



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

### 第八讲

2020年7月19日

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

# 答疑与讨论

---

## 1. Bach file: 批处理文件介绍

--Pandat中如何与实验数据进行对比

## 2. 如何设置实验误差和权重

## 3. 亚点阵的选取原则

--气相和液相的species

--固相的亚点阵模型选取

## 4. 如何评价优化结果?

-- 什么样的优化结果是好的优化结果?

## 5. 介绍 LET 函数

-- 解决液相 Inverted Miscibility Gap问题

-- 函数看似复杂, 实际使用简单

Batch file: 批处理文件

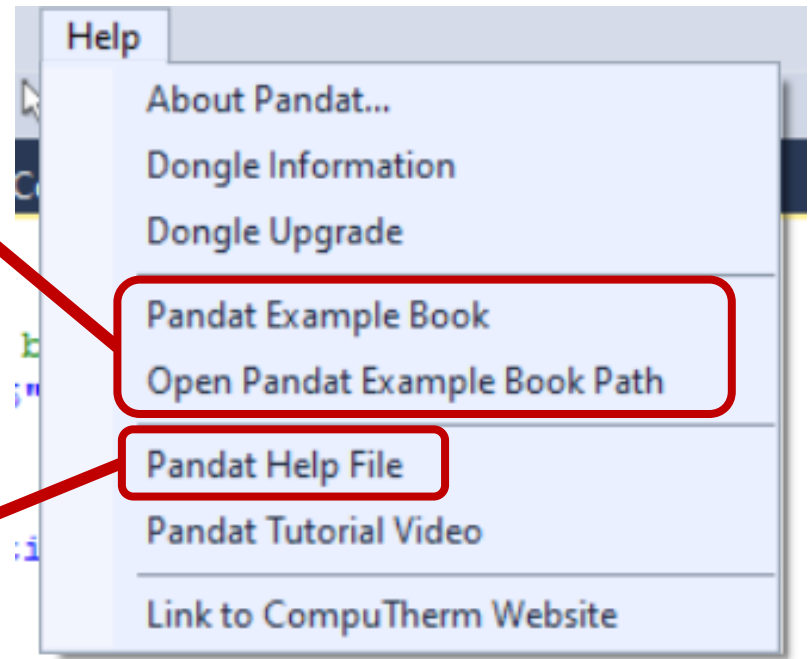


# Batch file 模板

Example Book\_2020.pdf

C:\Program Files (x86)\CompuTherm LLC\Pandat 2020\Pandat 2020 Example book

基于这些模板来建立Batch file

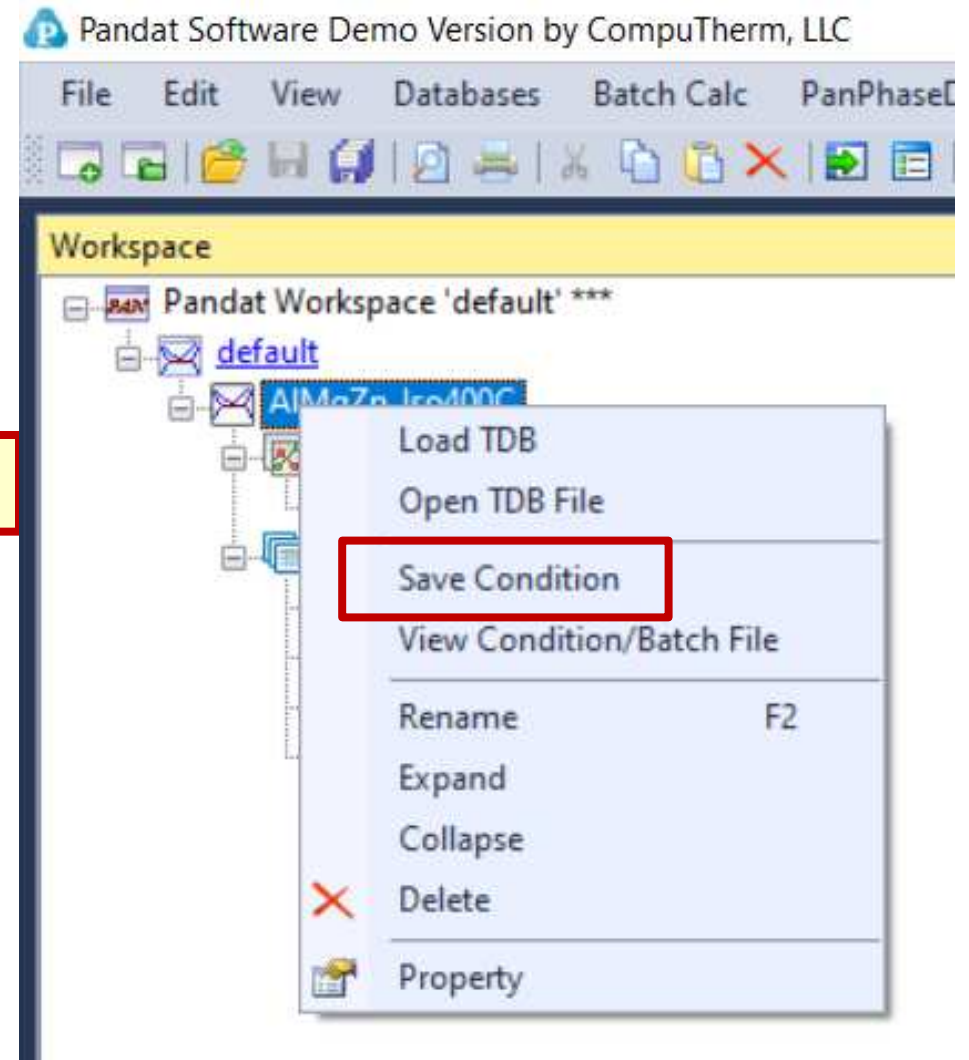


Pandat\_Manual\_2020.pdf

C:\Program Files (x86)\CompuTherm LLC\Pandat 2020\Pandat 2020 Examples

# Batch file 模板

基于这些模板来建立Batch file



# Batch file

```
<calculation name="Example_#1.14" type="section">
  <databases>
    <database type="tdb" file_name="AlMg_MV.tdb"/>
  </databases>

  <units>
    <unit name="P" value="bar"/>
    <unit name="T" value="C"/>
    <unit name="n" value="x"/>
  </units>

  <system name="Default_System">
    <components>
      <component name="Al" status="Selected"/>
      <component name="Mg" status="Selected"/>
    </components>

    <phases>
      <phase name="*" status="Entered" />
    </phases>
```

**TDB文件可以为相对路径或绝对路径**

**单位设置**

**"Entered", "Suspended", "Dormant"**

# Batch file

```

<point>
  <statespace>
    <T value="800"/>
    <P value="1"/>
    <n component="Al" value="1"/>
    <n component="Mg" value="0"/>
  </statespace>
</point>
<point>
  <statespace>
    <T value="0"/>
    <P value="1"/>
    <n component="Al" value="1"/>
    <n component="Mg" value="0"/>
  </statespace>
</point>
<point>
  <statespace>
    <T value="0"/>
    <P value="1"/>
    <n component="Al" value="0"/>
    <n component="Mg" value="1"/>
  </statespace>
</point>
</points>

```

Section (2D) Calculation

Y-Axis Point

	Value
T(C)	800
x(Al)	1
x(Mg)	0
Total:	1

Origin Point

	Value
T(C)	0
x(Al)	1
x(Mg)	0
Total:	1

X-Axis Point

	Value
T(C)	0
x(Al)	0
x(Mg)	1
Total:	1

Options: ☐ Pseudo ☐ Contour Lines

Scanline Density: 0

# Batch file

```
<condition>
  <contour name="Contour_density" property="density" step="0.1">
</contour>
</condition>
```

计算等值线: contour line

```
<condition>
  <pseudo value="true" />
</condition>
```

准二元相图: Pseudo-binary phase diagram

```
<condition>
  <steps value="100" />
  <individual_phase value="true" />
  <driving_force value="true" />
</condition>
```

线计算时, 计算每个相的热力学性能: individual



# Batch file: Table input & output

```
<output unit="">
```

```
<tables>
```

```
<table name="Exp" source="FeNi_ThCond.dat"/>
```

```
<table name="Default" source="Default" type="Default">
```

```
<column name="T" />
```

```
<column name="phase_name" />
```

```
<column name="x (*)" />
```

```
</table>
```

```
<table name="Output.dat" source="Default" type="Default">
```

```
<column name="T" />
```

```
<column name="Sys_ThCond" />
```

```
<column name="ThRss (@)" />
```

```
</table>
```

```
</tables>
```

Input

Invariant reaction / Tieline, etc.

Output



# Batch file: Graph output

---

```
<graphs>
  <graph name="Sys_ThCond">
    <plot table_name="Output.dat" xaxis="T" yaxis="Sys_ThCond" />
    <plot table_name="Exp" xaxis="T" yaxis="TC" />
  </graph>
  <graph name="ThRss (phases) ">
    <plot table_name="Output.dat" xaxis="T" yaxis="ThRss (@*) " />
    <plot table_name="Exp" xaxis="T" yaxis="TR" />
  </graph>
</output>
```

## 如何设置权重和误差范围？

在Pandats软件的优化过程中，权重与误差范围是相对应的，同一个实验值，给**高的权重**和**小的误差范围**在效果上类似。

**如何设置权重和误差范围，则是根据实验数据的可靠性，和优化人员的判断来决定。**不同的优化人员，可以对同一个实验数据给与不同的权重。最终确定是否优化完成，也是由优化人员来判定，最终的优化结果是否在优化人员预判的范围内。因为不同热力学性质与相平衡数据之间可能是矛盾的，一个接近实验值，另外一个可能就偏离实验值。

