



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

第二讲

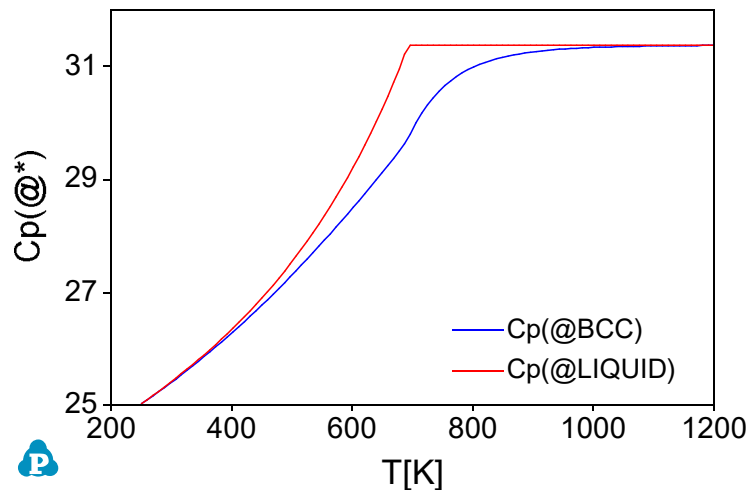
2020年6月28日

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

Pandat热力学性质计算练习（一）

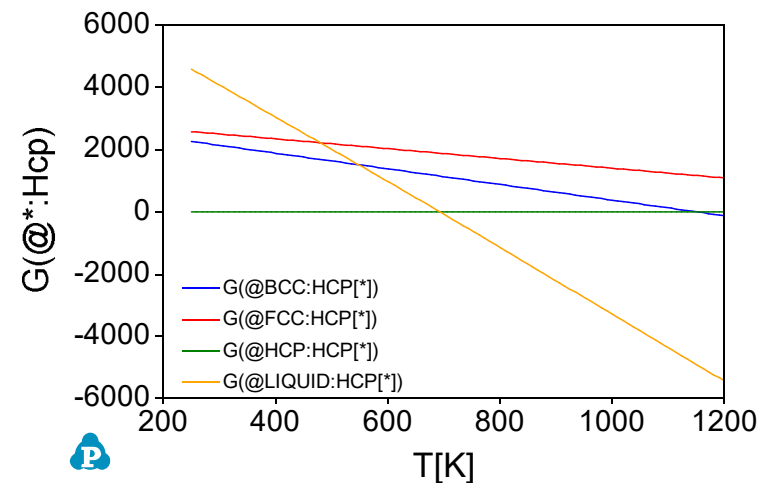
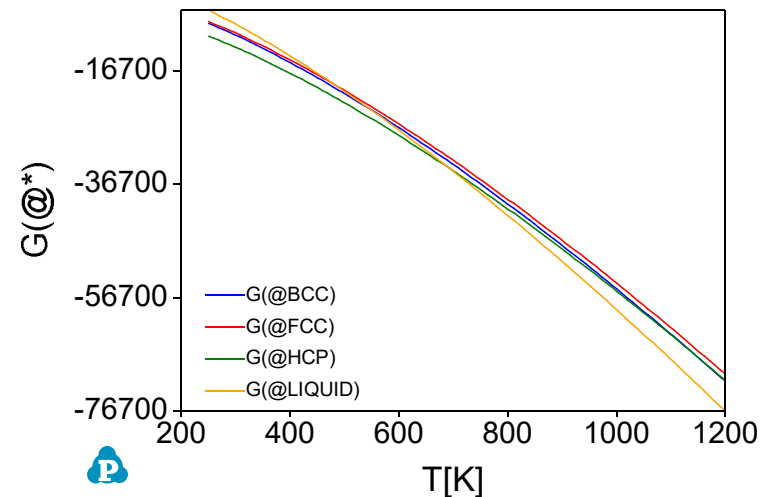
TDB文件: Zn.tdb

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:

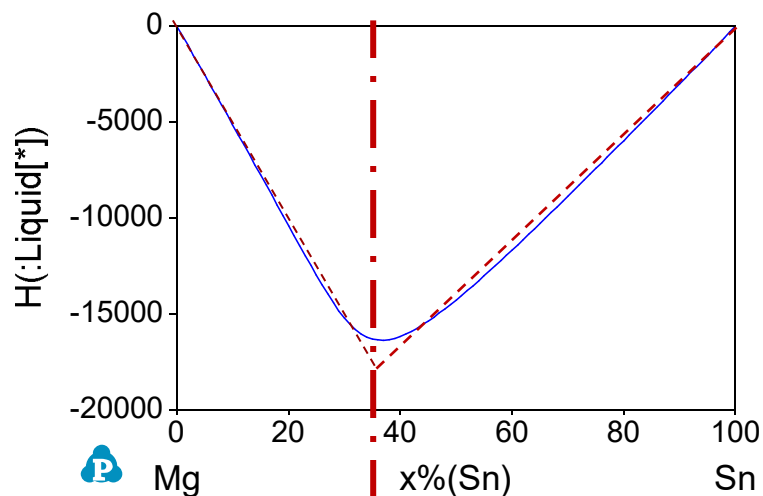
1. Select "Individual phases"
2. Edit table to add properties:
 $C_p(@*)$; $G(@*:HCP[*])$.



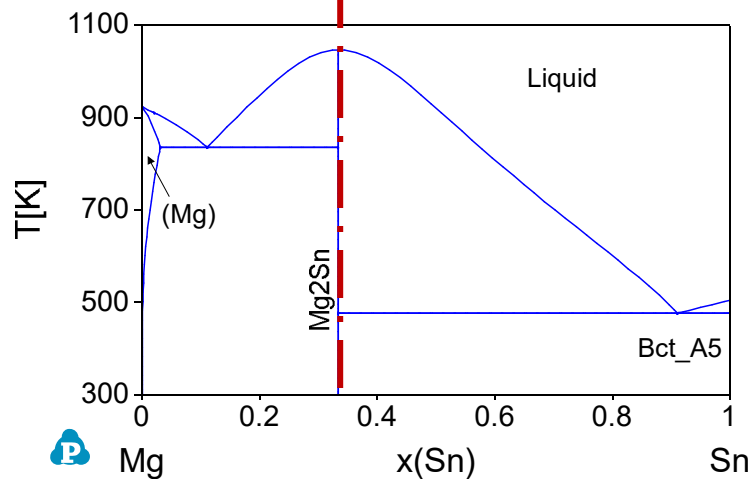
热力学模型

- 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.

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

ref G conf G

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

类似于 Mg, Mg₂Sn, 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

```
Function GLIQMG2SN 298.15
      -69092.9+97.6086*T-11.0957*T*LN(T)+2*GLIQMG+GLIQSN; 3000 N !
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 !
```

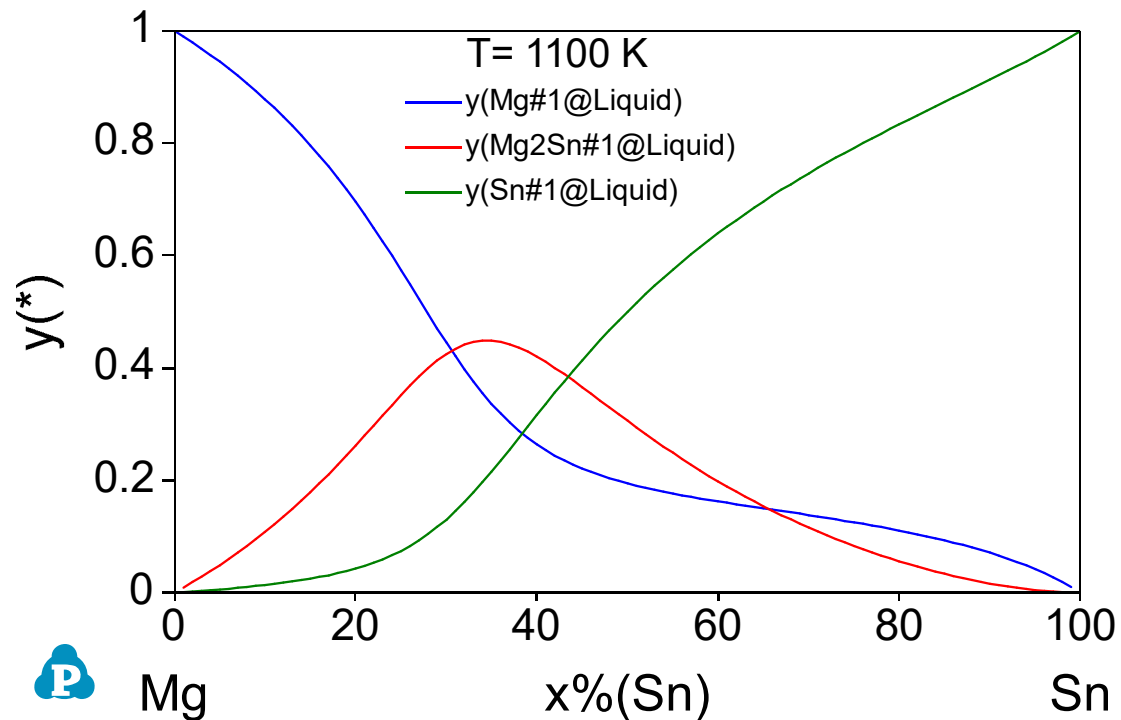
$$G_{Mg2Sn}^{Liq} : G(\text{Liquid}, \text{Mg2Sn}; 0)$$

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

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

点阵分数 (Site fraction)

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



二元相图类型

- 匀晶系统 (Isomorphous)
- 共晶系统 (Eutectic)
- 共析系统 (Eutectoid)
- 包晶系统 (Peritectic)
- 包析系统 (Peritectoid)
- 偏晶系统 (Monotectic)
- 合晶系统 (Syntectic)

二元相图类型

- 匀晶系统 (Isomorphous)
- 共晶系统 (Eutectic)
- 共析系统 (Eutectoid)
- 包晶系统 (Peritectic)
- 包析系统 (Peritectoid)
- 偏晶系统 (Monotectic)
- 合晶系统 (Syntectic)

匀晶系统

❖ 特点:

- 两个合金元素在固相与液相都完全互溶
- 形成全成分范围内的置换型固溶体
- 只有一种晶体结构

❖ 条件: Hume-Rothery Rules:

