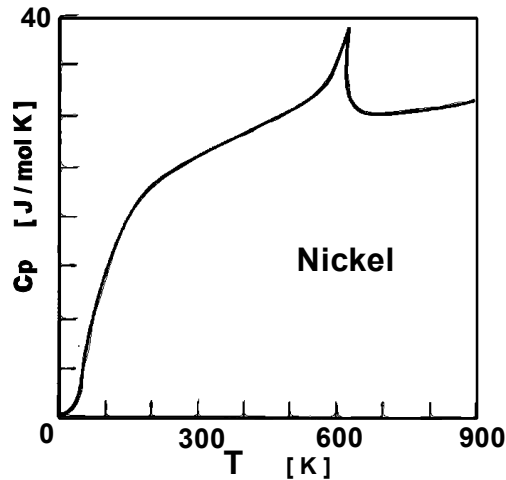
$$c_p = -T \partial^2 G / \partial T^2$$

$$G_m(T) = A + BT + CT \ln T + DT^2 + ET^3 + FT^{-1} + \dots$$

思考1: 已知元素298K时稳定相的熵值  $S_{298}$  和  $c_p$  的温度函数, 如何得出  $G$  的温度函数?

思考2: 已知  $G_m(T)$ , 推出  $H_m(T)$ ,  $S_m(T)$  和  $c_p(T)$  的温度函数。(参考slide 8)

# 磁性贡献



• 磁性转变，二级相变

•  $\Lambda$ -形状  $C_p$  值

⇒ 单独的模型描述

$$C_p = C_p^{\text{Lattice}} + C_p^{\text{magn}}$$

$$C_p^{\text{Lattice}} = \text{完全顺磁性时晶格贡献 } C_p \text{ 值}$$

$$G_m = G_m^{\text{Lattice}} + G_m^{\text{magn}}$$

$$C_p^{\text{magn}} = \text{磁性转变时的额外 } C_p$$

$$\tau = T/T_C, T_C$$

=

居里温度 (铁磁材料)

=

尼尔温度 (反铁磁材料)

$$B_0$$

=

每个原子的平均磁矩 (单位是波尔磁子,  $\mu_B$ )

$$\tau \leq 1: g(\tau)$$

=

$$1 - \left[ (79/140) \tau^{-1} p^{-1} + 474/497 (p^{-1} - 1)(\tau^3/6 + \tau^9/135 + \tau^{15}/600 \right.$$

$$\tau > 1: g(\tau)$$

=

$$\left. - [\tau^{-5}/10 + \tau^{-15}/315 + \tau^{-25}/1500] / D \right.$$

$$D$$

=

$$518/1125 + 11692/15975 (p^{-1} - 1)$$

$$p$$

=

$$0.40 \quad \text{bcc 晶格}$$

[91Din] A.T. Dinsdale, SGTE data for pure elements, Calphad, 15 (1991) 317-425

# 吉布斯能 $G_i^\varphi (T,P)$

$$G_i^\varphi (T,P) = G_i^{\varphi, \text{Lattice}} (T) + G_i^{\varphi, \text{magnetic}} (T) + G_i^{\varphi, \text{Pressure}} (T,P)$$

$$G_i^{\varphi, \text{Lattice}} = A_i^\varphi + B_i^\varphi T + C_i^\varphi T \ln T + D_i^\varphi T^2 + E_i^\varphi T^3 + F_i^\varphi T^{-1} + \dots$$

系数  $A^\varphi, B^\varphi$  由下面参数决定:

当  $T_0 = 298.15 \text{ K}$ ,  $P_0 = 1 \text{ bar}$  时:  $c_p$  的系数,  $S_i^\varphi (T_0)$  和  $\Delta H_i^\varphi (T_0)$  值

$S_i^\varphi (T_0)$  = 在  $(T_0, P_0)$  时, 元素 (i) 在相 ( $\varphi$ ) 中的绝对熵值

$\Delta H_i^\varphi (T_0)$  = 在  $(T_0, P_0)$  时, 元素 (i) 在相 ( $\varphi$ ) 中的相对焓值

$$G_i^{\varphi, \text{magn}} = RT \ln (B_0 + 1)$$

参数  $T_C$  (Curie 或 Neel-温度) 和 磁矩  $B_0$ .

$$G_i^{\varphi, \text{Pres}} = \text{Murnaghan 方程 (经验公式)}$$

参数由摩尔体积获得  $V_m(T,P)$ : 热膨胀系数  $\alpha$  和 压缩率  $\kappa$ .

$$G_i^{\text{gas}}(T,P) = A_i^{\text{gas}} + B_i^{\text{gas}} T + C_i^{\text{gas}} T \ln T + D_i^{\text{gas}} T^2 + \dots + RT \ln (P/P_0)$$

[91Din] A.T. Dinsdale, SGTE data for pure elements, Calphad, 15 (1991) 317-425



# $G_i^\phi(T)$ 的绝对值和相对值

**绝对值**( $G_i^\phi - H^{SER}$ )

$$G_i^\phi(T, P) - H_i^{SER} = f(T, P)$$

$$H_i^{SER} = 0 \quad (\text{纯元素})$$

**GHSERXX**

**相对值**( $G_i^{\phi/\phi}$ )

**相  $\phi$**  在某一温度 (和压力) 下相对于**相  $\phi$**  的Gibbs能.  
通常 **相  $\phi$**  是稳定相。

**例如 Zn,  $\phi = hcp$ :**

$$\begin{aligned} G_{Zn}^{L/hcp}(T, P) &= (G_{Zn}^L(T, P) - H_{Zn}^{SER}) - (G_{Zn}^{hcp}(T, P) - H_{Zn}^{SER}) \\ &= G_{Zn}^{oL}(T, P) - G_{Zn}^{ohcp}(T, P) \end{aligned}$$

$$G_{Zn}^{hcp/hcp}(T, P) = 0 \quad \text{任意 } T, P \text{ 条件}$$

[91Din] A.T. Dinsdale, SGTE data for pure elements, Calphad, 15 (1991) 317-425



# 纯组元的吉布斯能[91Din]

Zn: Zinc

[91Din]

Source of data:

Hultgren [HCP\_A3, LIQUID]  
S an Mey (Unpublished) [FCC.A1]  
Kaufman [BCC\_A2]

$^{\circ}G_{Zn}^{HCP}(T,P) = \rightarrow$

## Data for Zn in the form of G-HSER



### HCP\_A3 (Zn non ideal)

$-7285.787 + 118.470069 T - 23.701314 T \ln(T) - 1.712034E-3 T^2 - 1.264963E-6 T^3$  (298.15 < T < 692.68)  
 $-11070.559 + 172.34566 T - 31.38 T \ln(T) + 4.7051E26 T^{-9}$  (692.68 < T < 1700)



### LIQUID

$-128.574 + 108.177079 T - 23.701314 T \ln(T) - 1.712034E-3 T^2 - 1.264963E-6 T^3 - 3.5896E-19 T^7$  (298.15 < T < 692.68)  
 $-3620.391 + 161.608594 T - 31.38 T \ln(T)$  (692.68 < T < 1700)

### BCC\_A2

$-4398.827 + 115.959669 T - 23.701314 T \ln(T) - 1.712034E-3 T^2 - 1.264963E-6 T^3$  (298.15 < T < 692.68)  
 $-8183.599 + 169.83526 T - 31.38 T \ln(T) + 4.7051E26 T^{-9}$  (692.68 < T < 1700)

### FCC\_A1

$-4315.967 + 116.900389 T - 23.701314 T \ln(T) - 1.712034E-3 T^2 - 1.264963E-6 T^3$  (298.15 < T < 692.68)  
 $-8100.739 + 170.77598 T - 31.38 T \ln(T) + 4.7051E26 T^{-9}$  (692.68 < T < 1700)