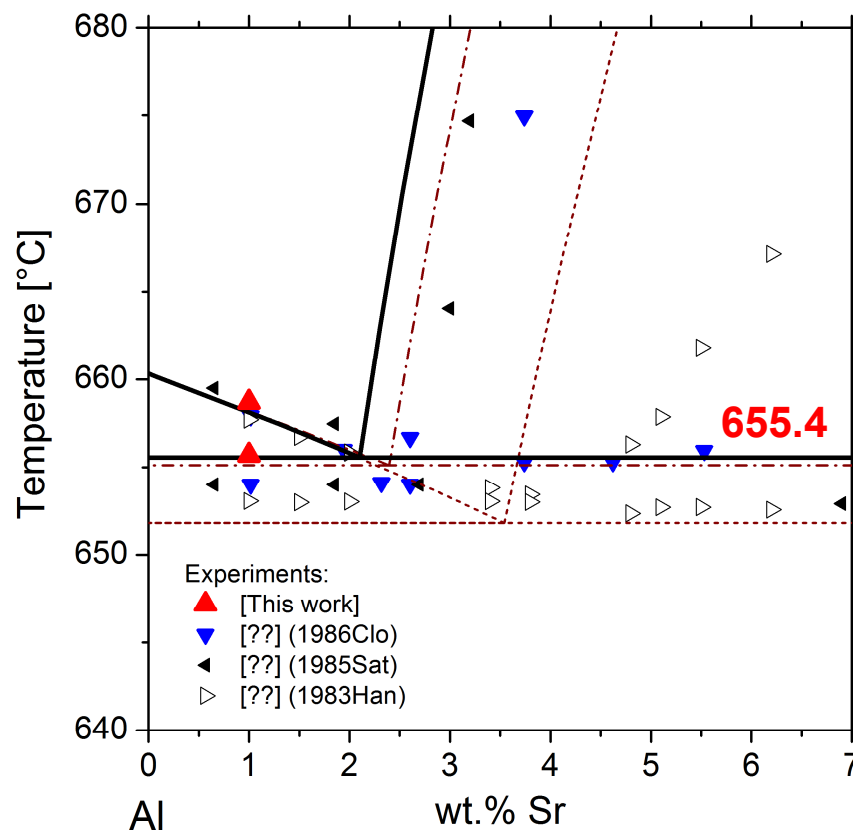


# 权重和误差范围案例

我认为这个共晶温度非常准确：  
高的权重，小的误差值

## 实验结果

Sample number	Heating rate (K/min)	Cooling rate (K/min)	cycle	$T_{\text{onset-H}}$ (°C)	$T_{\text{p1-H}}$ (°C)	$T_{\text{s2-H}}$ (°C)	$T_{\text{p2-H}}$ (°C)	$T_{\text{onset-C}}$ (°C)
#1	10	5	1st	655.9			671.2	656.8
	5	5	2nd	655.9			670.3	652.6
	3	3	3rd	655.6			667.4	652.5
	1	1	4th	655.6	660.2	660.9	668.0	653.7
			average	655.7	660.2	660.9	669.2	653.9
#2	1	1	1st	655.6	659.8	660.3	662.2	657.5
	1	1	2nd	655.6	660.0	660.6	662.4	657.6
			average	655.6	660.0	660.5	662.3	657.6
Pure Al	5	5	1st			660.1	670.2	645.4
	3	3	2nd			660.1	668.5	646.1
	1	1	3rd			660.1	665.0	652.6
			average			660.1	667.9	648.0

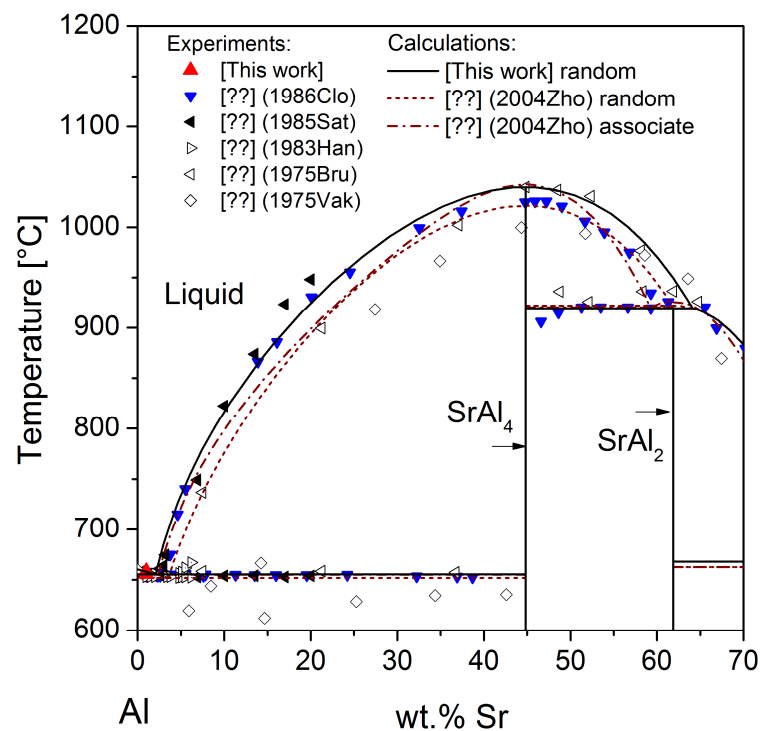


```

$ AL+AL4SR Eutectic
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 1,1
CHANGE_STATUS PHASE *=DORM
CHANGE_STATUS PHASE LIQUID,FCC,AL4SR=FIX 1
SET-CONDITION P=1E5
SET-WEIGHT 2
EXPERIMENT T=928.6:0.3, X(LIQUID,SR)=0.0067:0.0005
    
```

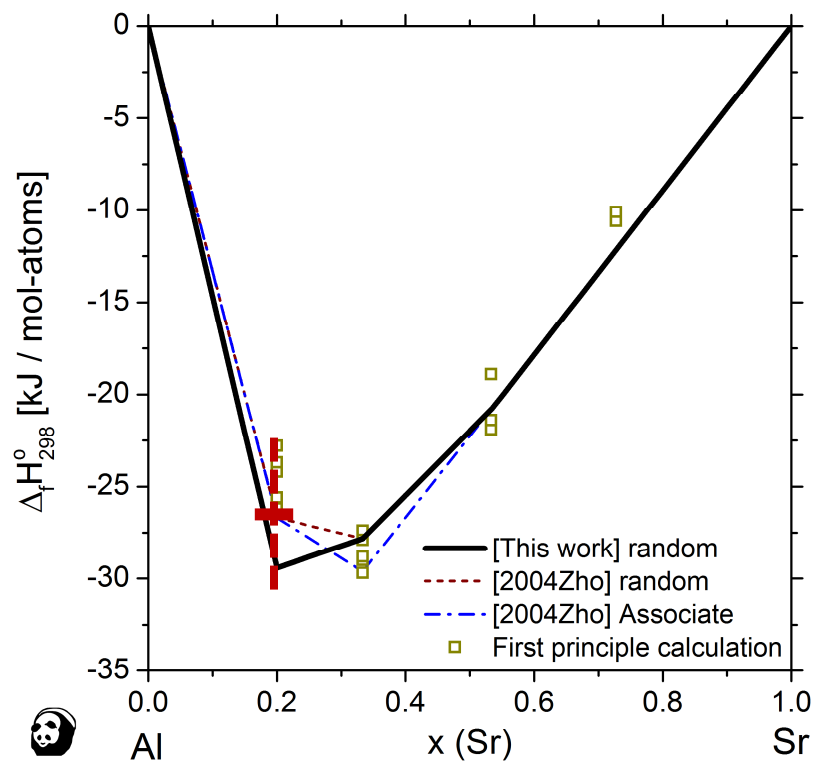


# 权重和误差范围



\$ enthalpy formation of Al<sub>4</sub>Sr phase

```
CREATE_NEW_EQUILIBRIUM 4,1
CHANGE_STATUS PHASE *=DORM
CHANGE_STATUS PHASE AL4SR = FIX 1
SET_CONDITION P=1E5, T=298.15 X(AL4SR, SR)=0.2
EXPERIMENT HMR(AL4SR)=-26051:4000
SET_REFERENCE_STATE AL FCC * 1E5
SET_REFERENCE_STATE SR FCC * 1E5
```



SrAl<sub>4</sub>相与第一原理计算值有偏差  
**SrAl<sub>4</sub>熔点比SrAl<sub>2</sub>高,**  
 通常熔点高的 $\Delta H_{298}$ 高,  
 认为第一原理计算值误差范围大

Lecture4: 2014Liang\_JAL\_443\_Al-Sr.pdf

## 亚点阵的选取原则

问题:

1. 液相与气相构建的步骤以及参数的设定跟固相有没有什么不同之处? 一般的系统, 液相气相包括哪些species, 是把固相的成分都包括进去还是如何选择的?
2. 亚点阵如何选取? 有什么规则或要求呢?

# 气相 $G^\varphi(T, P)$

$$G_m^{gas} = \sum_{i=1}^{s(gas)} y_i [G_i^{0,\varphi}(T) + RT \ln(y_i \frac{P}{P_0})]$$

$i$ : 元素原子, 气相分子, O<sub>2</sub>, O, O<sub>3</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, Mg, Mg<sub>2</sub>...

$$G_i^{0,\varphi}(T) = A + BT + CT \ln T + DT^2 + ET^3 + FT^{-1} + \dots$$

Parameter G(Gas,O;0) 298 +GGAS\_O1 +RTLNP; 6000 N !

气相中包含的species, 应该由选取的体系来决定。包含有固相中的原子的species 都应该包含在气相中。

比如: Mg, Mg<sub>2</sub> ... MgO.. 但是 Ca 没有 Ca<sub>2</sub>, 这是有元素的气相性质决定的

SGTE 数据库中只有O<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>的  $G_i^{0,\varphi}(T)$ 。

NIST 数据库:  $\Delta H$ ;  $S_{298}$ ,  $C_p$  <http://webbook.nist.gov/chemistry/>



# 两种液相模型

## 置换溶液模型 (substitutional solution model)

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

Mg-Ca-O 体系:

Liquid:  $i = \text{Mg, Ca, O}$

LIQOX:  $i = \text{MgO, CaO}$

$x_i$  是组元  $i$  的摩尔分数

CaMgO\_TwoLiquid.tdb

CaO-MgO\_LIQOX.tdb

液相中没有明显短程有序结构, 只有组元(元素)。

## 缔合物模型 (Associate model)

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

Mg-Ca-O 体系:  $i = \text{Mg, MgO, Ca, CaO, O}$

$y_i$  是组元  $i$  的点阵分数  $\neq$  摩尔分数

CaMgO\_ASSModel.tdb

液相中有短程有序结构, 需要将短程有序结构作为 species。



# 固相亚点阵的选取原则

---

问题：

- 选用几个亚点阵，1个，2个，还是多个？
- 每个亚点阵里的组元  
--Elements, species, Vacancy, ion

选择原则：

- 晶体结构，原子占位
- 模型尽可能简单
- 参数尽可能少
- 应用



# 晶体结构信息

## Strukturbericht Designation

<https://homepage.univie.ac.at/michael.leitner/lattice/struk/index.html>

Strukturbericht Designation	Crystal Type
<u>A</u>	Elements
<u>B</u>	AB compounds
<u>C</u>	AB <sub>2</sub> compounds
<u>D</u>	A <sub>m</sub> B <sub>n</sub> compounds
<u>E</u> , <u>F</u> , <u>G</u> , <u>H</u> ... K	More complex compounds
<u>L</u>	Alloys
O	Organic compounds
S	Silicates