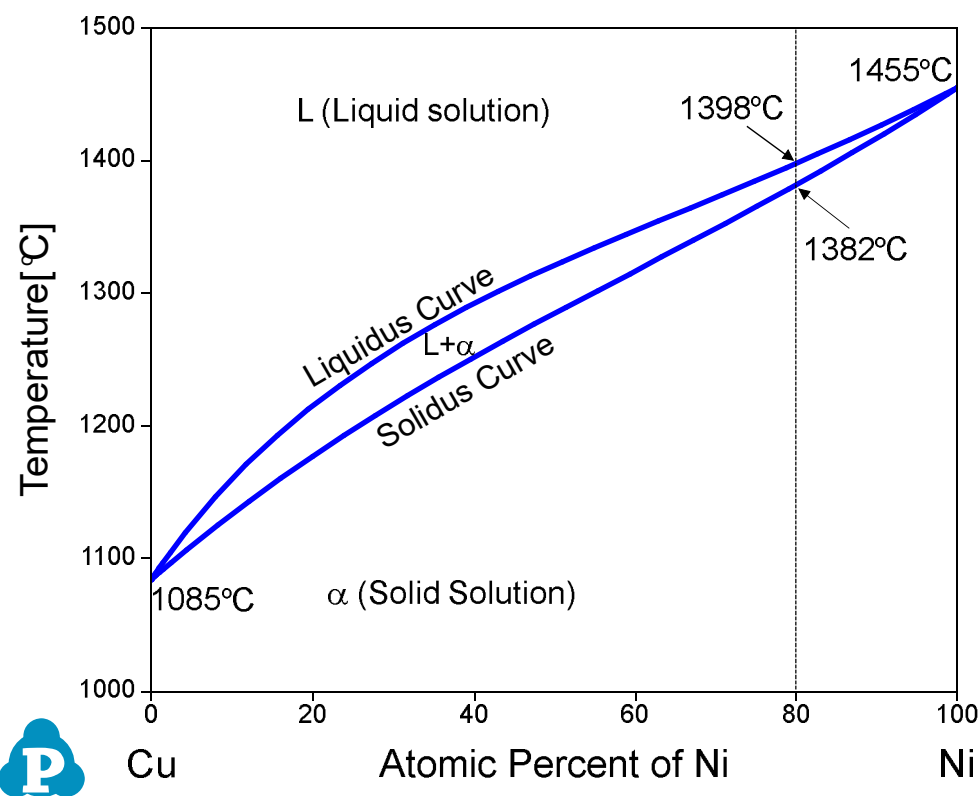
1. 原子半径接近;
2. 相同的晶体结构;
3. 电负性相似;

❖ 实例

Cu-Ni, Au-Ag, Mo-Nb, Mo-V, ...



Cu-Ni 匀晶相图

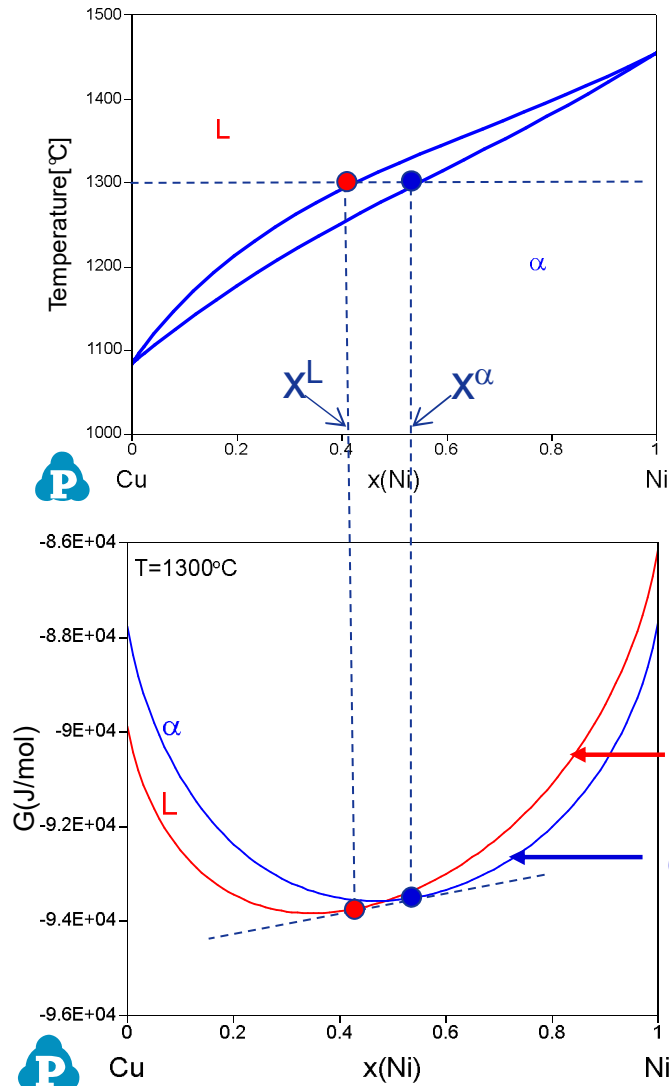


相图信息:

- 纯 Ni 熔点 : 1455 °C
- 纯 Cu 熔点: 1085 °C
- 合金存在熔化温度区间
Cu-80at%Ni合金:
1382 °C 开始熔化 (固相线)
1398 °C 完全熔化 (液相线)
- 固、液相线之间温度:
固液共存



吉布斯能 vs 相图



根据相图与 G-x 图:

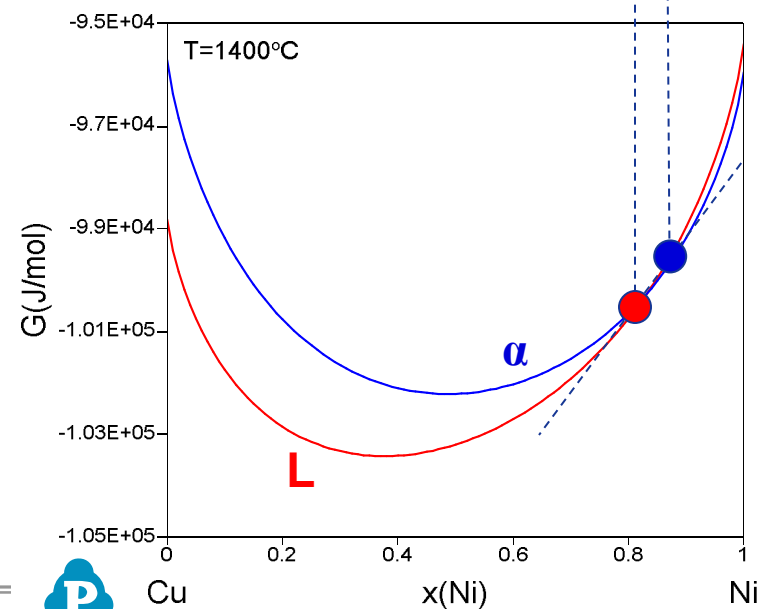
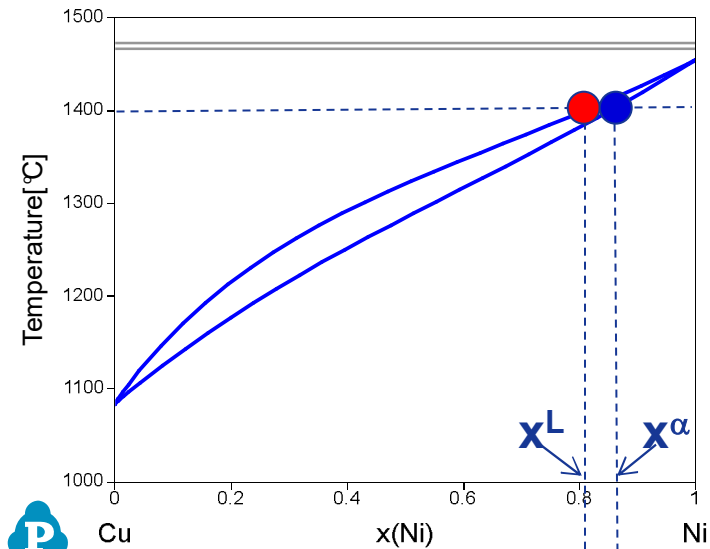
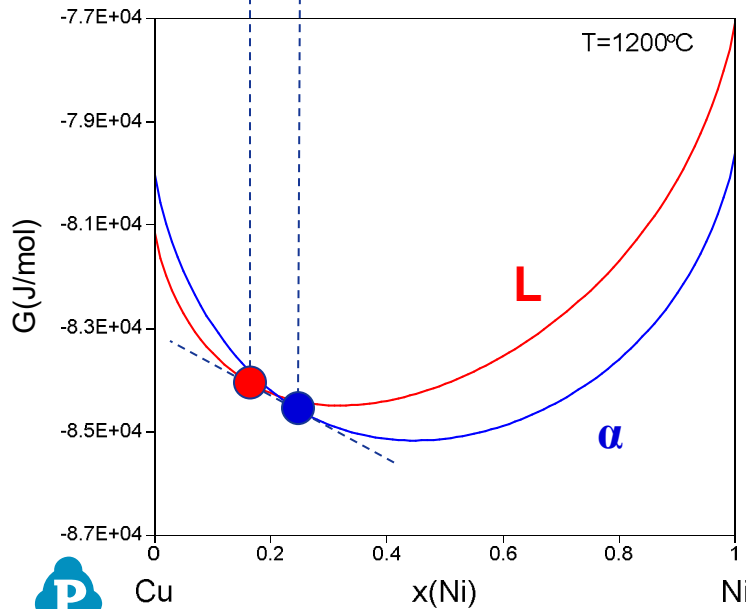
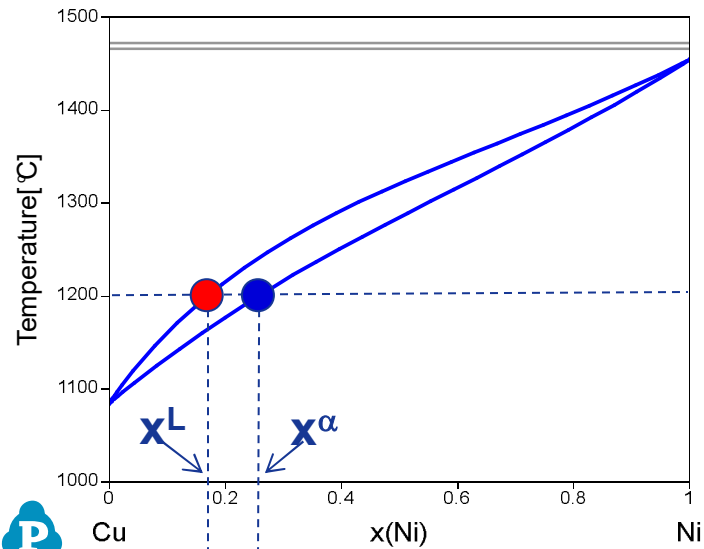
当 $T = 1300^\circ\text{C}$ 时,