[91Din] A.T. Dinsdale, SGTE data for pure elements, Calphad, 15 (1991) 317-425



**CompuTherm**  
FOR MATERIALS DESIGN

[www.computherm.com](http://www.computherm.com)

上海思响信息科技有限公司

15

# 相对值 ( $G_{Zn}^{\phi/Hcp}$ )

Data relative to HCP\_A3 (Zn non ideal)

$$G_{Zn}^{L/HCP}(T,P) = \rightarrow$$



## LIQUID

$$7157.213 - 10.29299 T - 3.5896E-19 T^7$$
$$7450.168 - 10.737066 T - 4.7051E26 T^{-9}$$

$$(298.75 < T < 692.68)$$

$$(692.68 < T < 1700)$$

## BCC\_A2

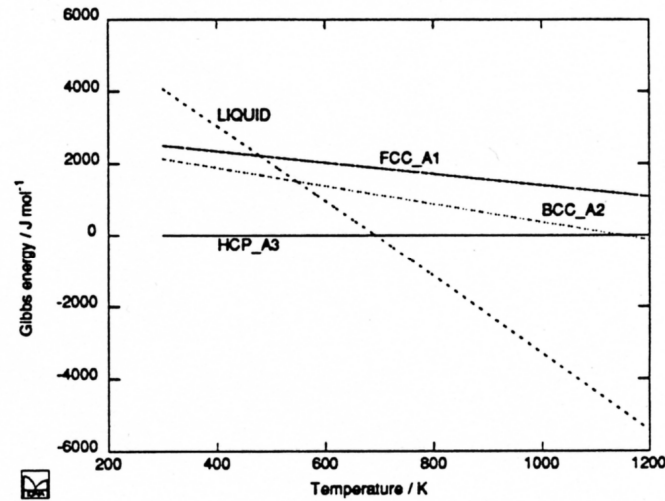
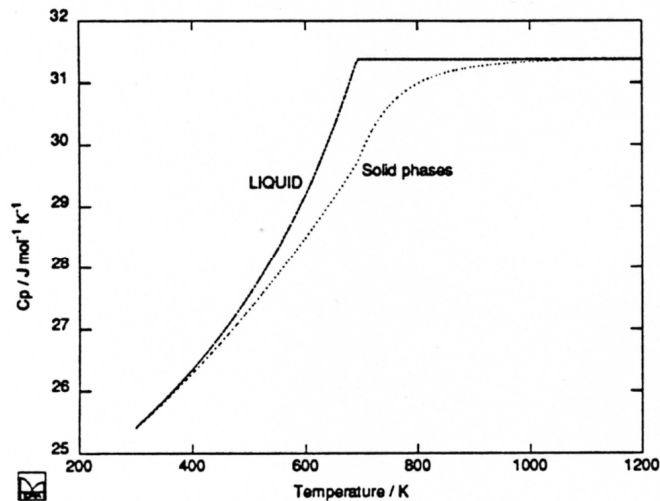
$$2886.96 - 2.5104 T$$

$$(298.75 < T < 1700)$$

## FCC\_A1

$$2969.82 - 1.56968 T$$

$$(298.75 < T < 1700)$$



# TDB中G的绝对值与相对值

Function GHSERZN 298.15 (标准状态, 对于Zn为Hcp结构)  
-7285.787+118.470069\*T-23.701314\*T\*LN(T)-.001712034\*T\*\*2  
-1.264963E-06\*T\*\*3; 692.68 Y  
0.000870323-11070.559+172.34566\*T-31.38\*T\*LN(T)  
+4.70514E+26\*T\*\*(-9); 1700 N !

## 绝对值表达式 (液相)

Function GLIQZN 298.15  
-128.574+ 108.177079\*T-23.701314\*T\*LN(T)-.001712034\*T\*\*2  
-1.264963E-06\*T\*\*3-3.5896E-19\*T\*\*7; 692.68 Y  
-3620.391+161.608677\*T-31.38\*T\*LN(T); 2900 N !

## 相对值表达式 (液相)

Function GLIQZN 298.15  
+7157.213-10.29299\*T-3.5896E-19\*T\*\*7+GHSEZN; 692.68 Y  
+7450.168-10.737066\*T-4.7051E+26\*T\*\*(-9)+GHSEZN; 1700 N !

**两种表达式数值上相等, 但本质上有区别的。**

## 最佳表达式: (对于Zn)

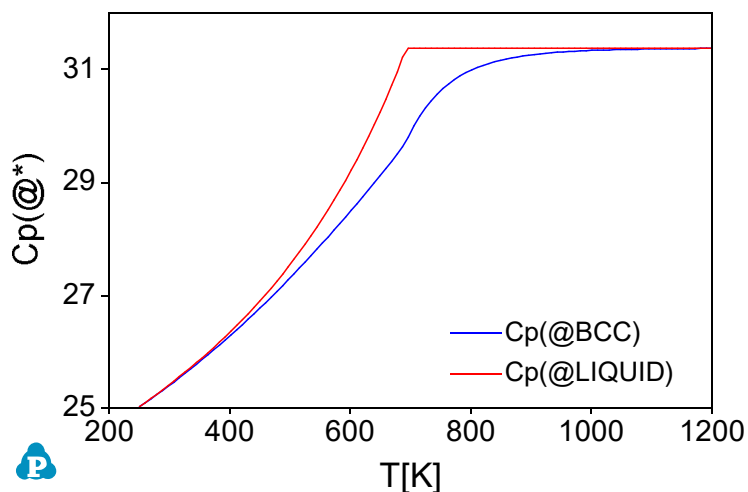
Function GLIQZN 298.15  
+7157.213-10.29299\*T-3.5896E-19\*T\*\*7+GHSEZN; 692.68 Y  
-3620.391+161.608677\*T-31.38\*T\*LN(T); 2900 N !



# Pandat热力学性质计算练习（一）

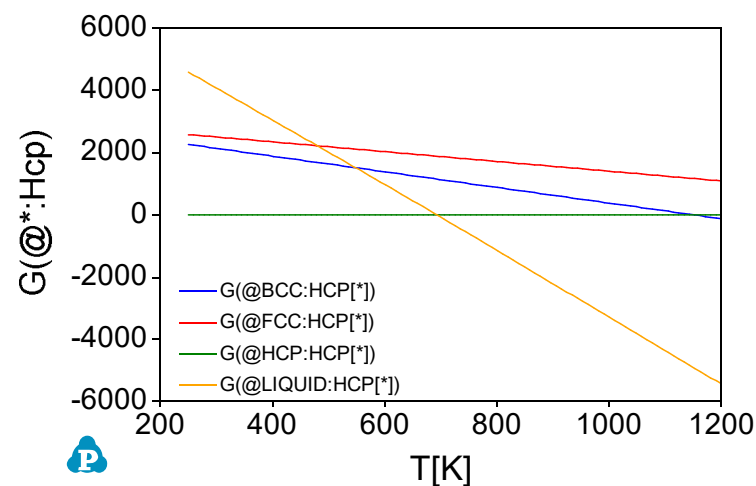
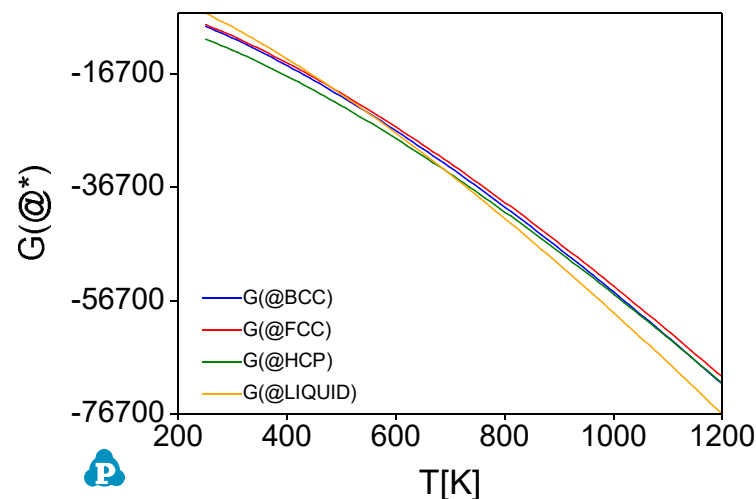
TDB文件: Zn.tdb

利用Pandat软件相图模块下的线计算功能，计算得到这三个性质图。



Hint:

1. Select "Individual phases"
2. Edit table to add properties:  
 $C_p(@*)$ ;  $G(@*:HCP[*])$ .



# Fe: Iron – source: [91Din]

Source of data: A Fernandez Guilleimet, P Gustafson, High Temp. - High Press., 1985, 16, 591-610.