Fcc\_A1; Bcc\_A2; Hcp\_A3  
Bcc\_B2;  
C14; C15; C36

## Pearson Symbol

Fcc\_A1: cF4; Bcc\_A2: cI2; Hcp: hP2

## Space Group



**CompuTherm**  
FOR MATERIALS DESIGN

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

上海思响信息科技有限公司

17

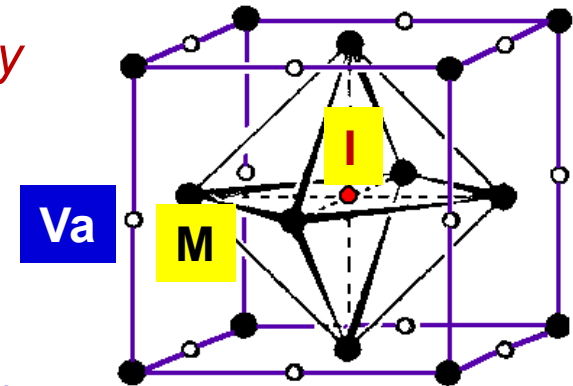
# 间隙固溶体: 亚点阵

**M = metal, I = interstitial, Va = vacancy**  
金属原子      间隙原子      空位       $(M)_x(Va,I)_y$

**面心立方: fcc cF4 A1 phase** 亚点阵模型  $(M)_1(Va,I)_1$

每个晶胞(cell)中空位数: Void:  $12/4 + 1 = 4$

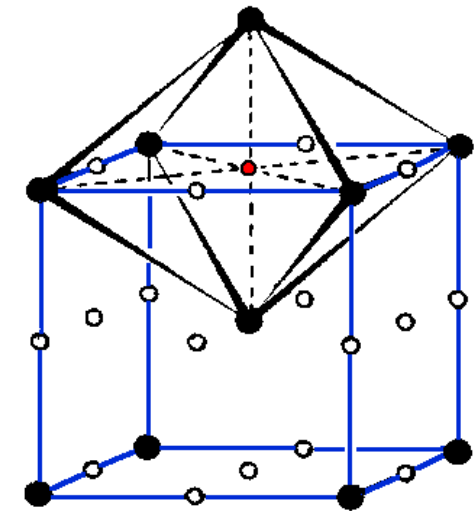
金属原子数: Fcc cF4 = 4 atoms/cell =  $6 \cdot 1/2 + 8 \cdot 1/8$   
 $\rightarrow 4/4 = 1$  octahedral void/atom



**体心立方: bcc cI2 A2 phase** 亚点阵模型  $(M)_1(Va,I)_3$

每个晶胞(cell)中空位数: Void:  $12/4 + 6/2 = 6$

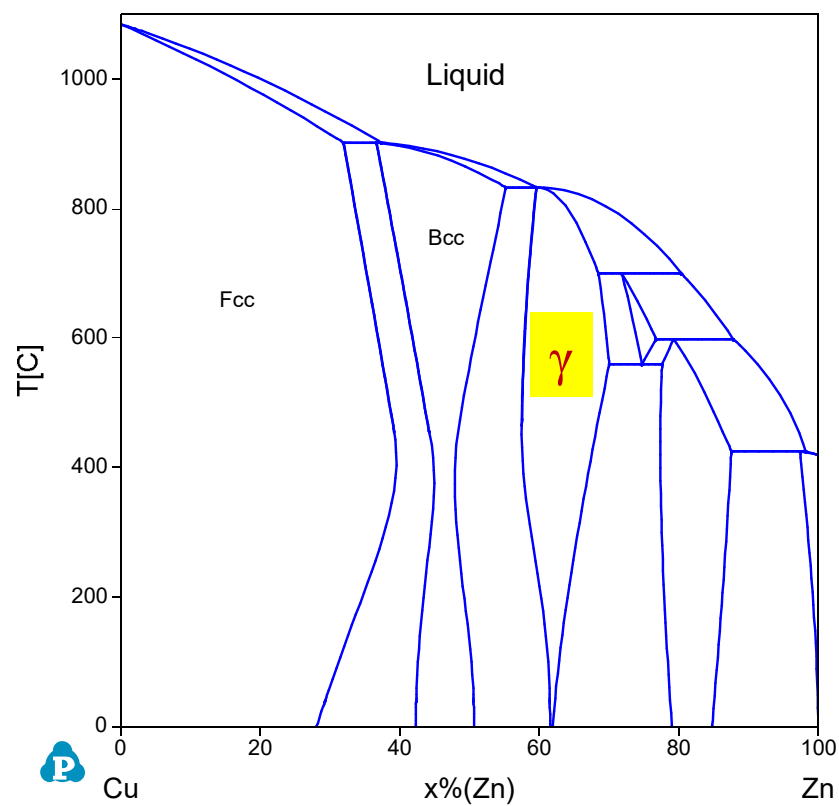
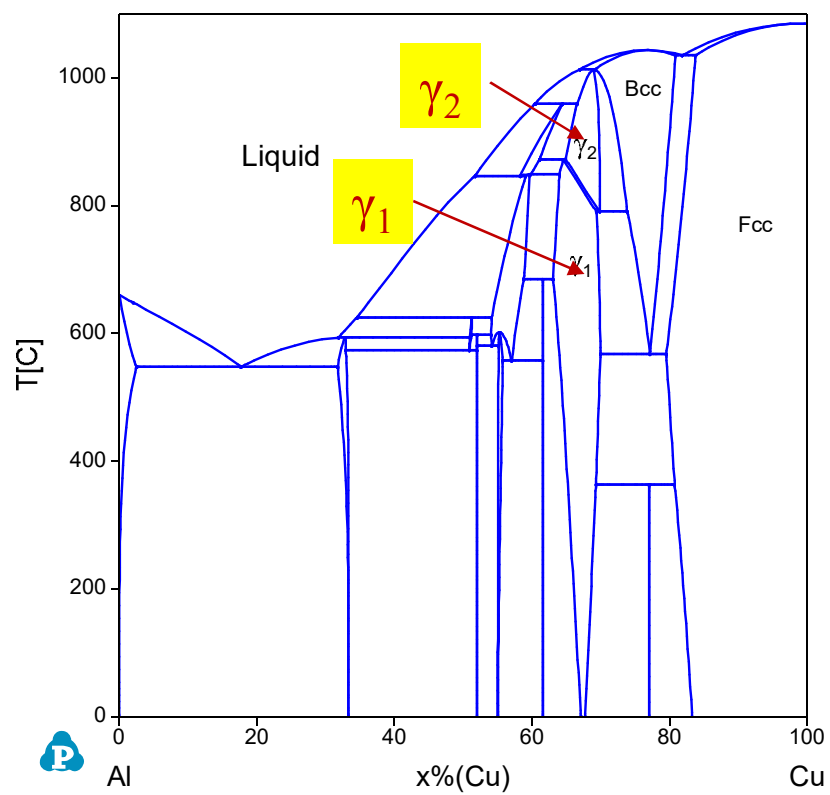
金属原子数: bcc cI2 = 2 atoms/cell  
 $\rightarrow 6/2 = 3$  octahedral voids/atom



**密排六方: hcp hP2 A3 phase** 亚点阵模型  $(M)_1(Va,I)_{0.5}$   
1 void/atom but only half filled

如果整个数据库中, 没有间隙原子, 那么这些固溶体就可以用一个亚点阵模型

# Al-Cu-Zn 体系中的 $\gamma$ 相



# Al-Cu-Zn 体系中的 $\gamma$ 相

晶体结构: **cl52:** 52每个晶胞中有52个原子

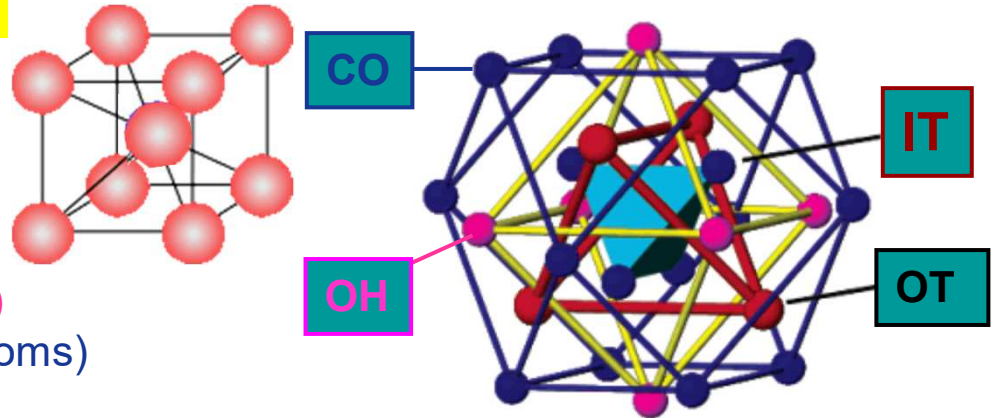
52个原子分为两种团簇 (clusters),  
每个占26个原子, 类似Bcc (NaCl) 结构。

IT: Inner tetrahedron (内四面体) (4 atoms)

OT: Outer tetrahedron (外四面体) (4 atoms)

OH: Octahedron (八面体) (6 atoms)

CO: Cuboctahedron (立方八面体) (12 atoms)



可能的模型

	Max (at.% Cu)	IT 4	OT 4	OH 6	CO 12	
A	38	Zn	Cu	Cu	Zn	Ideal $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$
B	15 – 85	Zn	Cu	(Cu,Zn)	(Cu,Zn)	Cu-Zn
C	61 – 100	(Al,Cu)	Cu	Cu	(Al,Cu)	Al-Cu
B+C		(Al,Cu,Zn)	Cu	(Cu,Zn)	(Al,Cu,Zn)	Al-Cu-Zn