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

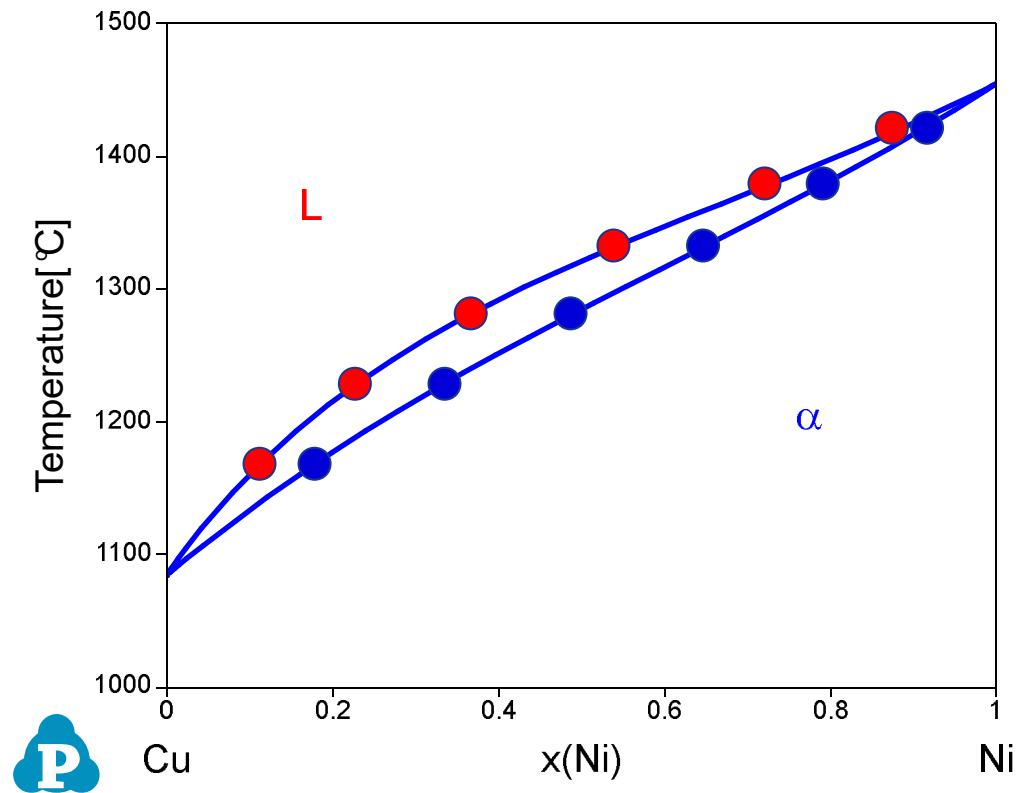
$$G^L = x_A^L G_A^L + x_B^L G_B^L + RT(x_A^L \ln x_A^L + x_B^L \ln x_B^L) + x_A^L x_B^L L^L$$

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

吉布斯能 vs 相图



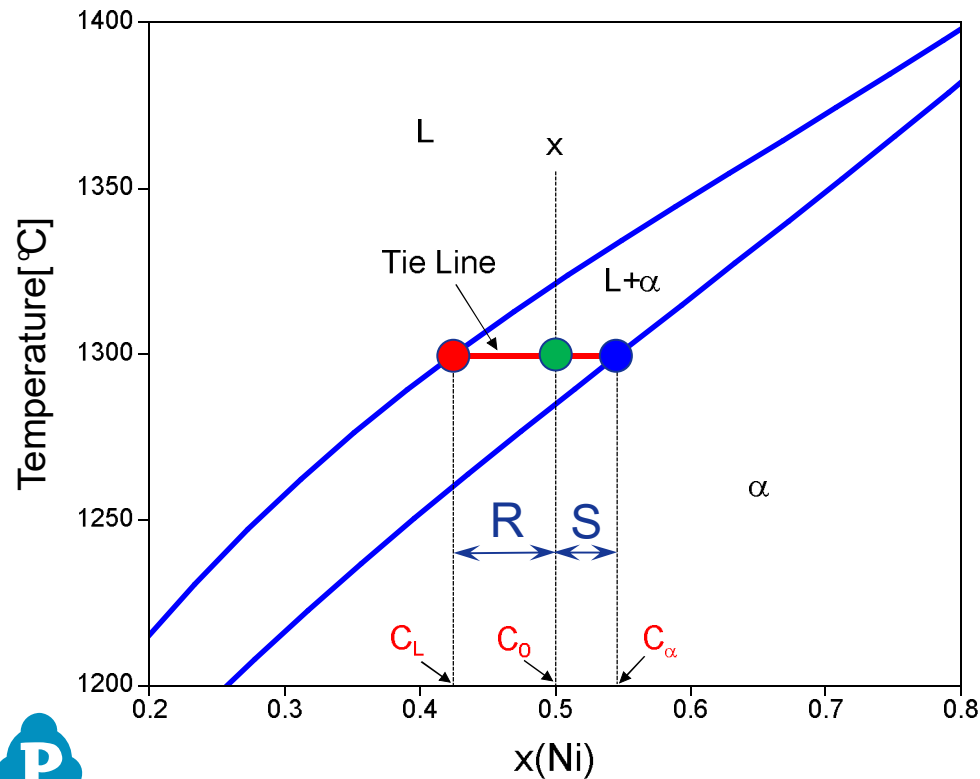
计算匀晶相图



Database: Database_Isomorphous_Cu-Ni.tdb



杠杆定律 (Lever Rule)