[BCC\_A2, FCC\_A1, HCP\_A3, LIQUID]

Weiming Huang. TRITA-MAC-0388 [BCC\_A12, CUB\_A13]

Data for Fe in the form of G-HSER

## BCC\_A2

$$T_c = 1043$$

$$B_0 = 2.22$$

$$A = 7.042095E-6$$

$$a_0 = 2.3987E-5$$

$$a_1 = 2.569E-8$$

$$K_0 = 5.965E-12$$

$$K_1 = 6.5152E-17$$

$$n = 4.7041$$

Parameter for  $G^{\text{magn}} = G_{\text{mag}}$

Parameter for  $G^{\text{Pres}} = G_{\text{pres}}$

$$1225.7 + 124.134 T - 23.5143 T \ln(T) - 0.00439752 T^2 - 5.89269E-8 T^3 + 77358.5 T^{-1} + G_{\text{mag}} + G_{\text{pres}} \quad (298.15 < T < 1811.00)$$

$$-25383.581 + 299.31255 T - 46.0 T \ln(T) + 2.2960305E31 T^{-9} + G_{\text{mag}} + G_{\text{pres}} \quad (1811.00 < T < 6000.00)$$

## FCC\_A1

$$T_N = 67$$

$$B_0 = 0.7$$

$$A = 6.688726E-6$$

$$a_0 = 7.3097E-5$$

$$K_0 = 6.2951E-12$$

$$K_1 = 6.5152E-17$$

$$n = 5.1665$$

$$-236.7 + 132.416 T - 24.6643 T \ln(T) - 0.00375752 T^2 - 5.89269E-8 T^3 + 77358.5 T^{-1} + G_{\text{mag}} + G_{\text{pres}} \quad (298.15 < T < 1811.00)$$

$$-27097.396 + 300.25256 T - 46.0 T \ln(T) + 2.78854E31 T^{-9} + G_{\text{mag}} + G_{\text{pres}} \quad (1811.00 < T < 6000.00)$$

## HCP\_A3

$$A = 6.59121E-6$$

$$a_0 = 7.3646E-5$$

$$K_0 = 6.2951E-12$$

$$K_1 = 6.5152E-17$$

$$n = 5.1665$$

$$-2480.08 + 136.725 T - 24.6643 T \ln(T) - 0.00375752 T^2 - 5.89269E-8 T^3 + 77358.5 T^{-1} + G_{\text{pres}} \quad (298.15 < T < 1811.00)$$

$$-29340.78 + 304.56206 T - 46.0 T \ln(T) + 2.78854E31 T^{-9} + G_{\text{pres}} \quad (1811.00 < T < 6000.00)$$

## LIQUID

$$A = 6.62574E-6$$

$$a_0 = 10.7895E-5$$

$$a_3 = -25.79493$$

$$K_0 = 0.75475E-12$$

$$K = 485.09E-17$$

$$n = 6.59834$$

$$13265.87 + 117.57557 T - 23.5143 T \ln(T) - 0.00439752 T^2 - 5.89269E-8 T^3 + 77358.5 T^{-1} - 3.6751551E-21 T^7 + G_{\text{pres}} \quad (298.15 < T < 1811.00)$$

$$-10838.83 + 291.302 T - 46.0 T \ln(T) + G_{\text{pres}} \quad (1811.00 < T < 6000.00)$$





# Fe: Iron – source: [91Din]

## 相对于铁磁性BCC\_A2结构

### BCC\_A2

$T_c = 1043$   $B_0 = 2.22$   
 $A = 7.042093E-6$   $a_0 = 2.3987E-5$   $a_1 = 2.569E-8$   
 $K_0 = 5.965E-12$   $K_1 = 6.5152E-17$   $n = 4.7041$   
**Gmag + Gpres** (298.15 < T < 6000.00)

### FCC\_A1

$T_N = 67$   $B_0 = 0.7$   
 $A = 6.688726E-6$   $a_0 = 7.3097E-5$   
 $K_0 = 6.2951E-12$   $K_1 = 6.5152E-17$   $n = 5.1665$   
 $-1462.4 + 8.282 T - 1.15 T \ln(T) + 0.00064 T^2 + \text{Gmag} + \text{Gpres}$  (298.15 < T < 1811.00)  
 $-1713.815 + 0.94001 T - 0.4925095E31 T^{-9} + \text{Gmag} + \text{Gpres}$  (1811.00 < T < 6000.00)

### HCP\_A3

$A = 6.59121E-6$   $a_0 = 7.3646E-5$   
 $K_0 = 6.2951E-12$   $K_1 = 6.5152E-17$   $n = 5.1665$   
 $-3705.78 + 12.591 T - 1.15 T \ln(T) + 0.00064 T^2 + \text{Gpres}$  (298.15 < T < 1811.00)  
 $-3957.199 + 5.24951 T + 0.4925095E31 T^{-9} + \text{Gpres}$  (1811.00 < T < 6000.00)

### Liquid

$A = 6.62574E-6$   $a_0 = 10.7895E-5$   $a_3 = -25.79493$   
 $K_0 = 0.75475E-12$   $K_1 = 485.09E-17$   $n = 6.59834$   
 $12040.17 - 6.55843 T - 3.6751551E-21 T^7 + \text{Gpres}$  (298.15 < T < 1811.00)  
 $14544.751 - 8.01055 T - 2.2960305E31 T^{-9} + \text{Gpres}$  (1811.00 < T < 6000.00)

# TDB 中表达方式

Function **GHSEFE** 298.15

1225.7+124.134\*T-23.5143\*T\*LN(T)-4.39752E-3\*T\*\*2-0.058927E-6\*T\*\*3+77359\*T\*\*(-1); 1811 Y  
-25383.581+299.31255\*T-46\*T\*LN(T)+2296.03E28\*T\*\*(-9); 6000 N !

Type\_Definition & GES AMEND\_PHASE\_DESCRIPTION Bcc MAGNETIC -1 **0.4** !

Phase Bcc %& 2 1 3 !

Constituent Bcc :Fe:Va:!

Parameter **G**(Bcc,Fe:Va;0) 298.15 **GHSEFE**; 6000 N !

Parameter **BMAGN**(Bcc,Fe:Va;0) 298.15 2.22; 6000 N !

Parameter **TC**(Bcc,Fe:Va;0) 298.15 1043; 6000 N !

Parameter **P\_A**(Bcc,Fe:Va;0) 298.15 7.042095e-6; 6000 N !