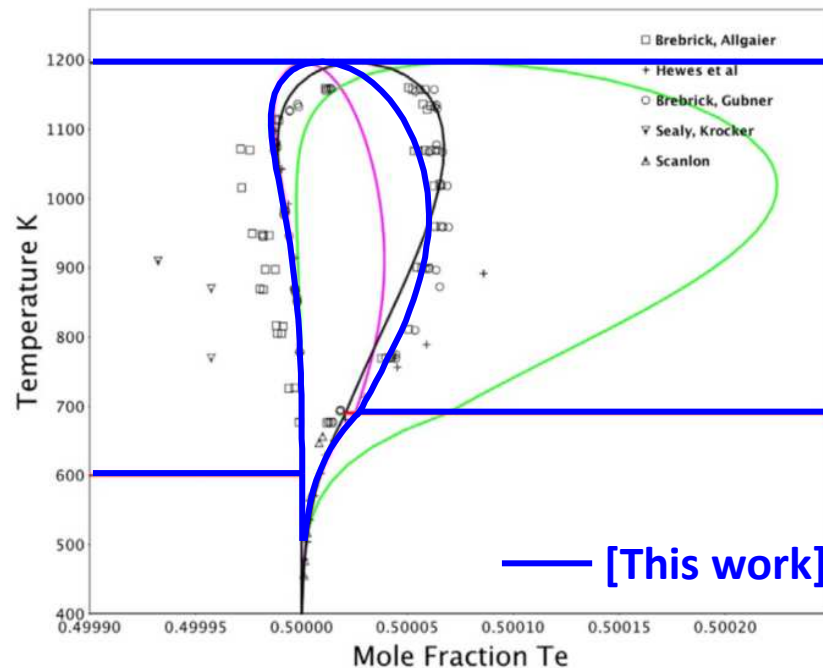
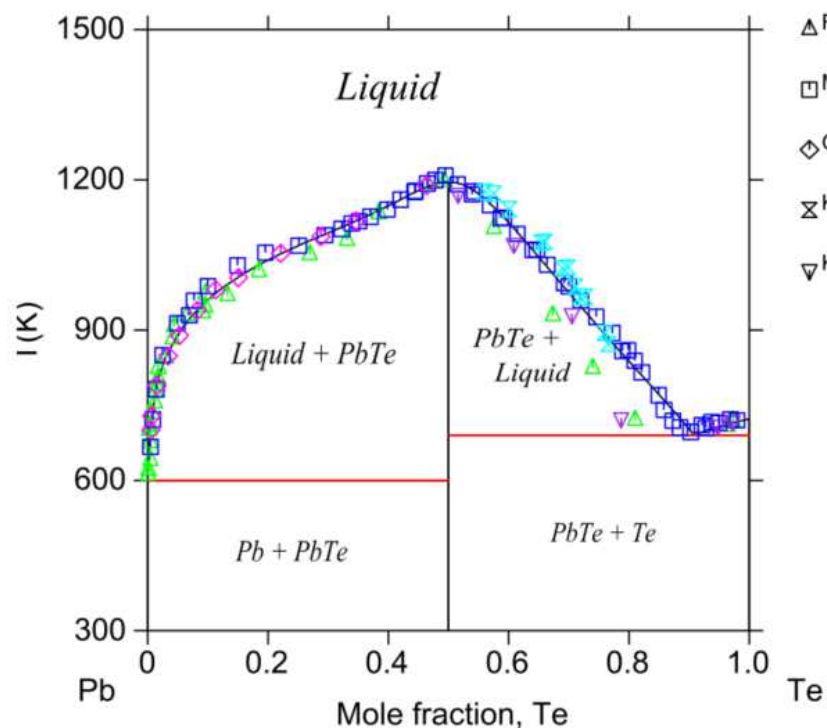
(Al,Cu,Zn)<sub>4</sub> (Cu)<sub>4</sub> (Cu,Zn)<sub>6</sub> (Al,Cu,Zn)<sub>12</sub> 18 end members

Combine IT & CO  $\rightarrow$  (Cu)<sub>4</sub> (Cu,Zn)<sub>6</sub> (Al,Cu,Zn)<sub>16</sub> : 6 end members

S.-M. Liang, R. Schmid-Fetzer, Thermodynamic assessment of the Al-Cu-Zn system, Part III: Al-Cu-Zn ternary system, Calphad, 52 (2016) 21-37.

# 亚点阵模型选择原则

计量化合物还是有固溶度化合物



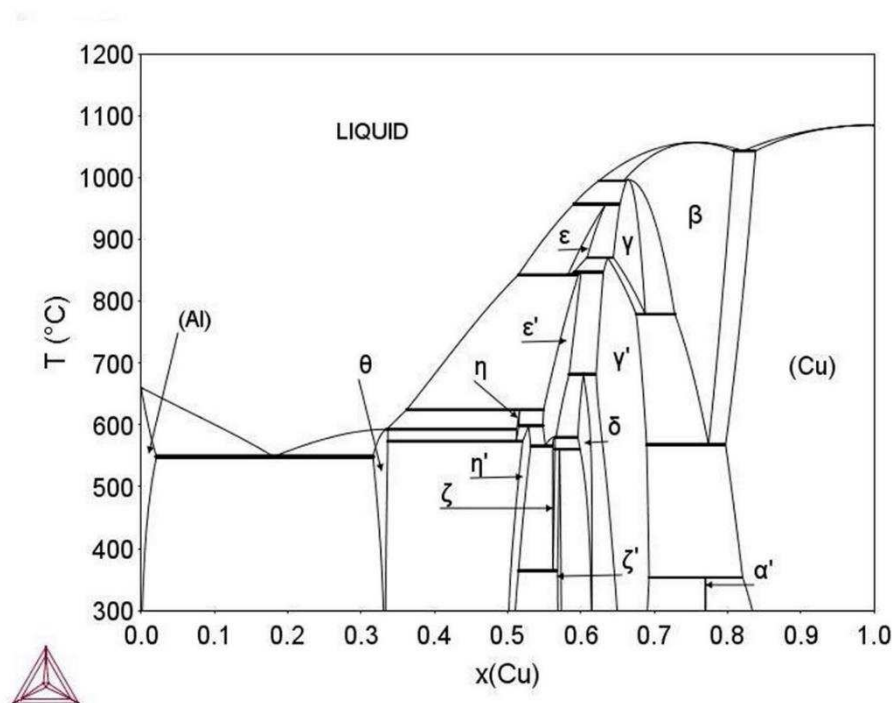
5SL: (Pb,Va,Va-2)(Te,Va,Va+2)(Va)(Va,e<sup>-</sup>)(Va,h<sup>+</sup>)

2SL: (Pb,Va)(Te,Va)