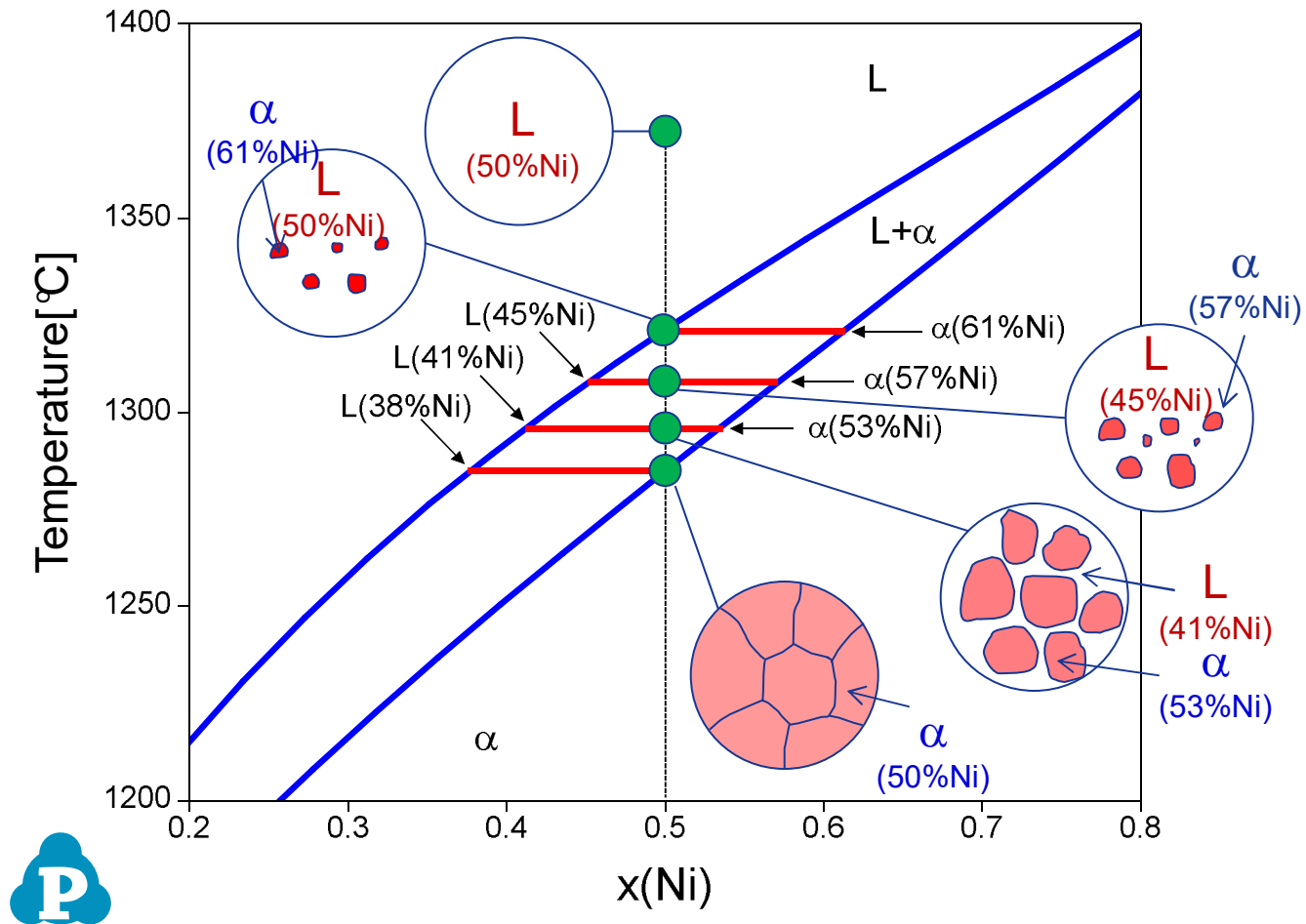
结线: Tie-Line

1. 两相区某一成分点
2. 水平直线端点:
液相与固相的成分。
3. 两相的量可以由杠杆定律计算
获得

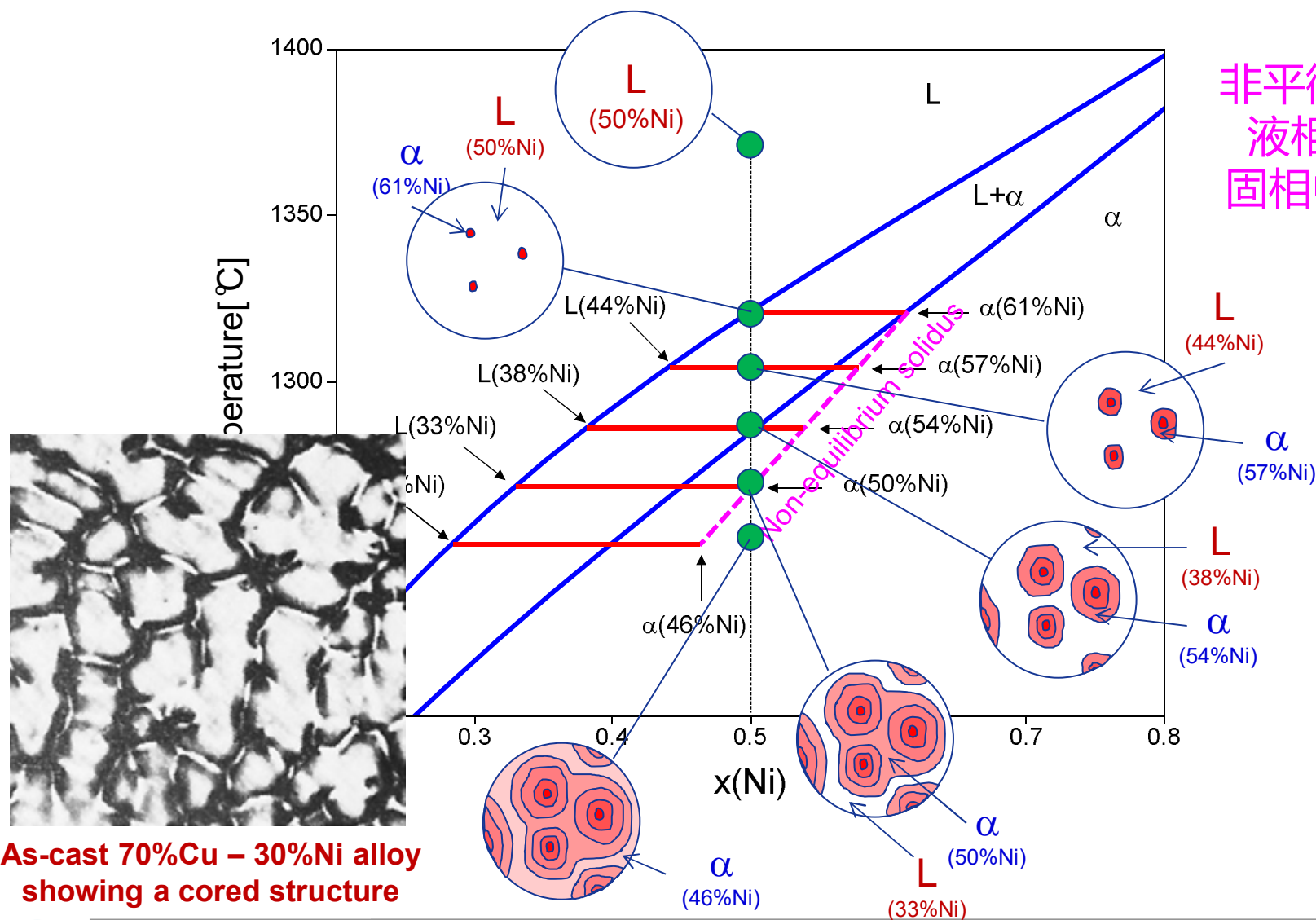
$$F_L = \frac{S}{R+S} = \frac{C_\alpha - C_0}{C_\alpha - C_L}$$

$$F_\alpha = \frac{R}{R+S} = \frac{C_0 - C_L}{C_\alpha - C_L}$$

平衡凝固



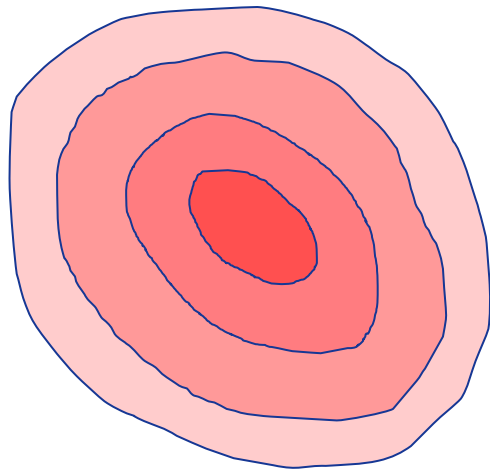
非平衡凝固 (Scheil)



非平衡组织 vs 平衡组织

非平衡组织:

- ❖ 快冷却速度
- ❖ C^α 随凝固过程变化

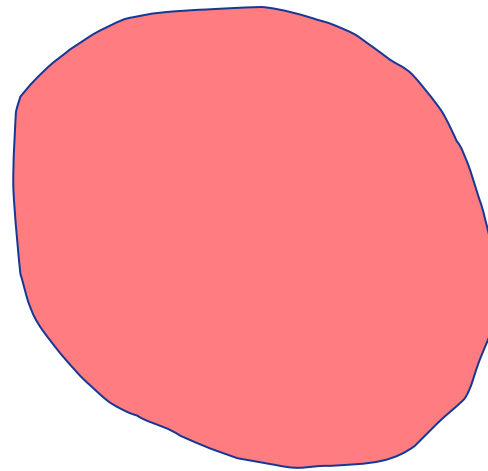


热处理



平衡组织:

- ❖ 慢冷却速度
- ❖ C^α 成分均匀



热处理温度: $<$ 固相线温度

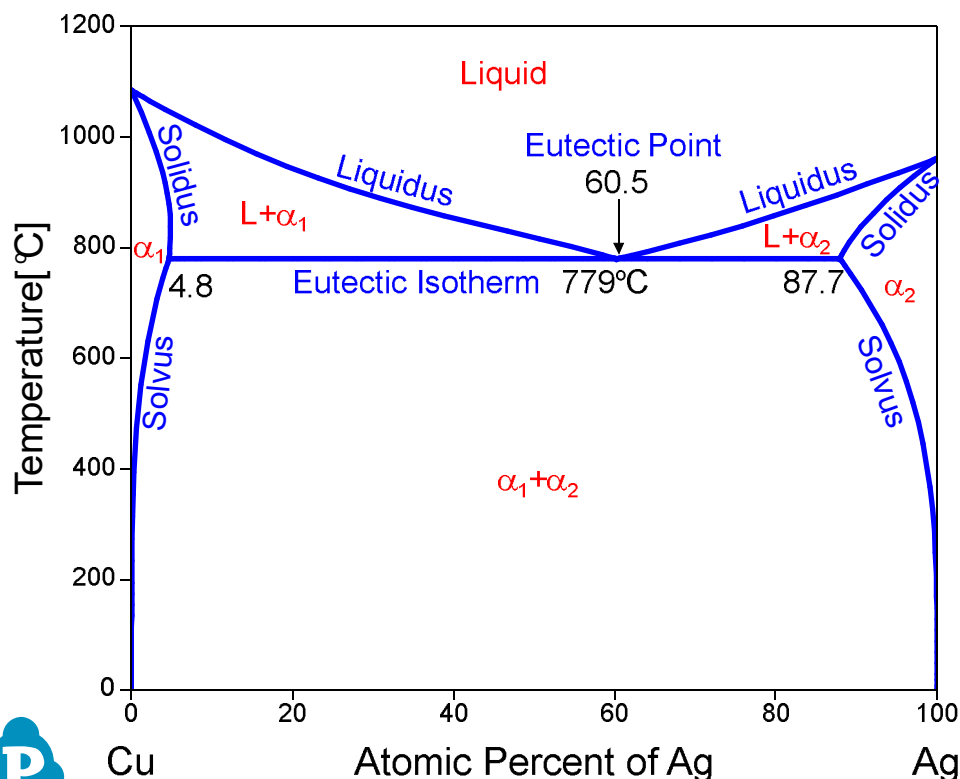


二元相图类型

- 匀晶系统 (Isomorphous)
- **共晶系统 (Eutectic)**
- 共析系统 (Eutectoid)
- 包晶系统 (Peritectic)
- 包析系统 (Peritectoid)
- 偏晶系统 (Monotectic)
- 合晶系统 (Syntectic)



Cu-Ag共晶相图



相图信息:

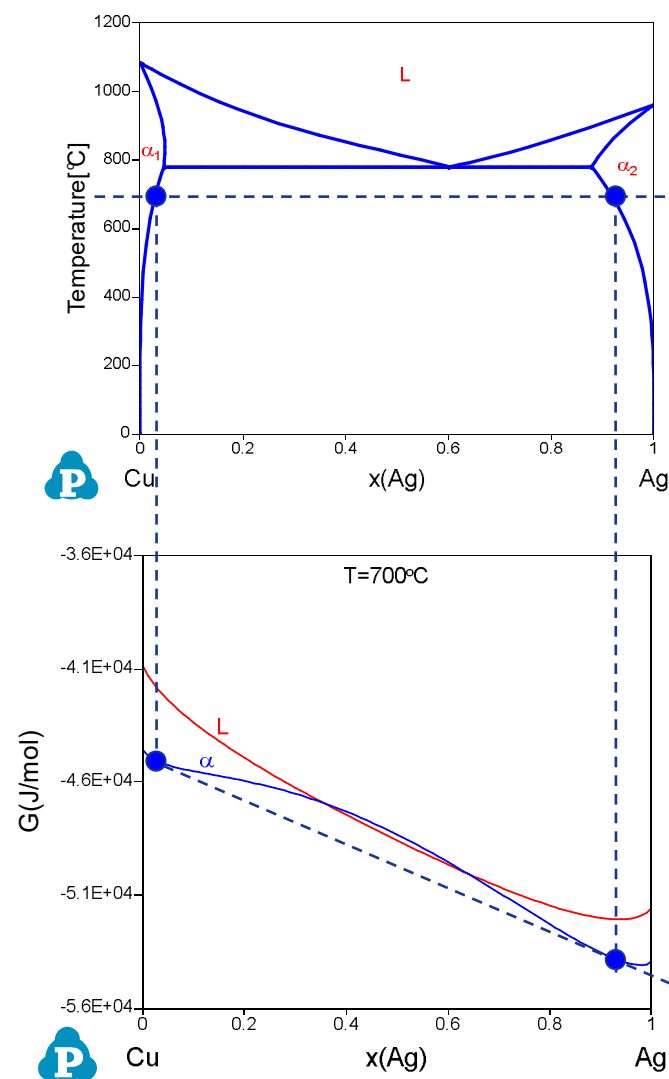
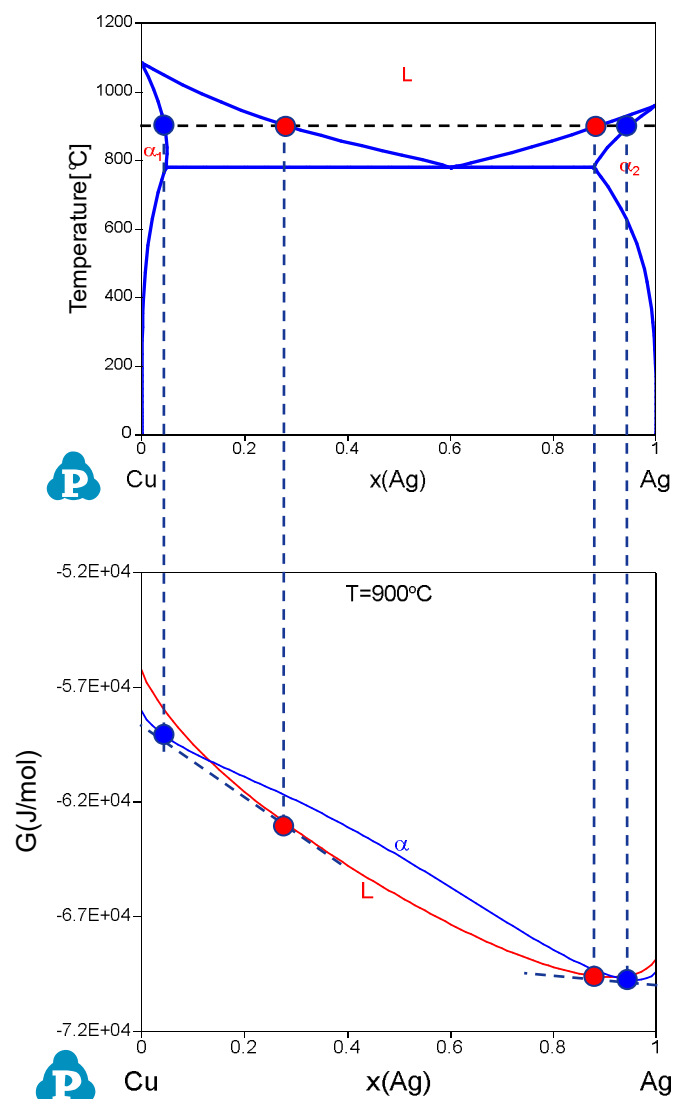
- 液相线 (Liquidus)
- 固相线 (Solidus)
- 固溶线 (Solvus)

共晶反应:

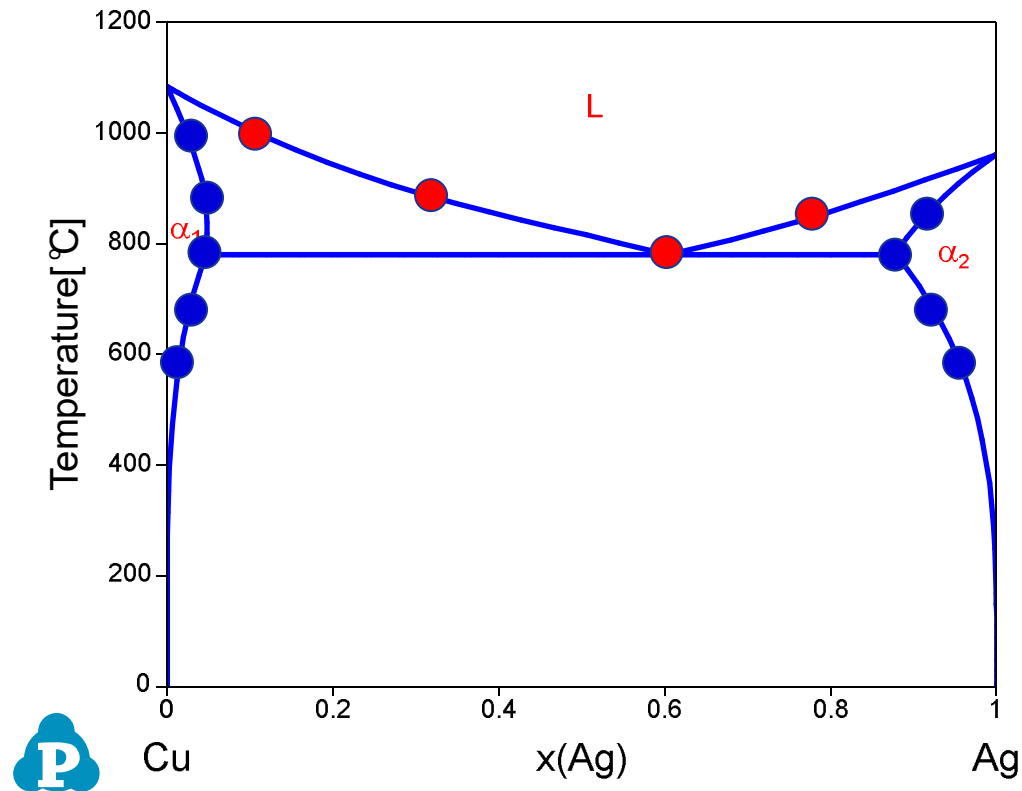


- 共晶温度 (Eutectic Isotherm):
779 °C
- 共晶点 (Eutectic Point):
60.5 at.% Ag
- 最大固溶度点:
4.8 at.% Ag
12.3 at.% Cu (87.7 at.% Ag)

吉布斯能 vs 相图

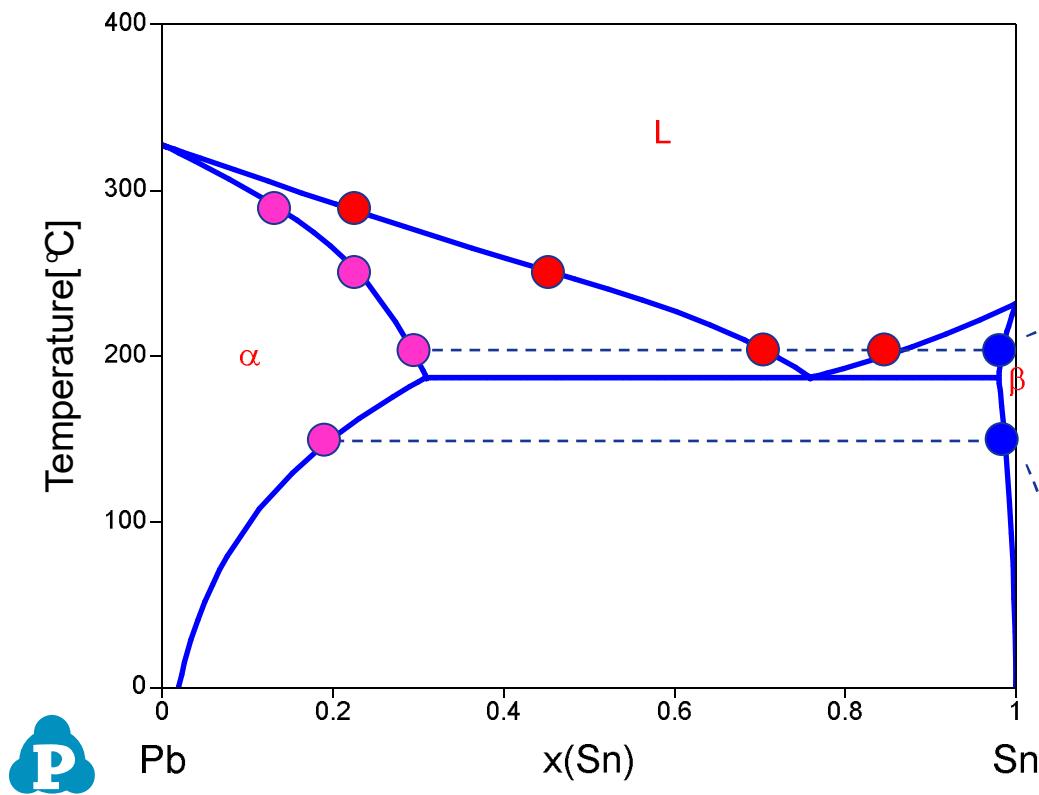


计算共晶相图

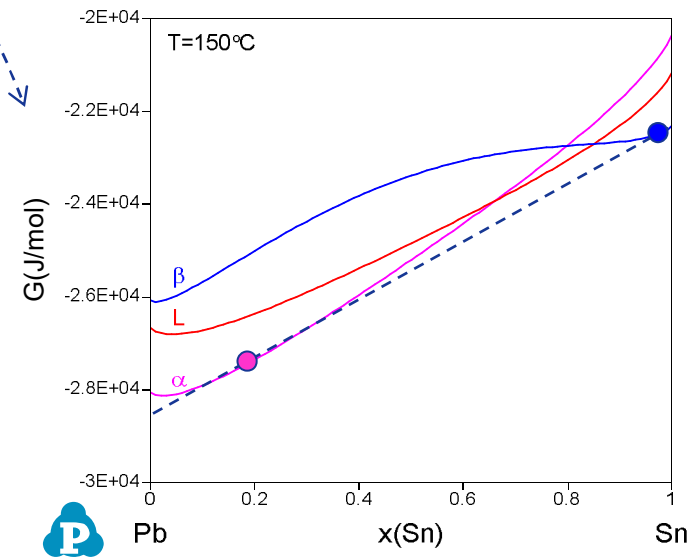
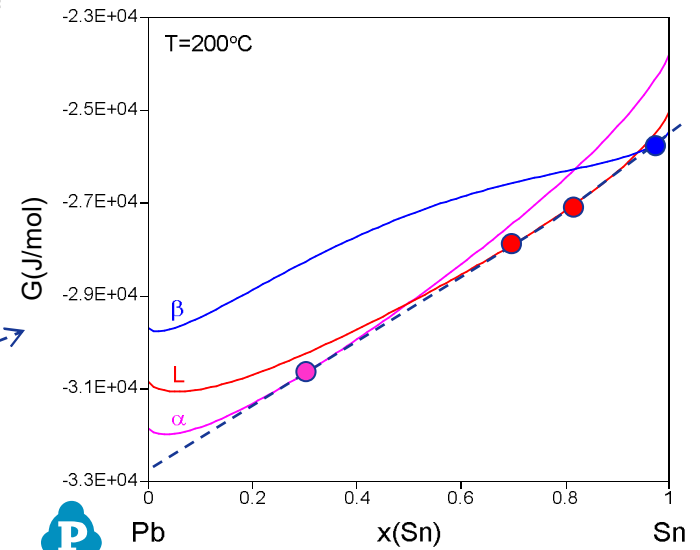