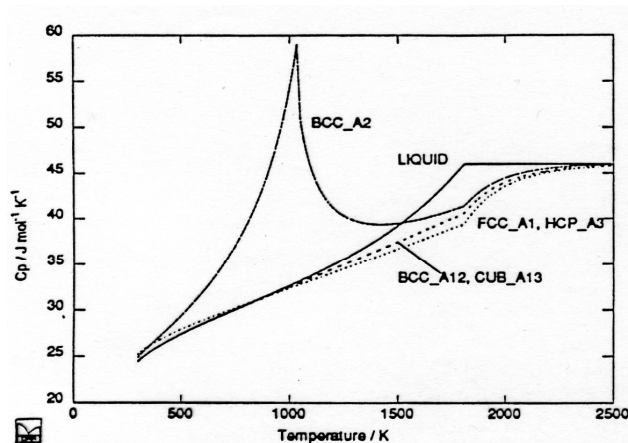
Parameter **P\_alpha**(Bcc,Fe:Va;0) 298.15 2.3987e-5\*T+0.5\*2.569e-8\*T\*\*2;  
6000 N !

Parameter **P\_K**(Bcc,Fe:Va;0) 298.15 5.965e-12+6.5152e-17\*T; 6000 N !

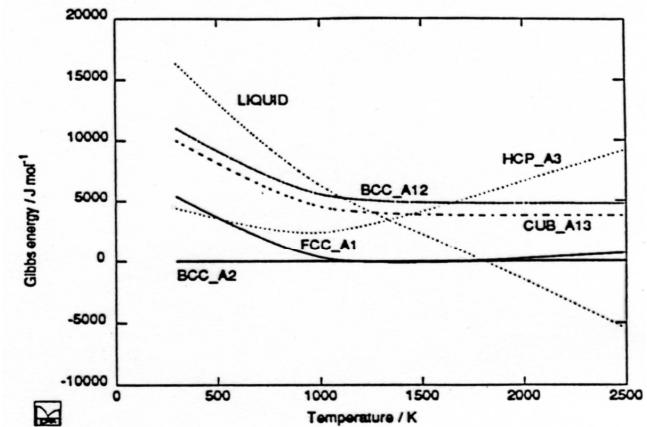
Parameter **P\_n**(Bcc,Fe:Va;0) 298.15 4.7041; 6000 N !

计算公式及其对应参数的含义参考: [91Din]

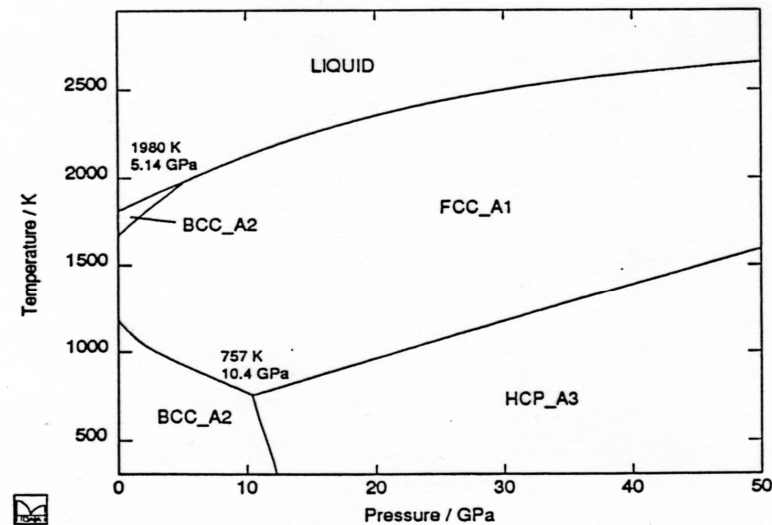
# Fe: Iron – source: [91Din]



Heat capacity of Fe

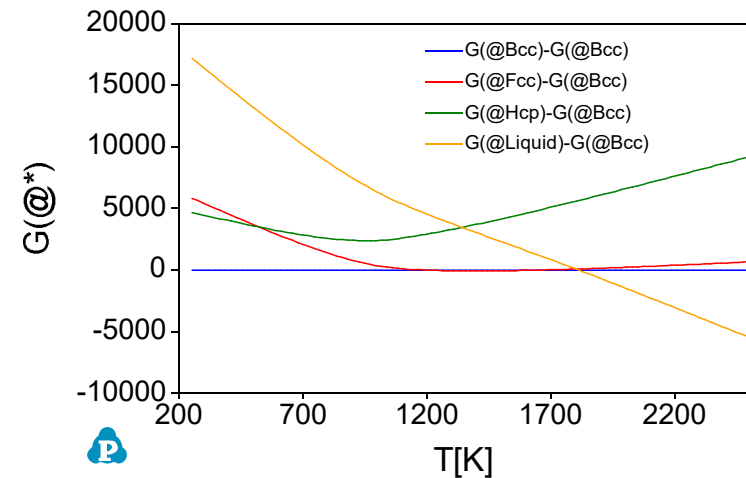
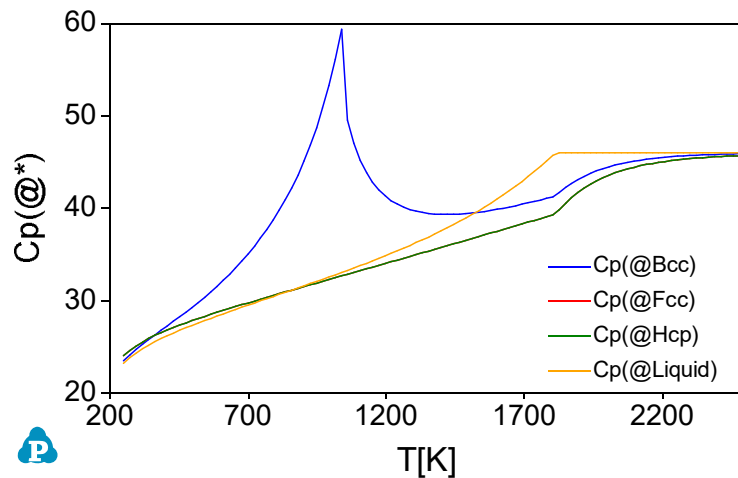


Gibbs energy of phases of Fe relative to BCC\_A2

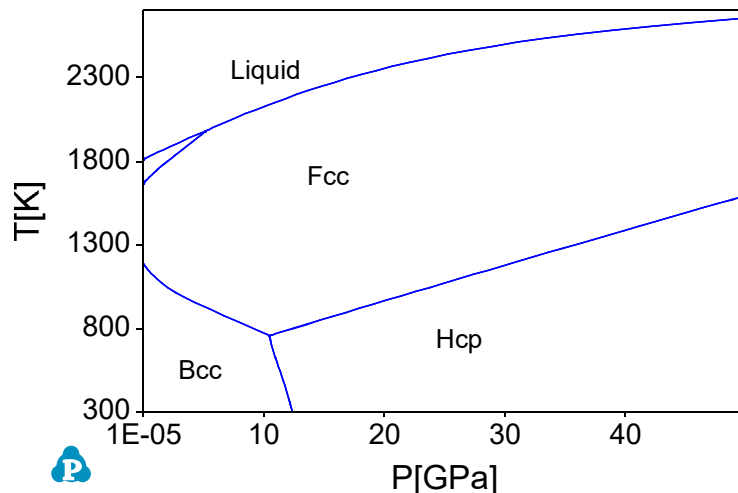


P-T phase diagram for Fe

# Pandat热力学性质计算练习(二)



因为Bcc相有磁性贡献和压力贡献  
不能直接用 $G(@*:Bcc[*])$ .  
线计算后, 将结果输出excel进行简单的运算  
 $G(@*)-G(@Bcc)$ 可获得上图



面计算, 以压力为横坐标, 温度为纵坐标。

TDB 文件: Fe\_Pressure.tdb

---

# Questions?



# 热力学模型

---

- 组元 (Components)  
通常为纯元素或计量化合物
- 液相模型
  - 置换溶液模型 (Substitutional solution model)
  - 缔合物溶液模型 (Associate solution model)
- 固相模型 (亚点阵模型)
  - 化合物能量模型 (CEF)