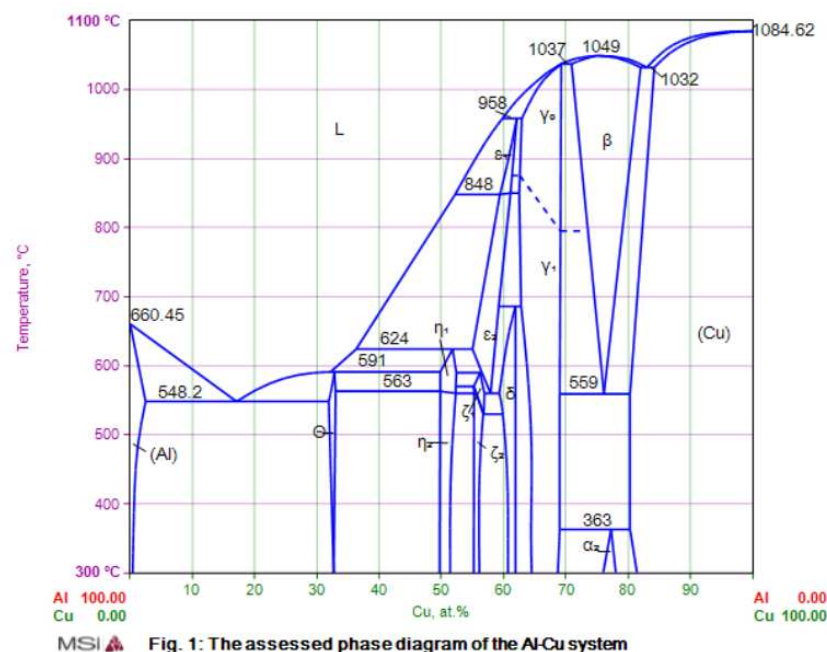
因为有应用需求，所以必须要考虑固溶度

# 亚点阵模型选择原则

## 计算Al-Cu相图



## 实验Al-Cu相图

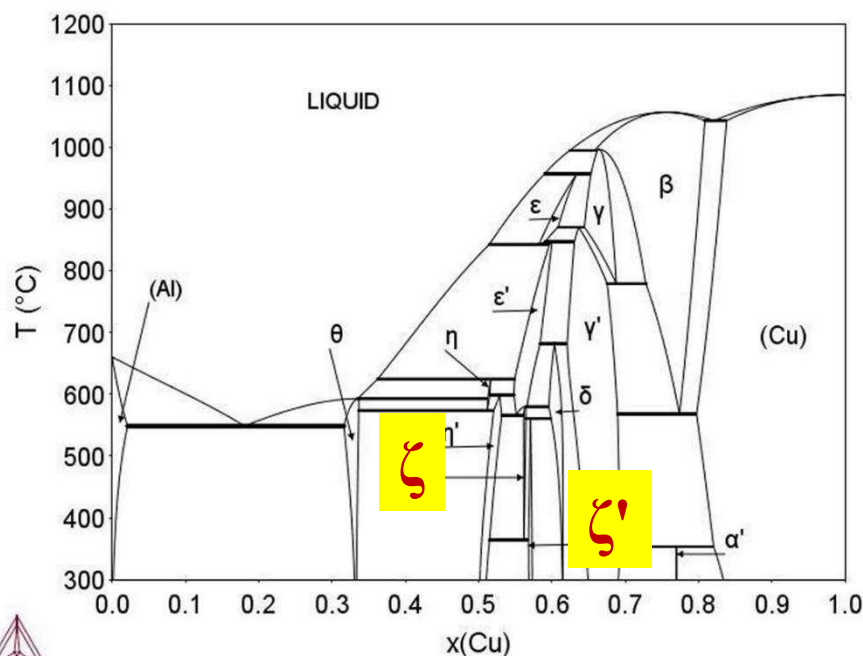


计算相图和实验相图吻合得非常不错



# 亚点阵模型选择原则

## 计算Al-Cu相图



ZETA

$(\text{Cu})_3(\text{Cu}, \text{Va})_3$

$(\text{Al}, \text{Cu})_2(\text{Al})_4$

**4个亚点阵**  
**12个参数**

$\zeta$

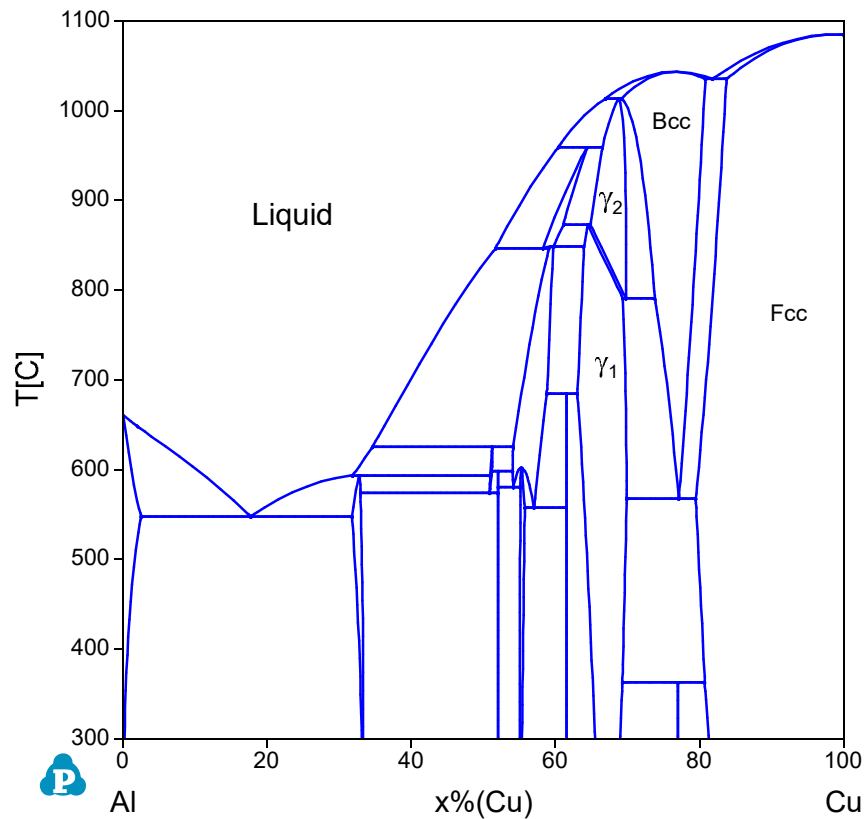
$$\begin{aligned}
 {}^0G_{\text{AL3CU4\_HT}}^{\text{Cu:Cu:Al:Al}} &= -104590.1 + 9.8592 \cdot T + 6 \cdot G_{\text{HSER}}^{\text{Al}} + 6 \cdot G_{\text{HSER}}^{\text{Cu}} \\
 {}^0G_{\text{AL3CU4\_HT}}^{\text{Cu:Cu:Cu:Al}} &= +25000 + 4 \cdot G_{\text{HSER}}^{\text{Al}} + 8 \cdot G_{\text{HSER}}^{\text{Cu}} \\
 {}^0G_{\text{AL3CU4\_HT}}^{\text{Cu:Va:Al:Al}} &= +25000 + 6 \cdot G_{\text{HSER}}^{\text{Al}} + 3 \cdot G_{\text{HSER}}^{\text{Cu}} \\
 {}^0G_{\text{AL3CU4\_HT}}^{\text{Cu:Va:Cu:Al}} &= -70004.62 - 18.7960 \cdot T + 4 \cdot G_{\text{HSER}}^{\text{Al}} + 5 \cdot G_{\text{HSER}}^{\text{Cu}} \\
 {}^0L_{\text{AL3CU4\_HT}}^{\text{Cu:Cu:Al,Cu:Al}} &= -133424.9 + 7.0310 \cdot T \\
 {}^1L_{\text{AL3CU4\_HT}}^{\text{Cu:Cu:Al,Cu:Al}} &= 390000 \\
 {}^0L_{\text{AL3CU4\_HT}}^{\text{Cu:Va:Al,Cu:Al}} &= -133424.9 + 7.0310 \cdot T \\
 {}^1L_{\text{AL3CU4\_HT}}^{\text{Cu:Va:Al,Cu:Al}} &= 390000 \\
 {}^0L_{\text{AL3CU4\_HT}}^{\text{Cu:Cu:Va:Al:Al}} &= -557902.2 + 184.57 \cdot T \\
 {}^1L_{\text{AL3CU4\_HT}}^{\text{Cu:Cu:Va:Al:Al}} &= -300000 \\
 {}^0L_{\text{AL3CU4\_HT}}^{\text{Cu:Cu:Va:Cu:Al}} &= -557902.2 + 184.57 \cdot T \\
 {}^1L_{\text{AL3CU4\_HT}}^{\text{Cu:Cu:Va:Cu:Al}} &= -300000
 \end{aligned}$$

没有明显的应用需求，用4个亚点阵模型，让整个体系非常复杂，无法与其余二元系结合组成多组元数据库。

**不是与实验相图数据吻合越好的热力学描述就越好。目的：应用**

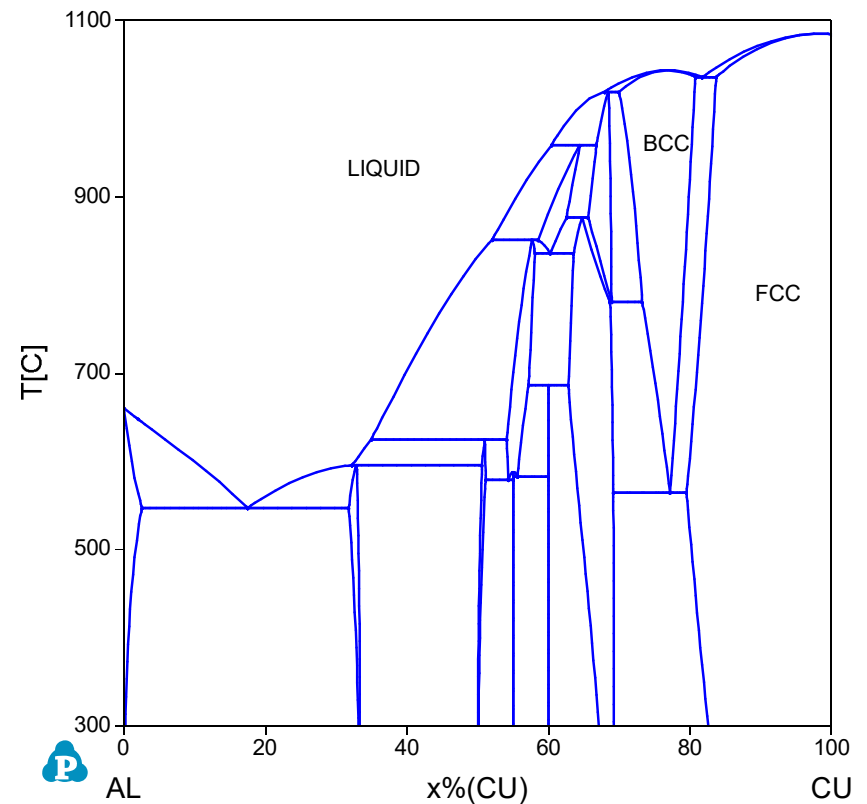


# 亚点阵模型选择原则



$\zeta$ : (Al,Cu)<sub>9</sub>(Cu)<sub>11</sub>

S.-M. Liang, R. Schmid-Fetzer, Thermodynamic assessment of the Al-Cu-Zn system, part II: Al-Cu binary system, Calphad, 51 (2015) 252-260.



$\zeta$ : (Al)<sub>9</sub>(Cu)<sub>11</sub>

V.T. Witusiewicz, U. Hecht, S.G. Fries, S. Rex, The Ag-Al-Cu system: Part I: Reassessment of the constituent binaries on the basis of new experimental data, J. Alloys Compd., 385 (2004) 133-143

什么样的优化结果是好的优化结果？

如何评价？



# 评价标准

- **Correctness of dataset**
  - ❖ Inverted miscibility gap
  - ❖ Re-stabilization of solid phases at high temperature
  - ❖ Inadvertent stability of ordered phases.
- **Reasonability of dataset**
  - ❖  $S_{298}^0 > 0$ ;
  - ❖  $T-x_B \rightarrow T - \mu_B$
- **Accuracy of dataset**
- **Safety of dataset**
  - ❖ Missing assessments of subsystems
  - ❖ Automatic interpolation between unstable end-members
  - ❖ Close proximity of stable and metastable phase boundaries

Assessment techniques, database design and software facilities for thermodynamics and diffusion.