Database: Database_Eutectic_Cu-Ag.tdb

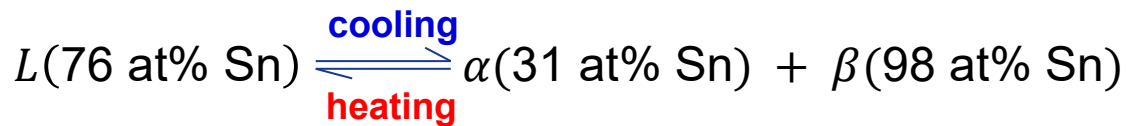
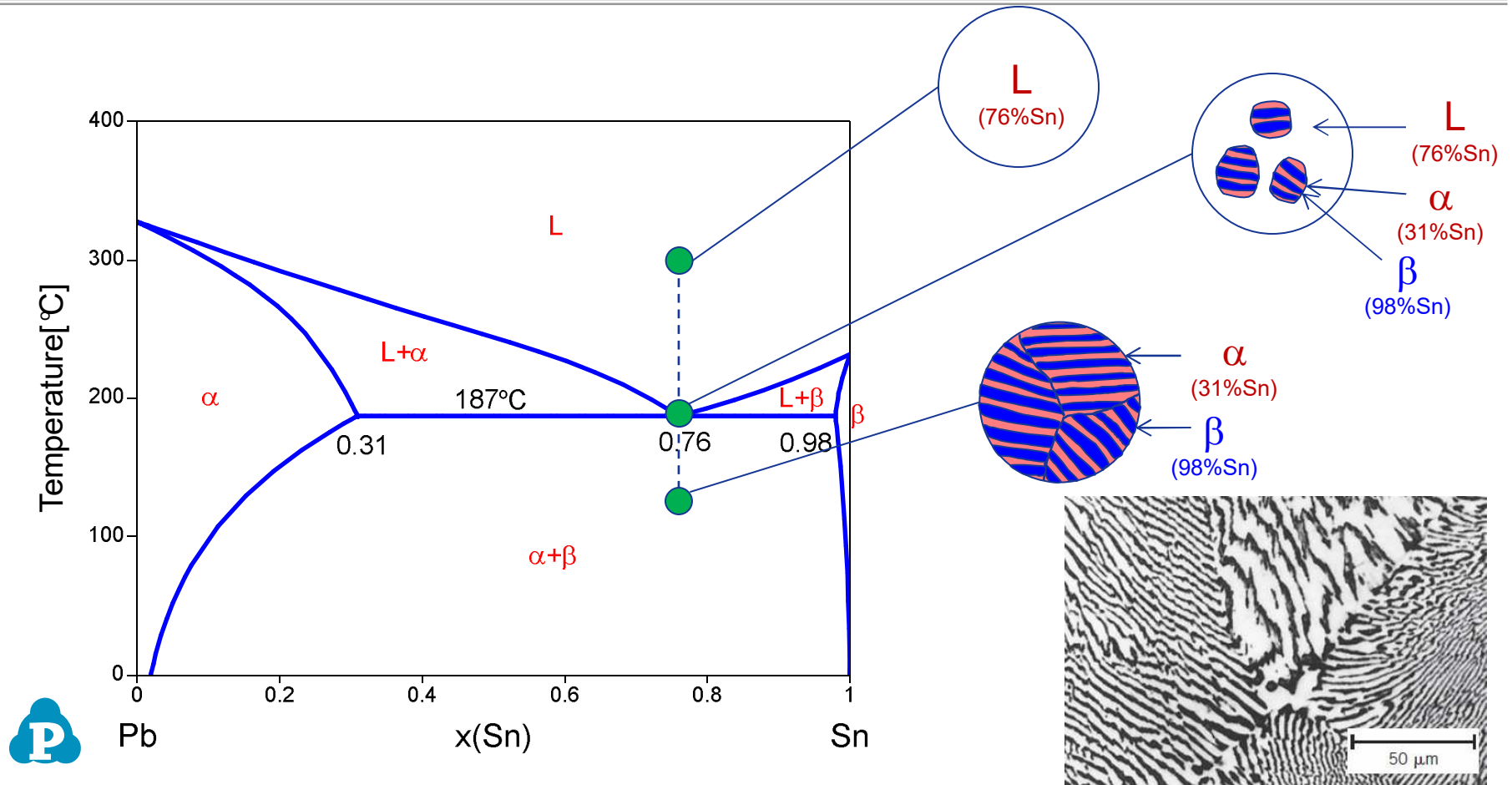
计算共晶相图(α , β 为不同结构)



Database: Database_Eutectic_Pb-Sn.tdb



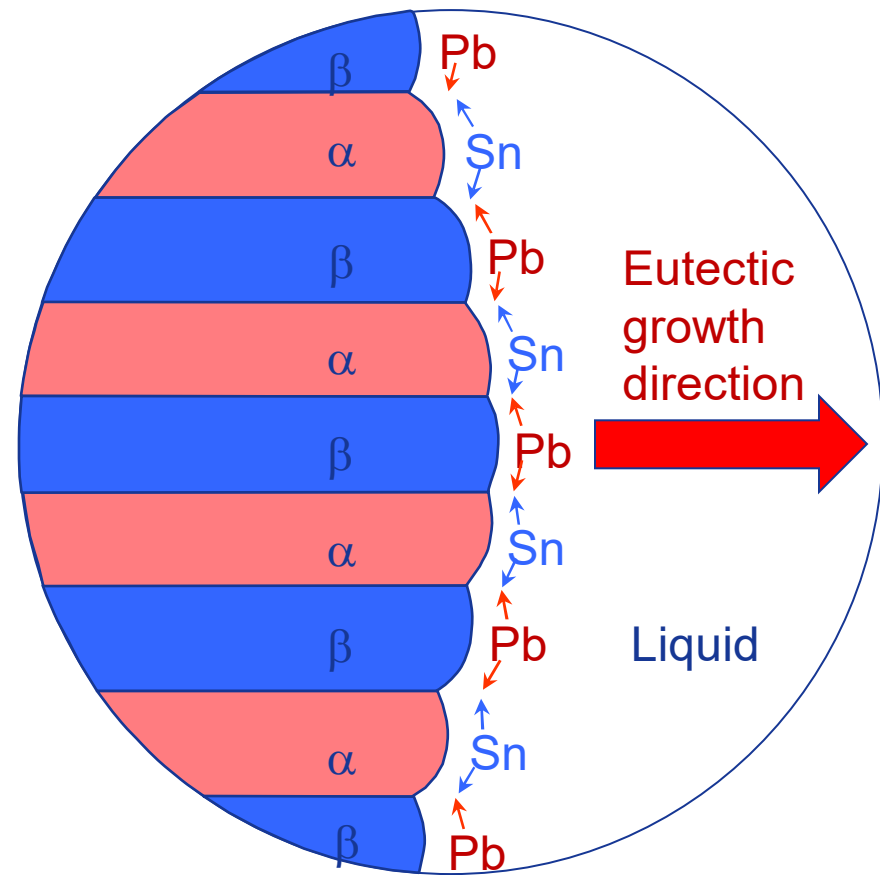
共晶合金的显微组织 ($C_0=C_E=76 \text{ at\% Sn}$)