# 液相（溶体相）模型

$$G^\varphi = \sum_i x_i \cdot G_i^{0,\varphi} + RT \sum_i x_i \ln x_i + G^{ex,\varphi}$$

$\underbrace{\text{ref } G_m \quad \text{conf } G_m}_{\text{理想溶液}} \quad \quad \quad \downarrow \quad \text{超额吉布斯能}$

- 置换溶液模型 (substitutional model)  
( $i = A, B, C, D, \dots$ )
- 缔合物溶液模型 (associate model)  
短程有序结构  $A_i B_j$  结构 ( $i = A, A_i B_j, B, C, D, \dots$ )
- 离子溶液模型 (Ionic model)
- 准化学近似模型 (Quasichemical)



# 置换溶液模型 (substitutional solution model)

## Redich-Kister表达式

$$G^{ex,\varphi} = \sum_{i,j>i} x_i \cdot x_j \cdot \sum_{\nu} L_{i,j}^{\nu,\varphi} \cdot (x_i - x_j)^{\nu}$$

## 二元 A-B 体系

$$G^{ex} = x_A \cdot x_B (L^0 + L^1 \cdot (x_A - x_B) + L^2 \cdot (x_A - x_B)^2 + L^3 \cdot (x_A - x_B)^3)$$

其中:

$$L^i (i=1,2,3) = a_i + b_i \cdot T \quad \text{交互作用参数}$$

$L^i$  通常为温度的**线性关系**,

特殊情况是选用**指数方程**或**LET方程**<sup>[2016Lia]</sup>。

一般最高到3阶, 即 $L^3$ , 极少数到 $L^4$ 。

[2016Lia] S.-M. Liang, P. Wang, R. Schmid-Fetzer, Inherently consistent temperature function for interaction parameters demonstrated for the Mg-Si assessment, Calphad, 54 (2016) 82-96.



# TDB 中表达方式

## Database\_Isomorphous\_Cu-Ni.tdb

```
Phase Liquid % 1 1 !
Constituent Liquid :Cu,Ni:!
Parameter G(Liquid,Cu;0) 298.15 +GLIQCUCU; 6000 N !
Parameter G(Liquid,Ni;0) 298.15 +GLIQNI; 3000 N !
Parameter G(Liquid,Cu,Ni;0) 298.15 +12048.61+1.29893*T; 6000 N!
Parameter G(Liquid,Cu,Ni;1) 298.15 -1861.61+0.94201*T; 6000 N!
```

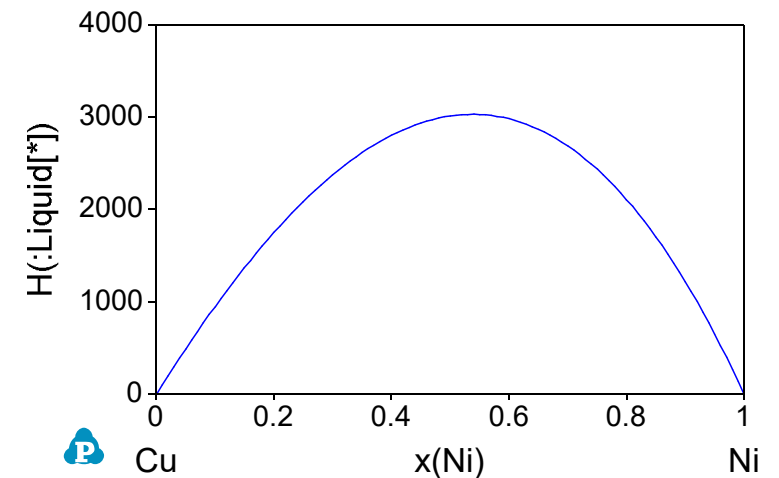
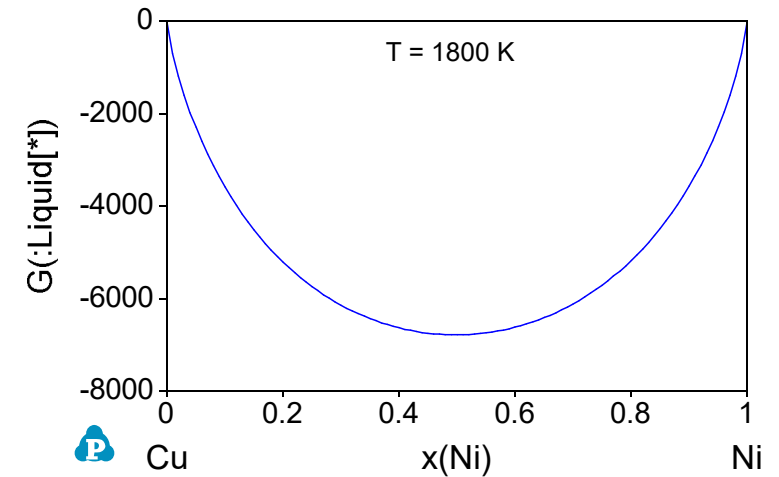
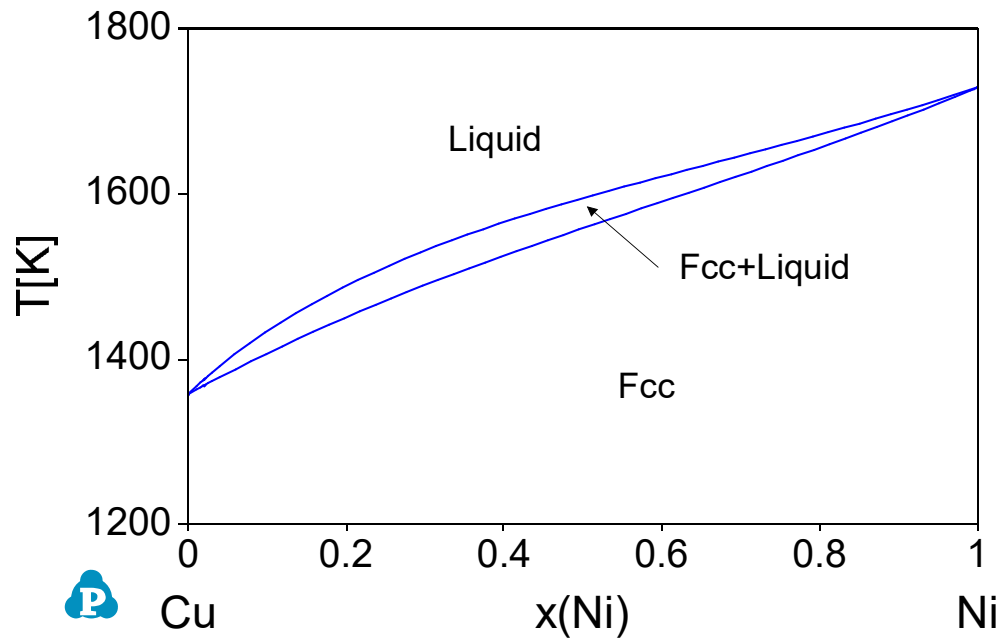
$$G^{Liq} = x_{Cu} \cdot G_{Cu}^{Liq} + x_{Ni} \cdot G_{Ni}^{Liq} + RT(x_{Cu} \ln(x_{Cu}) + x_{Ni} \ln(x_{Ni})) \\ + x_{Cu} \cdot x_{Ni} (L^0 + L^1 \cdot (x_{Cu} - x_{Ni}))$$