2007SchmidFetzer\_Calphad\_38.pdf



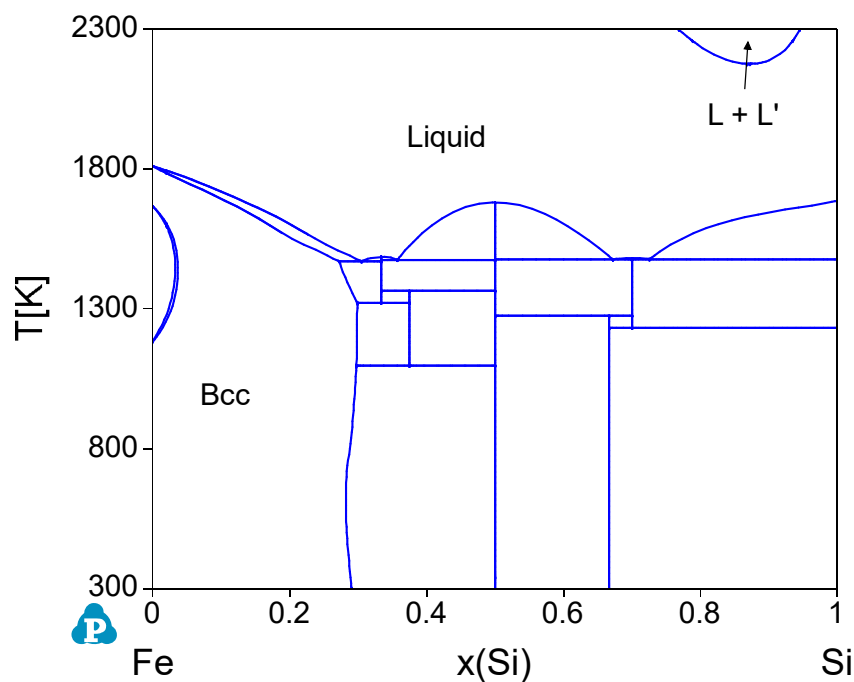
**CompuTherm**  
FOR MATERIALS DESIGN

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

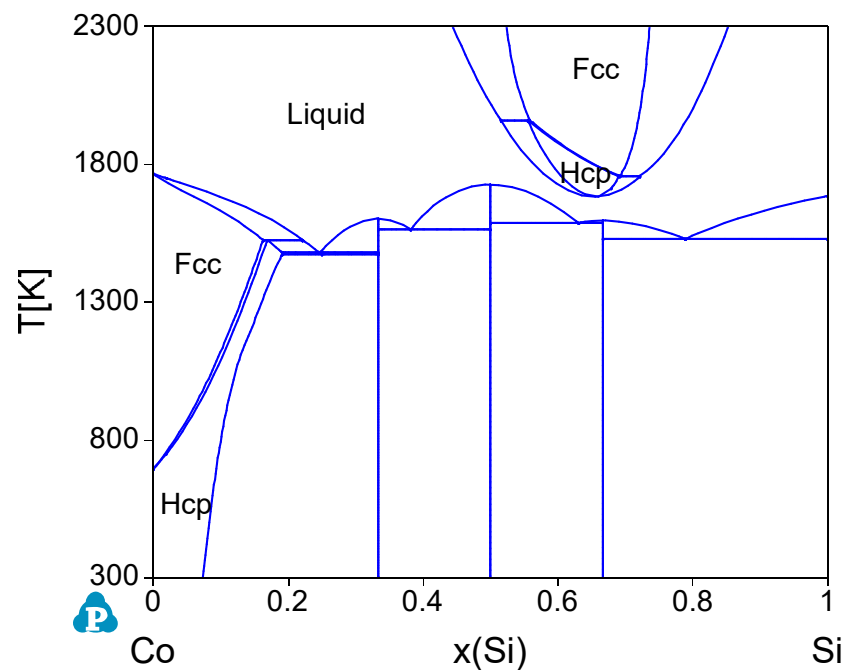
上海思响信息科技有限公司

26

# 常见的问题



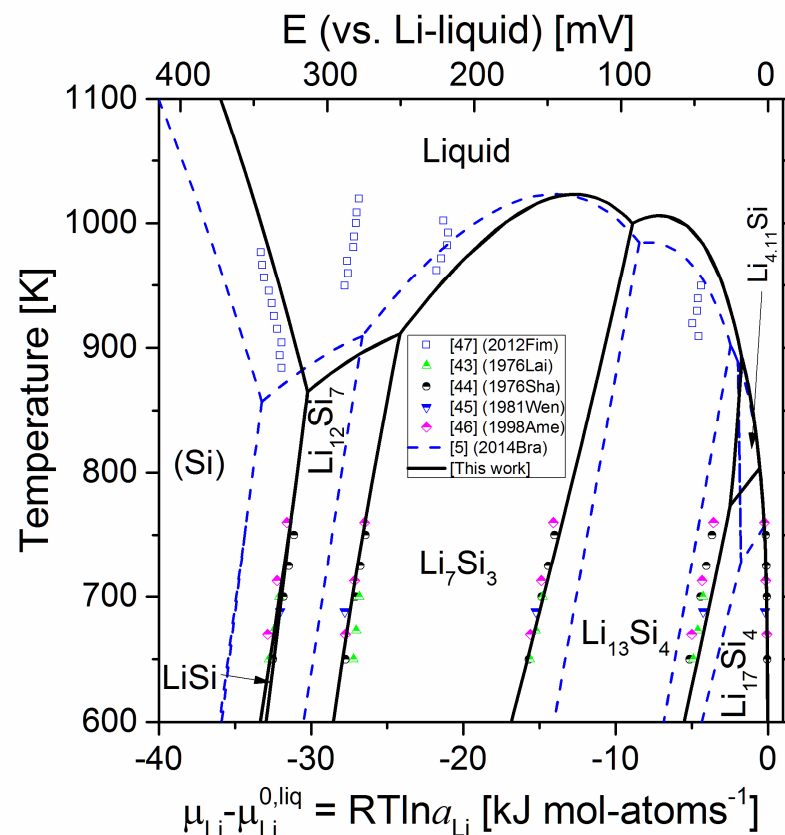
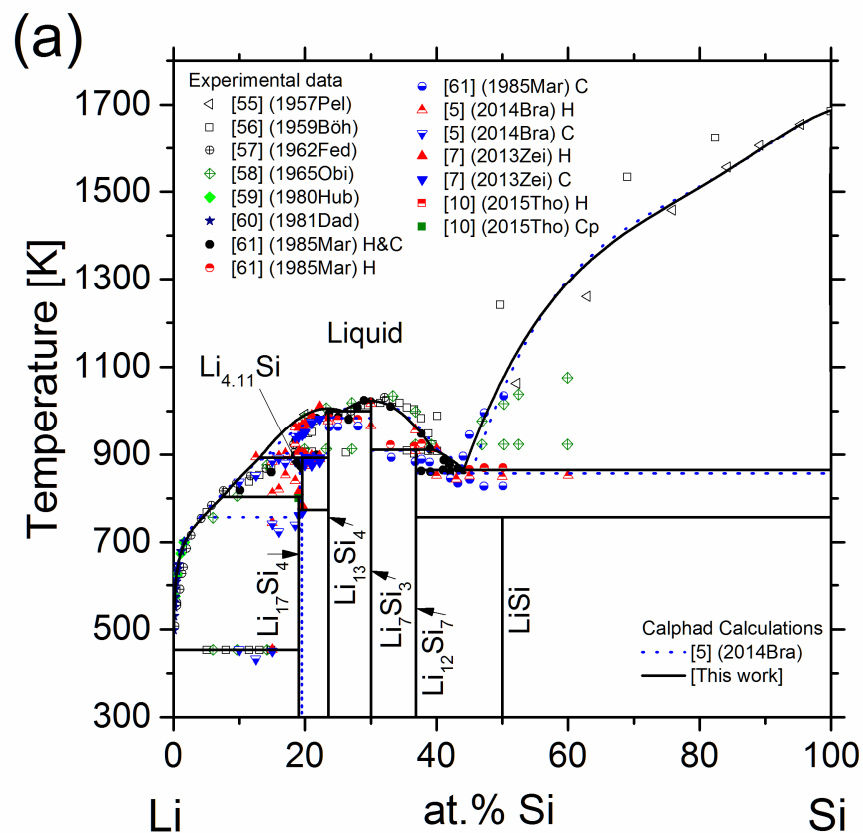
Inverted miscibility gap