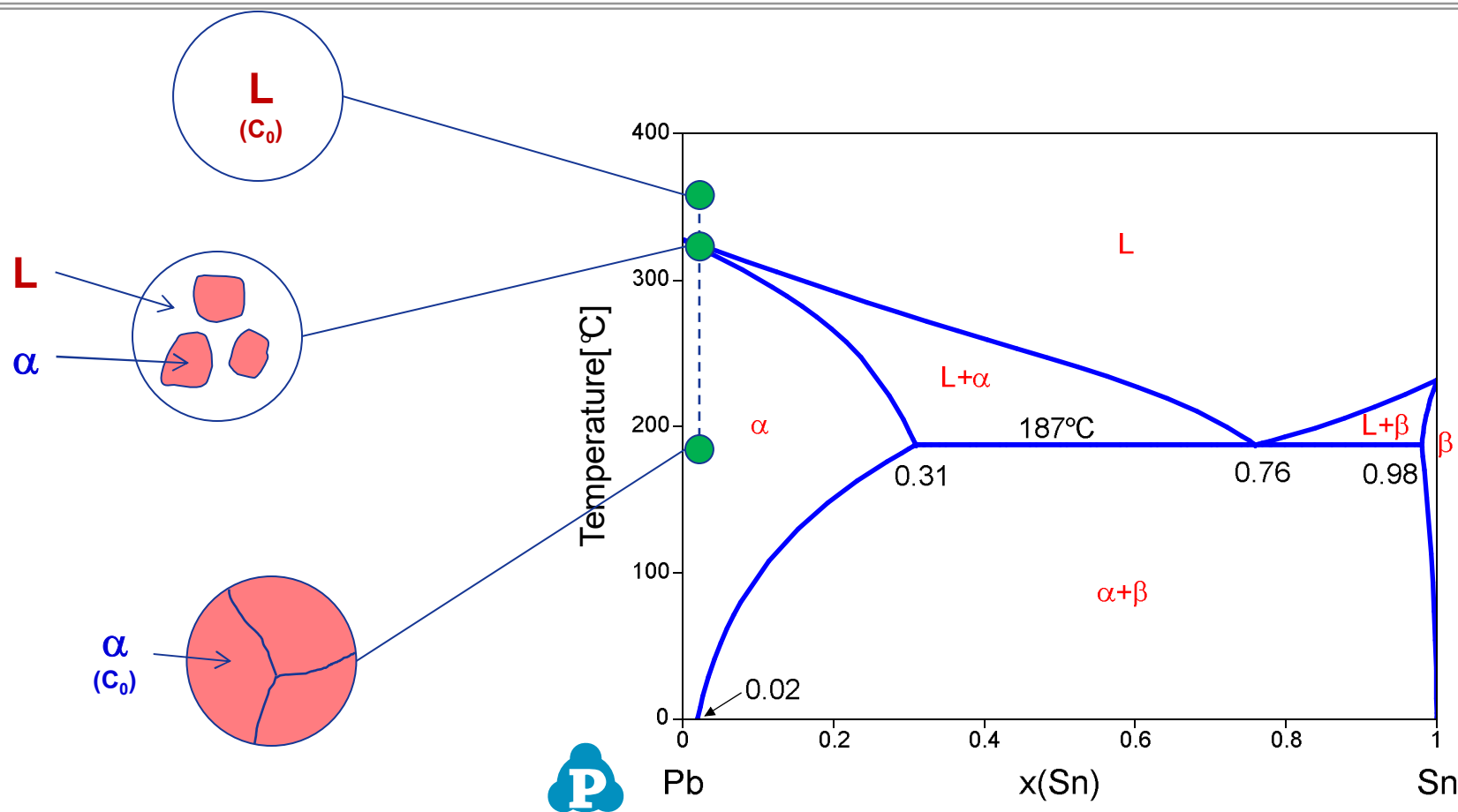
黑条相为 富Pb α 相
白条相为 富Sn β 相

片层状共晶组织形成

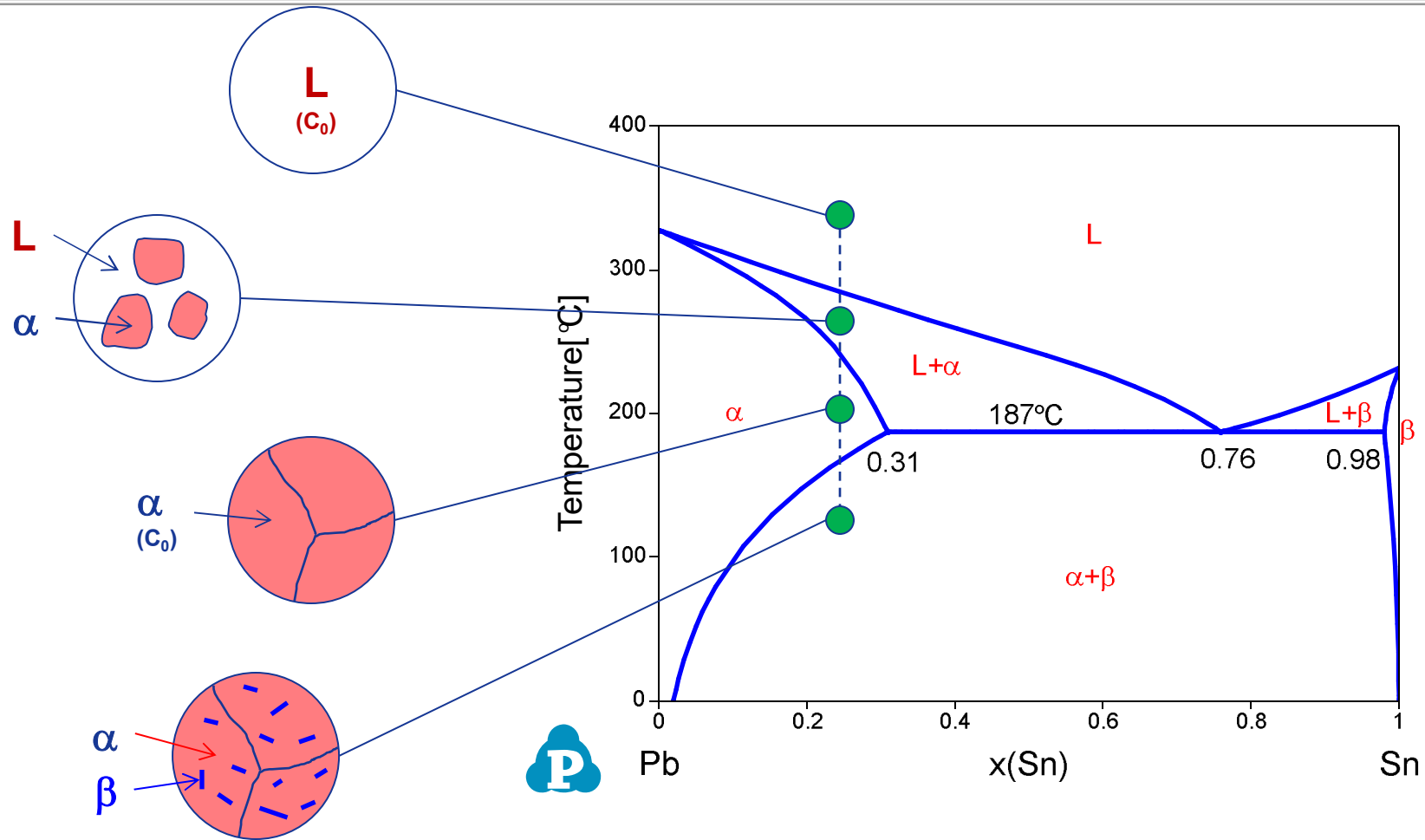
- 共晶成分的液相凝固时获得两相的片层状共晶组织
- 共晶组织中两相(α 和 β)的成分不同.
凝固过程中溶质原子的扩散和重新分布



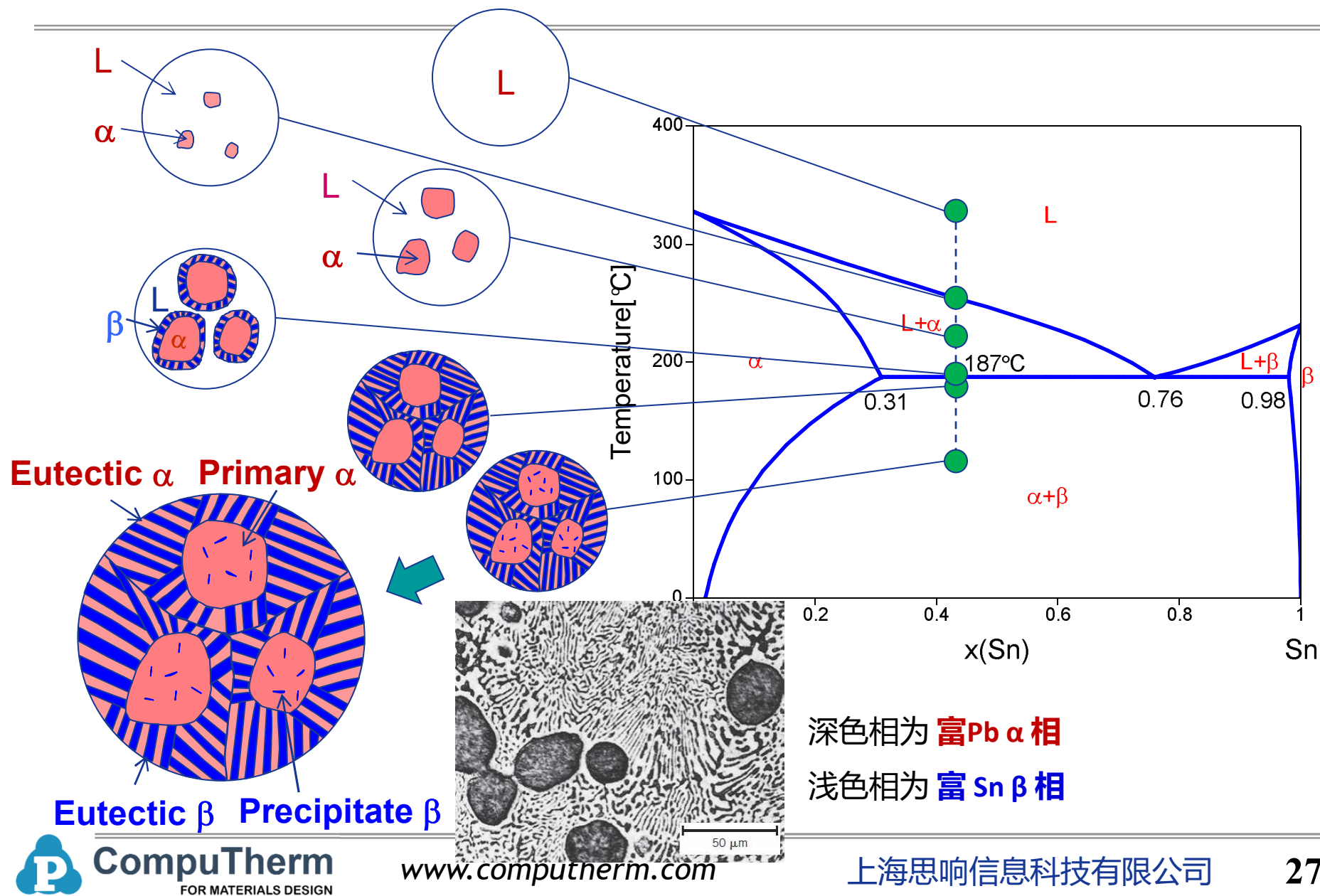
固溶体合金组织 ($C_0 < 2 \text{ at\% Sn}$)



过饱和固溶体合金组织 ($2 < C_0 < 31 \text{ at\% Sn}$)



亚共晶合金组织 ($31 < C_0 < 76 \text{ at\% Sn}$)