$$G_{Cu}^{Liq} : G(\text{Liquid,Cu;0})$$

$$L^0 : G(\text{Liquid,Cu,Ni;0})$$



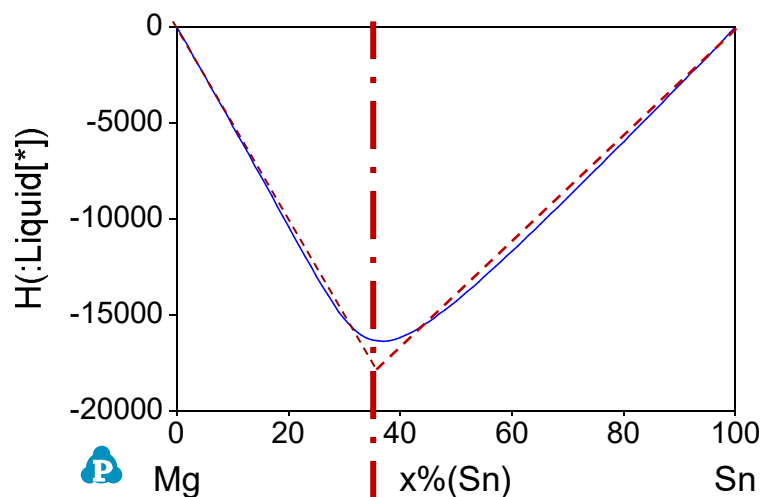
# Cu-Ni 相图



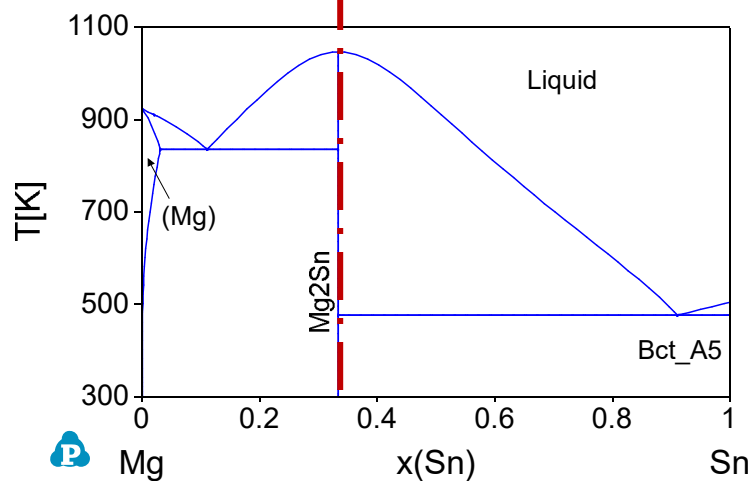
练习:

- (1) 利用Pandat软件计算混合Gibbs能和混合焓。
- (2) 根据前面的方程计算结果与Pandat计算结果对比。(正确时二者一致)

# 液相中的短程有序 (Short-range order)



液相中短程有序结构:  
缔合物(Associate) 模型



通常  
固相中高熔点化合物

# 缔合物模型 (Associate model)

Associate – association between unlike atoms when attractive forces are not strong enough to form stable molecule.

$$G^\varphi = \sum_i y_i \cdot G_i^{0,\varphi} + RT \sum_i y_i \ln y_i + G^{ex,\varphi}$$

$\text{ref } G$   $\text{conf } G$

Mg-Sn 体系:  $i = \text{Mg}, \text{Mg}_2\text{Sn}, \text{Sn}$

类似于 Mg, Mg<sub>2</sub>Sn, Sn  
三元体系的置换溶液模型

$$\text{srf } G = y_{\text{Mg}} \cdot G_{\text{Mg}}^{\text{Liq}} + y_{\text{Sn}} \cdot G_{\text{Sn}}^{\text{Liq}} + y_{\text{Mg}_2\text{Sn}} \cdot G_{\text{Mg}_2\text{Sn}}^{\text{Liq}}$$

$$\text{conf } G = RT(y_{\text{Mg}} \ln(y_{\text{Mg}}) + y_{\text{Mg}_2\text{Sn}} \ln(y_{\text{Mg}_2\text{Sn}}) + y_{\text{Sn}} \ln(y_{\text{Sn}}))$$

$$G^{ex} = y_{\text{Mg}} \cdot y_{\text{Sn}} L_{\text{Mg},\text{Sn}}^0 + y_{\text{Mg}} \cdot y_{\text{Mg}_2\text{Sn}} L_{\text{Mg},\text{Mg}_2\text{Sn}}^0 + y_{\text{Mg}_2\text{Sn}} \cdot y_{\text{Sn}} L_{\text{Mg}_2\text{Sn},\text{Sn}}^0$$



# TDB 中表达方式

## MgSn.tdb

```
Phase Liquid % 1 1 !
Constituent Liquid :Mg,Mg2Sn,Sn:!
Parameter G(Liquid,Mg;0) 298.15 GLIQMG; 6000 N !
Parameter G(Liquid,Sn;0) 100 GLIQSN; 3000 N !
Parameter G(Liquid,Mg2Sn;0) 298.15 GLIQMG2SN; 3000 N !
Parameter G(Liquid,Mg,Mg2Sn;0) 298.15 6902.76-9.22726*T; 3000 N !
Parameter G(Liquid,Mg,Sn;0) 298.15 -31251+0.74703*T; 3000 N !
Parameter G(Liquid,Mg2Sn,Sn;0) 298.15 -8289.15-10.0268*T; 3000 N !
```

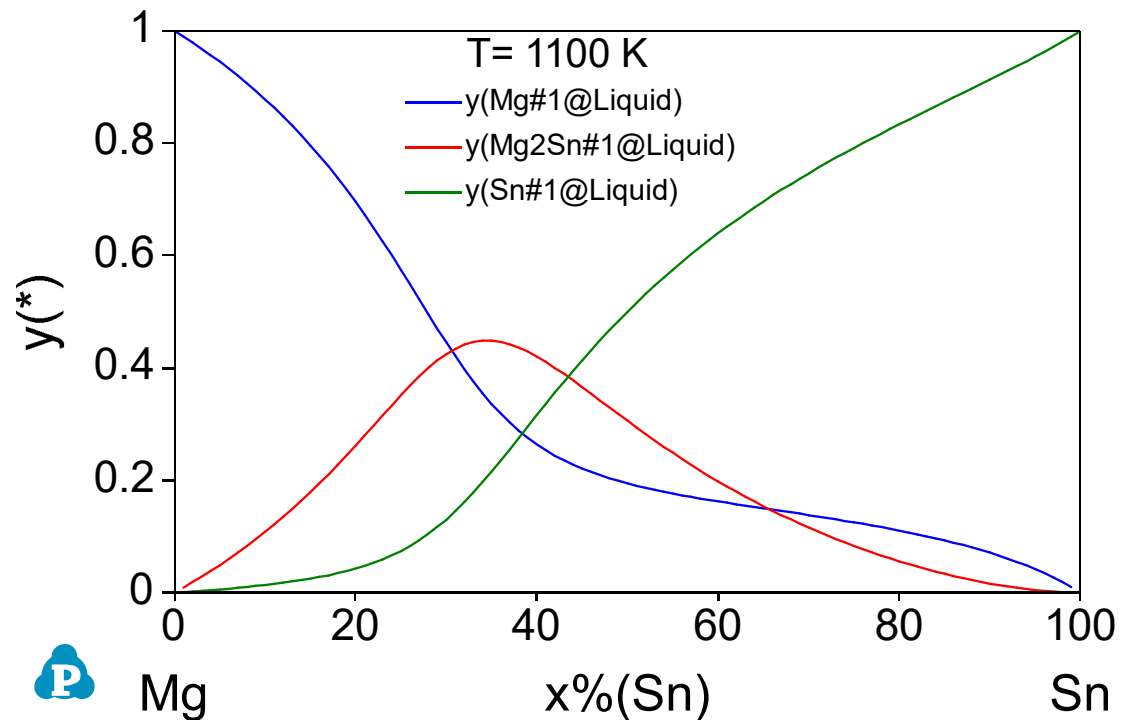
$$G_{Mg2Sn}^{Liq} : G(\text{Liquid}, Mg2Sn; 0)$$