Re-stabilization of solid phases  
at high temperature

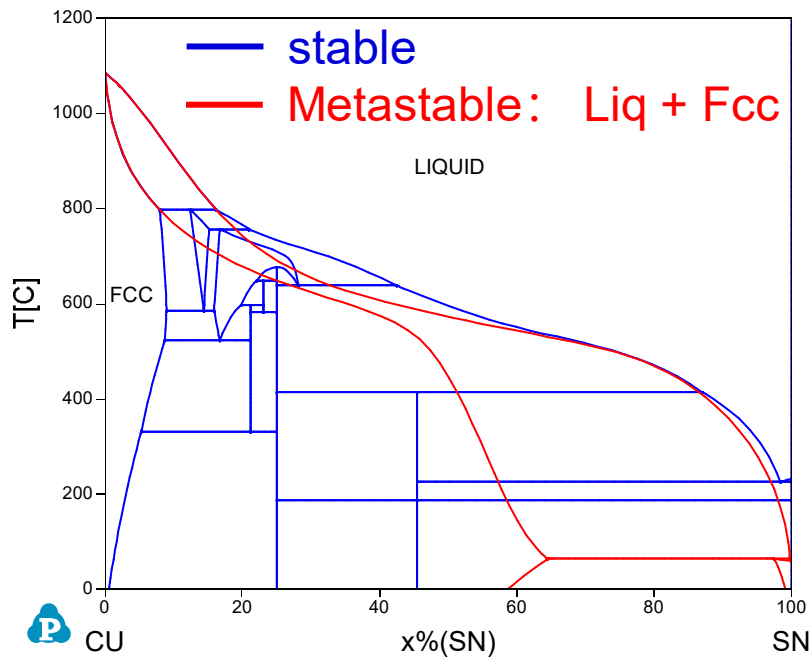
肯定是错误的，必须要修正！

# 验证 $T - \mu$ 相图



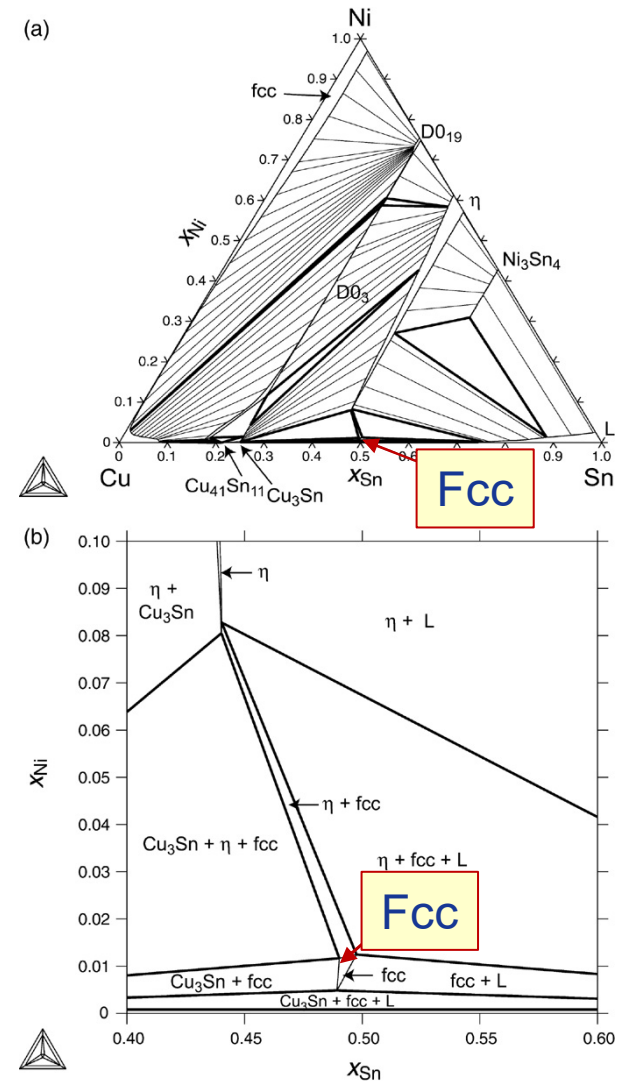
2017Liang\_Intermetallics\_355.pdf

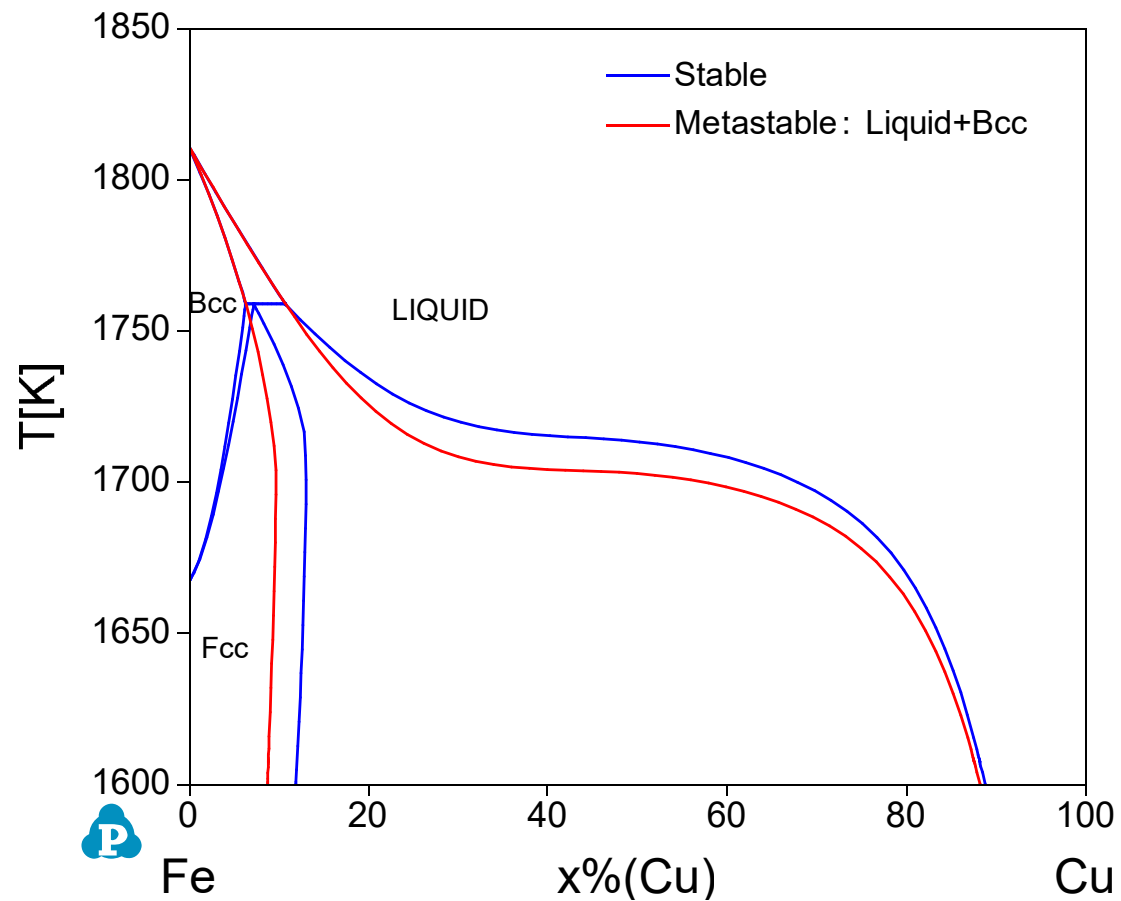
# 常见的问题



Close proximity of stable and metastable phase boundaries

一定是错误的?





Close proximity of stable and metastable phase boundaries

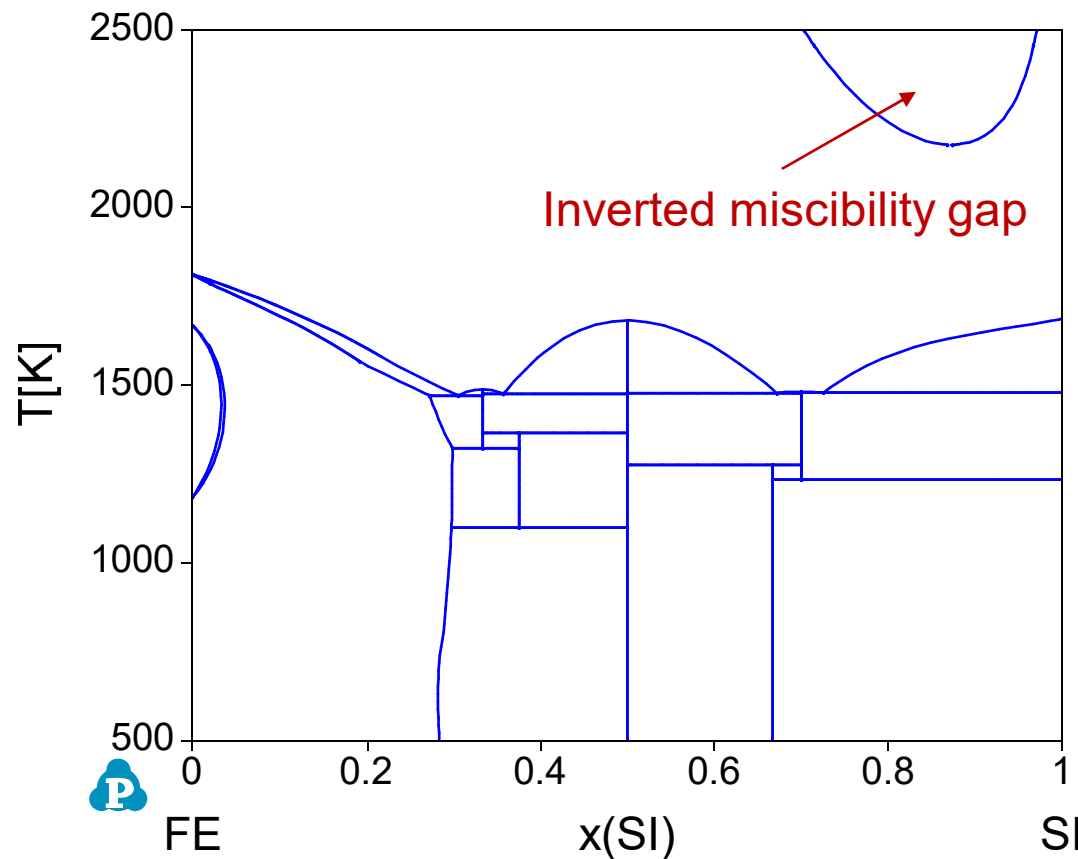
合理的相图  
实验结果: 快速凝固时在富Cu侧出现 $\delta$ -Fe(Bcc)



# LET function

为什么要用LET 函数?

解决Inverted Miscibility Gap



$$L = a + b T$$

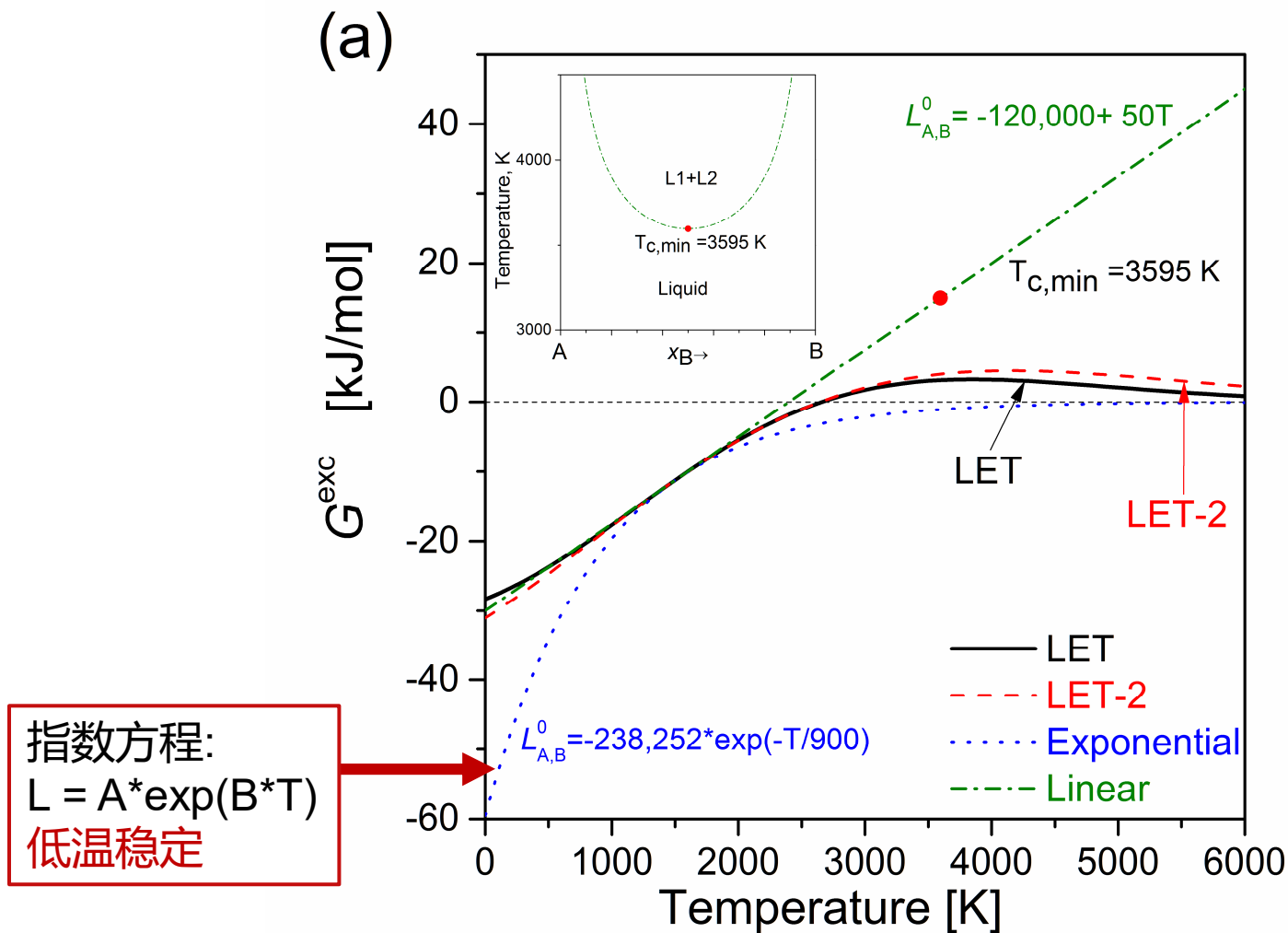
当  $a < 0, b > 0$  时,  
 $T_{c,\min} = a / (-b + 2R)$