$$L_{Mg,Sn}^0 : G(\text{Liquid}, Mg, Sn; 0)$$

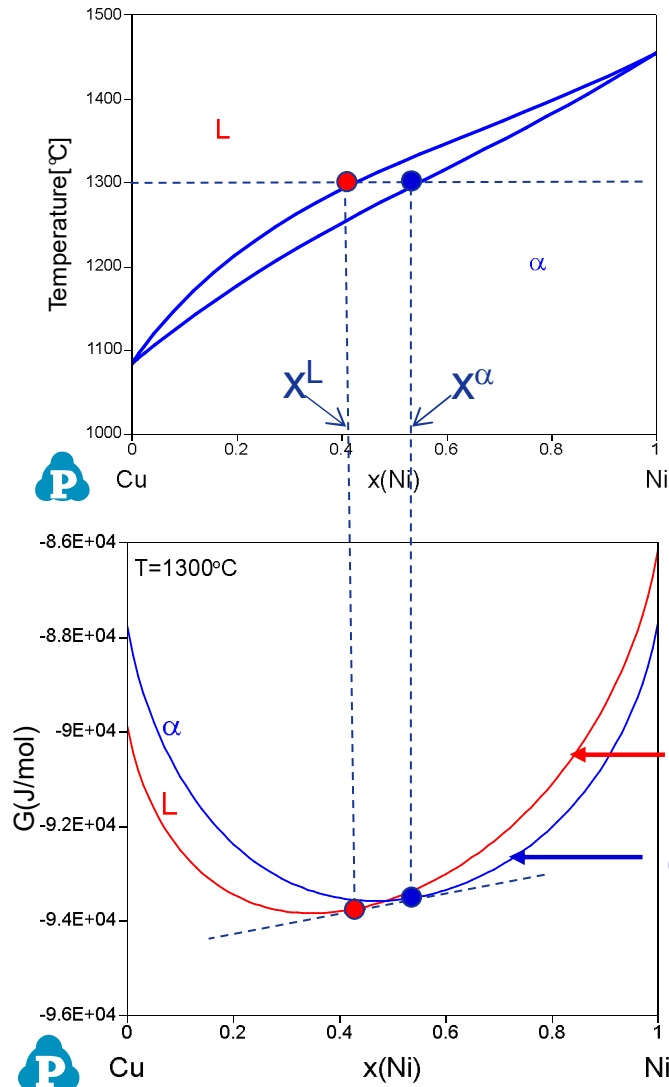
$$\text{Site fraction: } y_i = \frac{n_{Mg}}{n_{Mg} + n_{Mg2Sn} + n_{Sn}}$$

# 点阵分数 (Site fraction)

$$\text{Site fraction: } y_i = \frac{n_{Mg}}{n_{Mg} + n_{Mg2Sn} + n_{Sn}}$$



# 相图 vs 吉布斯能



根据相图与 G-x 图:

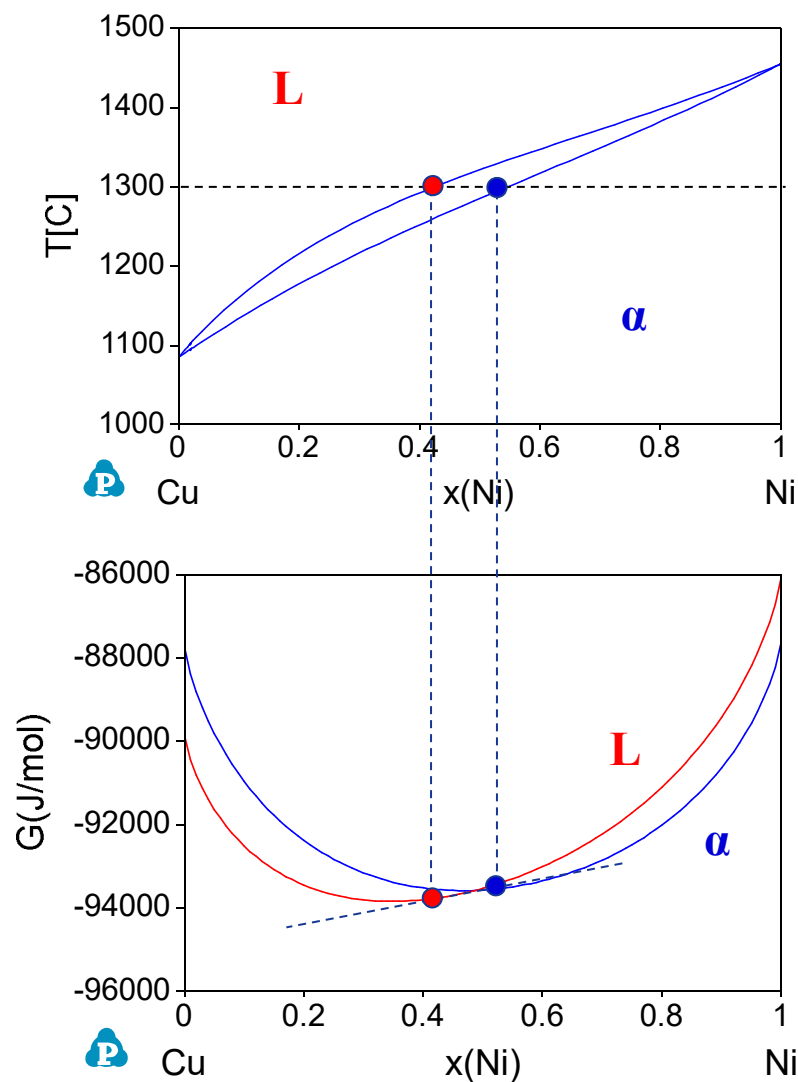
当  $T = 1300^\circ\text{C}$  时,

1.  $x(\text{Ni}) < x^L$ , 液相为稳定相
2.  $x(\text{Ni}) > x^\alpha$ , α 相为稳定相
3.  $x^L < x(\text{Ni}) < x^\alpha$ , 液相与 α 相两相共存

$$G^L = x_A^L G_A^L + x_B^L G_B^L + RT(x_A^L \ln x_A^L + x_B^L \ln x_B^L) + x_A^L x_B^L L^L$$

$$G^\alpha = x_A^\alpha G_A^\alpha + x_B^\alpha G_B^\alpha + RT(x_A^\alpha \ln x_A^\alpha + x_B^\alpha \ln x_B^\alpha) + x_A^\alpha x_B^\alpha L^\alpha$$