$$T > T_{c,\min}$$

inverted miscibility gap



# LET function



# LET function for L parameters

LET function

$$L = (a + b \cdot T) \cdot E(T)$$

$$E'(T) = -\frac{T - T_1}{T_2^2} \cdot E(T)$$

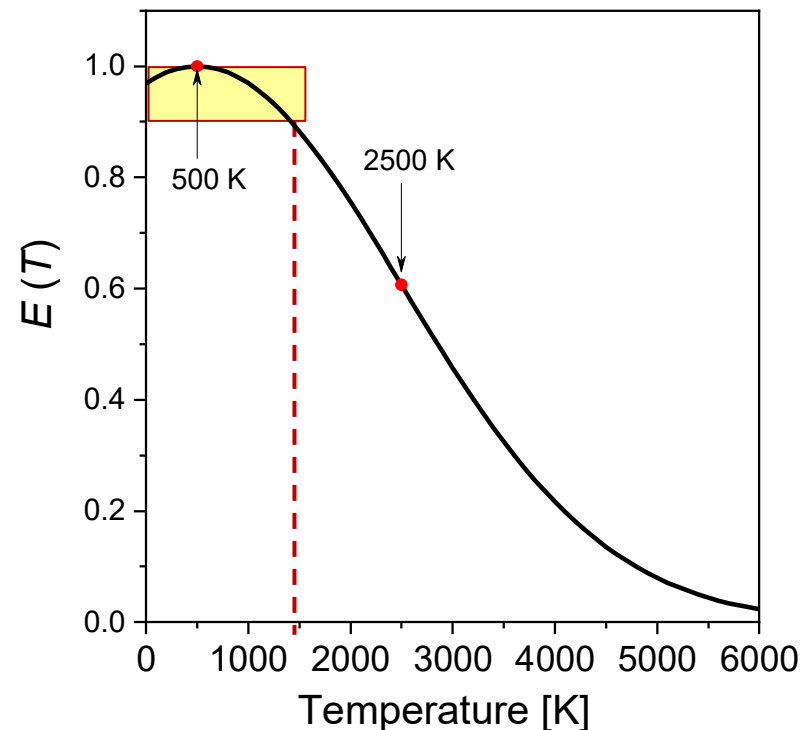
$$T = T_1 = 500 \text{ K}, \\ E'(T) = 0; E(T) = 1, \text{ max};$$

$$E''(T) = \frac{(T - T_1)^2 - T_2^2}{T_2^2} \cdot E(T)$$

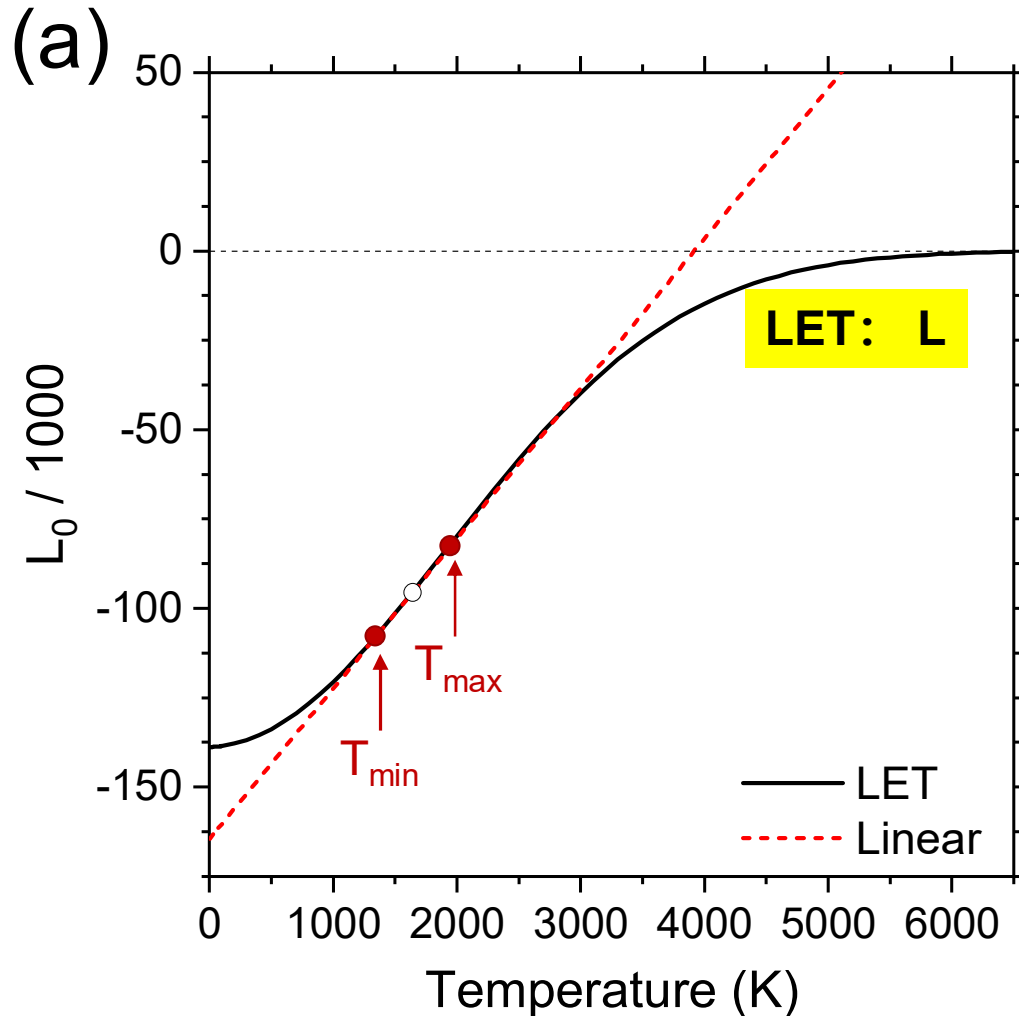
$$T = T_1 + T_2 = 2500 \text{ K} \quad E''(T) = 0 \\ E(T) = e^{-1/2} = 0.607 \text{ inflection}$$

$$E(T) = \exp\left[-\left(\frac{T - T_1}{\sqrt{2} \cdot T_2}\right)^2\right]$$

$E(500, 2000; T): T_1 = 500 \text{ K}; T_2 = 2000 \text{ K}.$



# Linear Function → LET function



$$L = (a + b \cdot T) \cdot E(T)$$

- 一定温度范围内接近线性关系
- 在低温时, 不是太负, 即不会出现低温稳定液相
- 高温时, 趋近于零, 接近理想溶液, 不会出现inverted miscibility gap

确定温度  $T_{\text{LET}}$

$$T_{\text{LET}} = (T_{\max} + T_{\min}) / 2$$

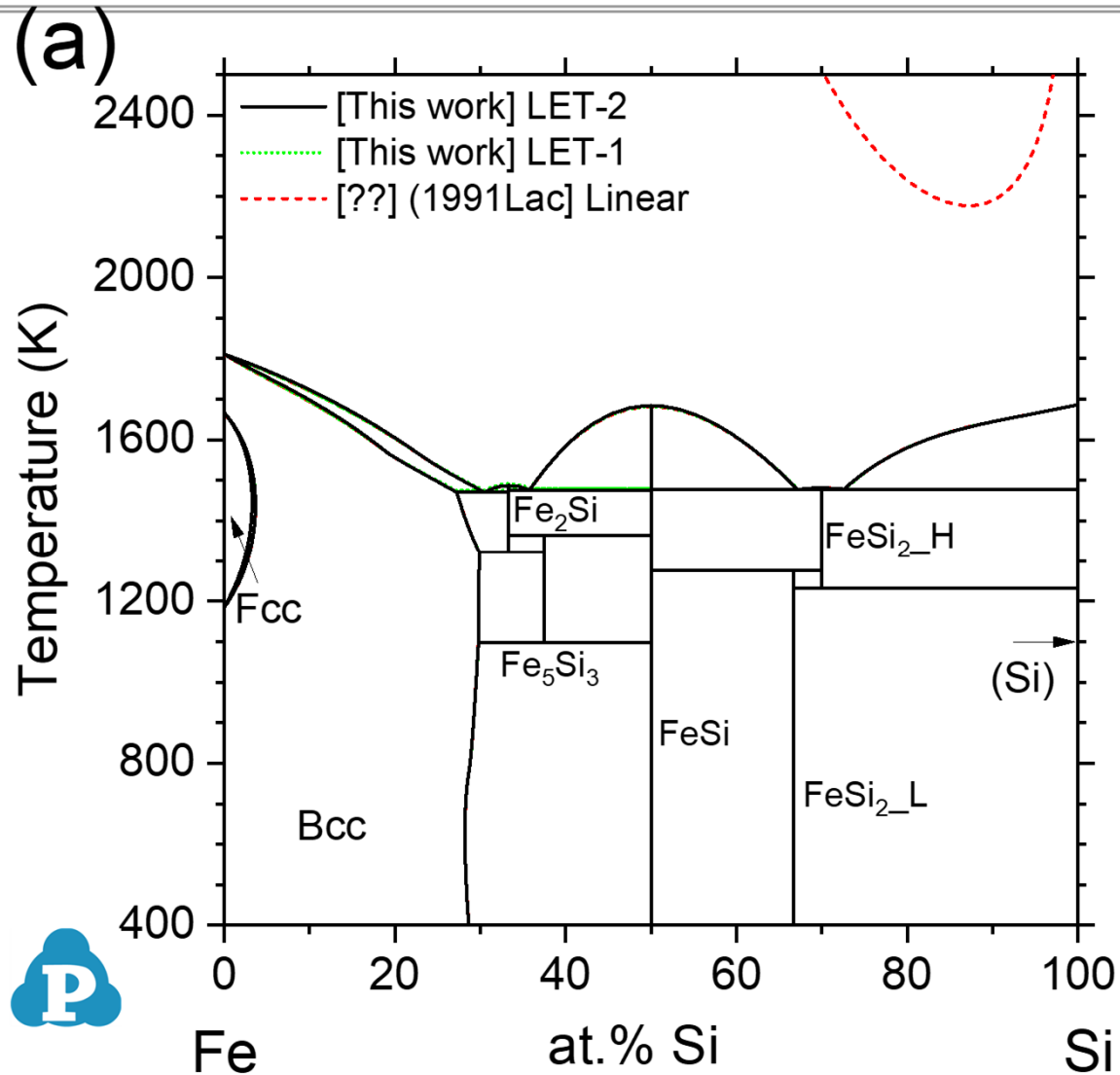
$T_{\max}$ : 最高熔点相温度

$T_{\min}$ : 最低液相温度

$$L'(\text{LET}) = L'(\text{Linear}) \rightarrow b$$

$$L(\text{LET}) = L(\text{Linear}) \rightarrow a$$

# LET function



---

---

# Questions?