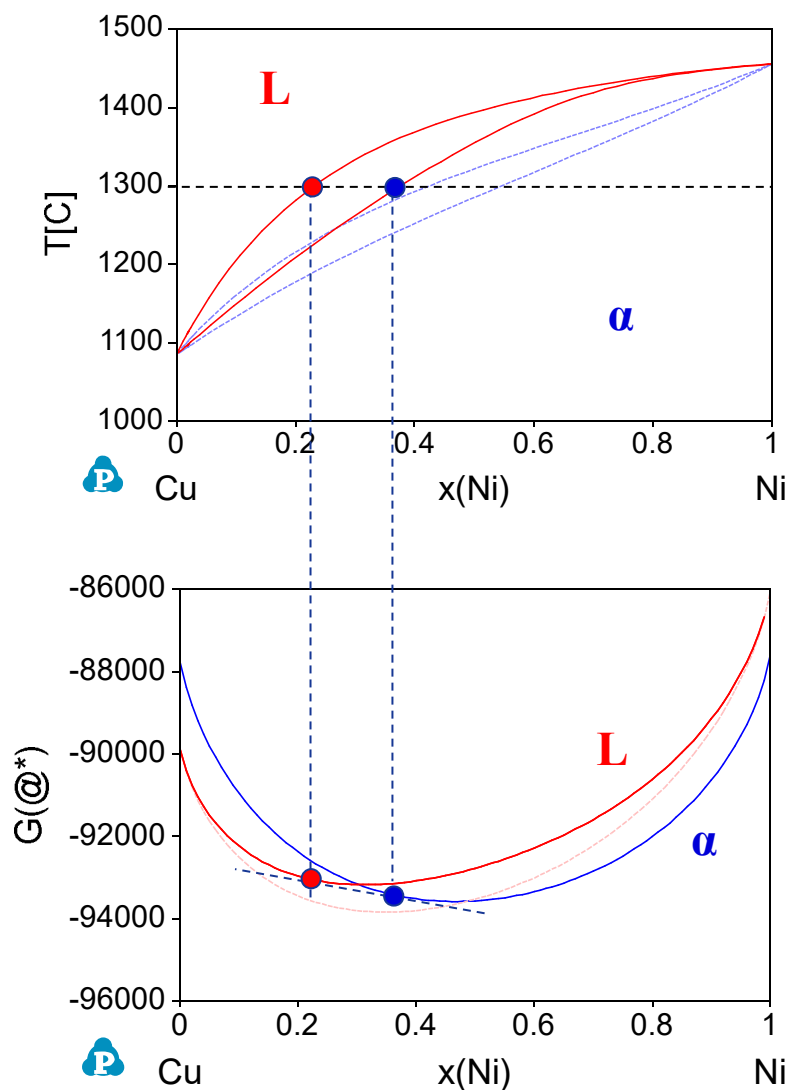
# L 对相图的影响



Database\_Isomorphous\_Cu-Ni.tdb

```
Parameter G(Liquid,Cu,Ni;0) 298.15  
+12048.61+1.29893*T; 6000 N!  
Parameter G(Liquid,Cu,Ni;1) 298.15  
-1861.61+0.94201*T; 6000 N!
```

# L 对相图的影响



## Database\_Isomorphous\_Cu-Ni.tdb

```
Parameter G(Liquid,Cu,Ni;0) 298.15  
+12048.61+1.29893*T; 6000 N!  
Parameter G(Liquid,Cu,Ni;1) 298.15  
-1861.61+0.94201*T; 6000 N!
```

## App\_Cu-Ni.tdb

```
Parameter GG(Liquid,Cu,Ni;0) 298.15  
+3000; 6000 N!
```

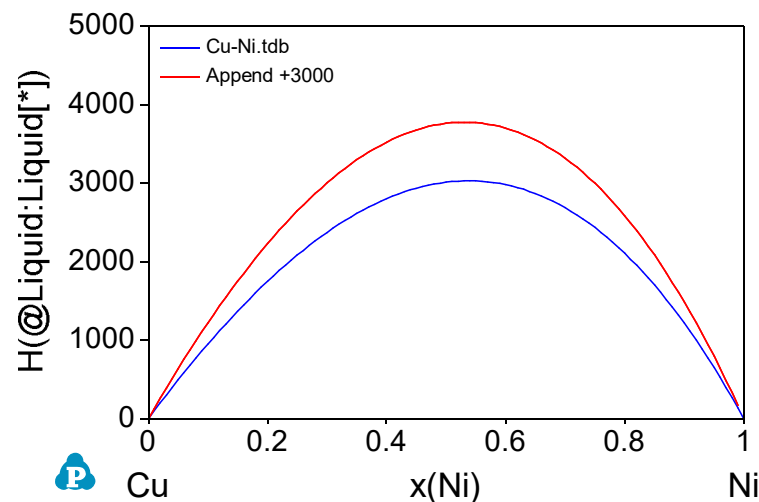
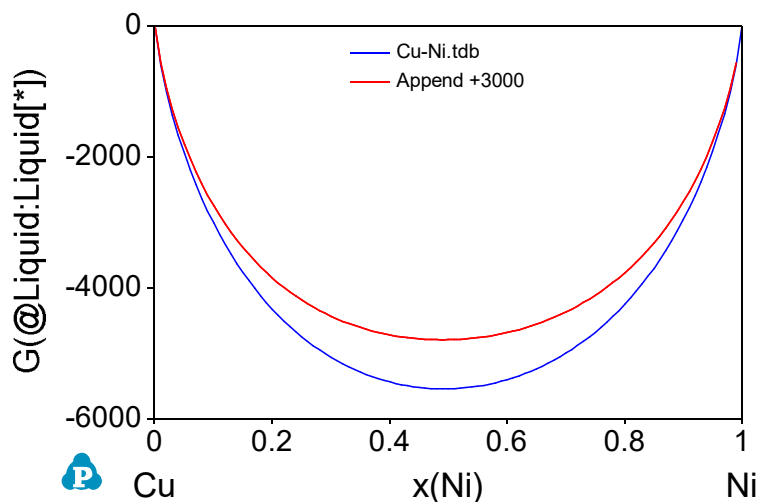
## Pandat 软件的Append database功能;

GG(Liquid,Cu,Ni;0) 表示在原来参数上加上这个值。

新的G(Liquid,Cu,Ni;0) 值为  
 $+12048.61 + 1.29893 \cdot T + 3000.$

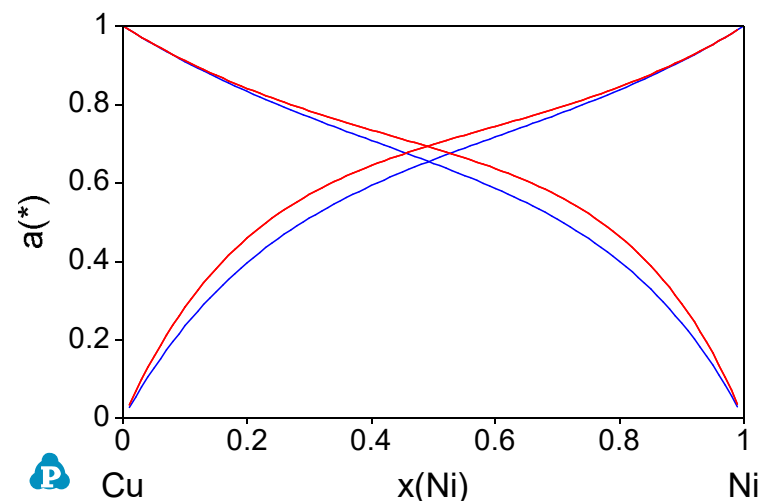
**L<sup>0</sup> 增加 → G 值增加 → 相图向液相偏移**

# Pandat热力学性质计算练习(三)



利用Database\_Isomorphous\_Cu-Ni.tdb  
进行计算,  
然后Append database App\_Cu-Ni.tdb  
计算出这三个热力学性质图。

思考:  $L0 + 3000$  后对混合熵 $\Delta S$ 是否有影响?  
为什么? 需要怎样才能改变混合熵?



# 小结

吉布斯能  $G_i^\varphi (T,P)$

$$G_i^\varphi (T,P) = G_i^{\varphi, \text{Lattice}} (T) + G_i^{\varphi, \text{magnetic}} (T) + G_i^{\varphi, \text{Pressure}} (T,P)$$

$$G_i^{\varphi, \text{Lattice}} = A_i^\varphi + B_i^\varphi T + C_i^\varphi T \ln T + D_i^\varphi T^2 + E_i^\varphi T^3 + F_i^\varphi T^{-1} + \dots$$

吉布斯能G的绝对值与相对值

绝对值( $G_i^\varphi - H^{\text{SER}}$ )

相对值  $G_i^\varphi / \phi$

液相模型

- 置换溶液模型 (substitutional model)
- 缔合物溶液模型 (associate model)

$$G^\varphi = \sum_i x_i \cdot G_i^{0,\varphi} + RT \sum_i x_i \ln x_i + G^{ex,\varphi}$$