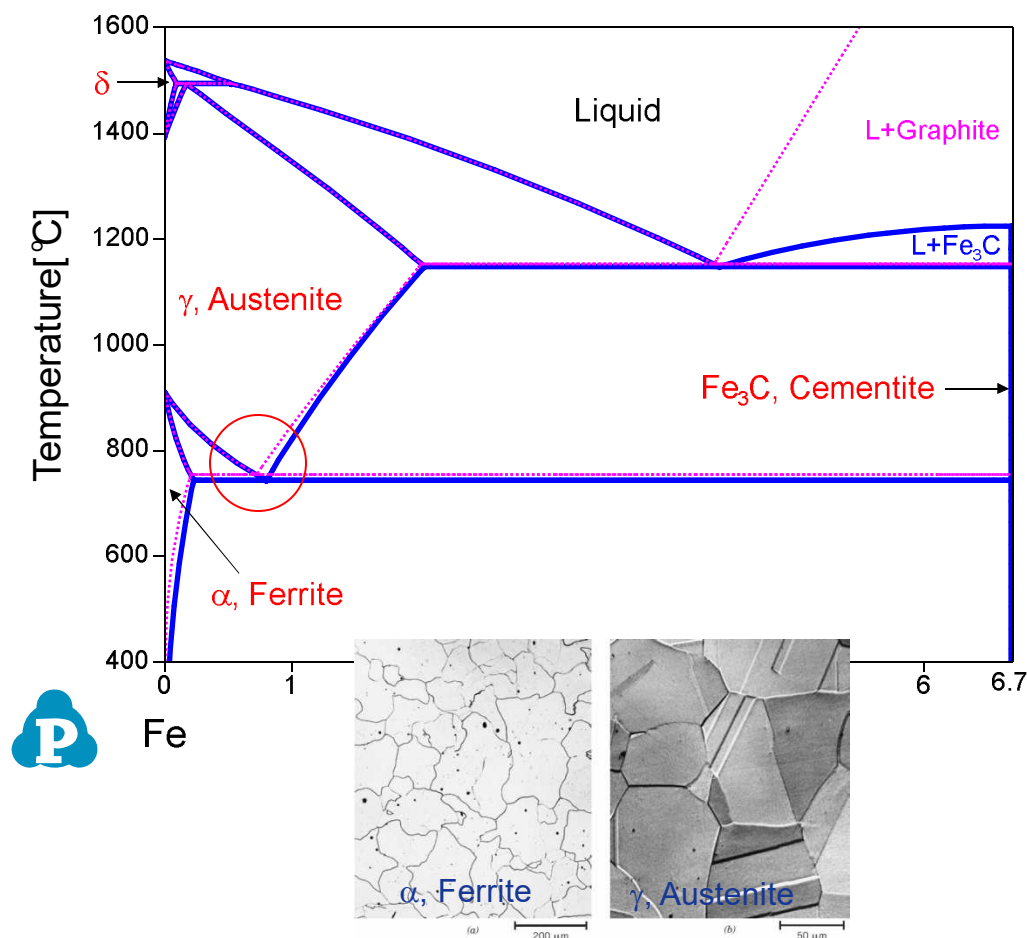


二元相图类型

- 匀晶系统 (Isomorphous)
- 共晶系统 (Eutectic)
- **共析系统 (Eutectoid)**
- 包晶系统 (Peritectic)
- 包析系统 (Peritectoid)
- 偏晶系统 (Monotectic)
- 合晶系统 (Syntectic)



Fe-C相图



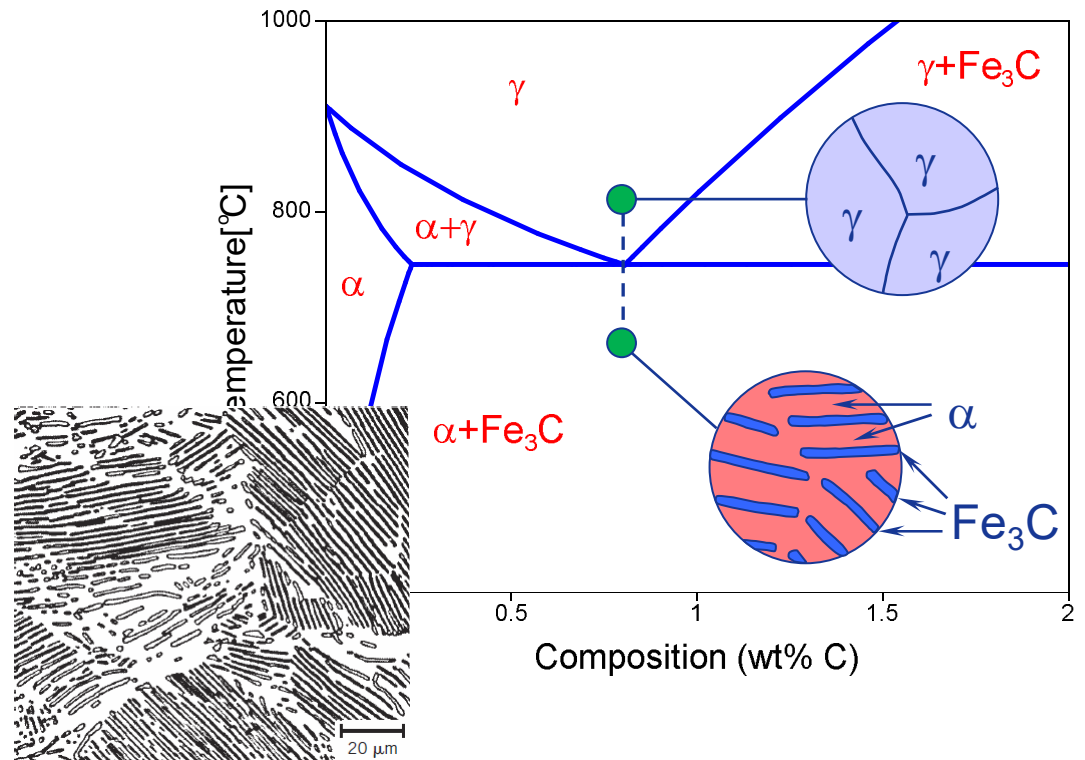
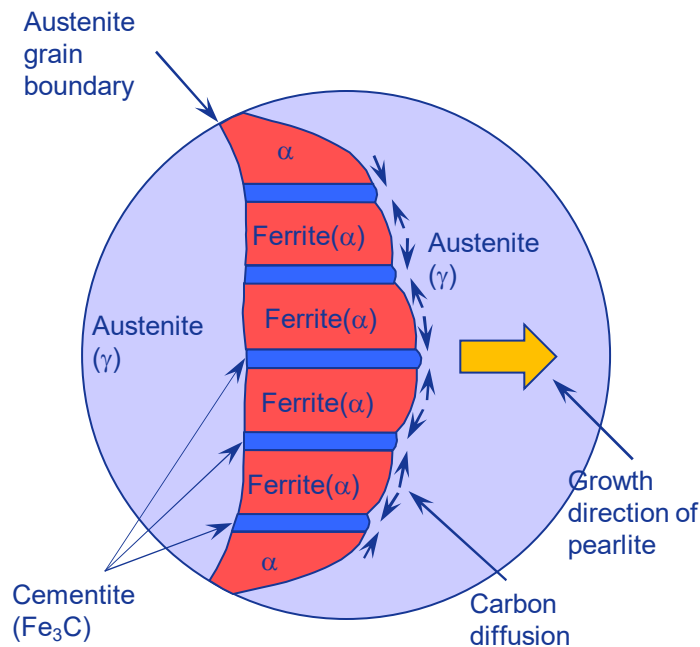
相图信息:

- Fe-C 稳定相图: 粉色点画线
- Fe-Fe₃C 亚稳相图: 蓝色实线
- Fe₃C 相是计量化合物, 成分一定 (6.7wt.% C)
- C 在 Fe 中形成不同固溶体 α , γ , δ 相.
- 共析反应: $\gamma \leftrightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$.

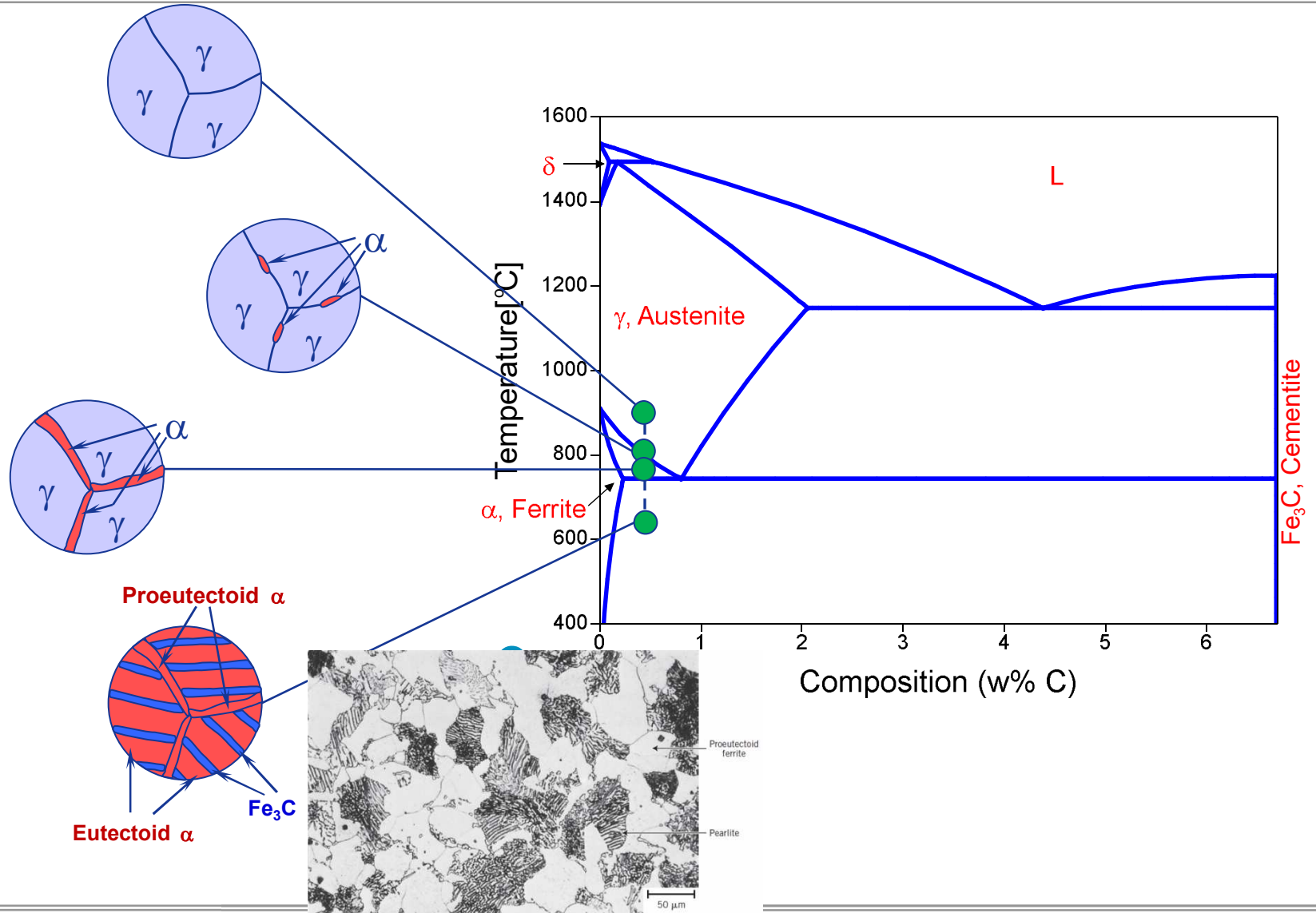
珠光体组织(共析组织)

Fe-C共析成分合金形成珠光体组织

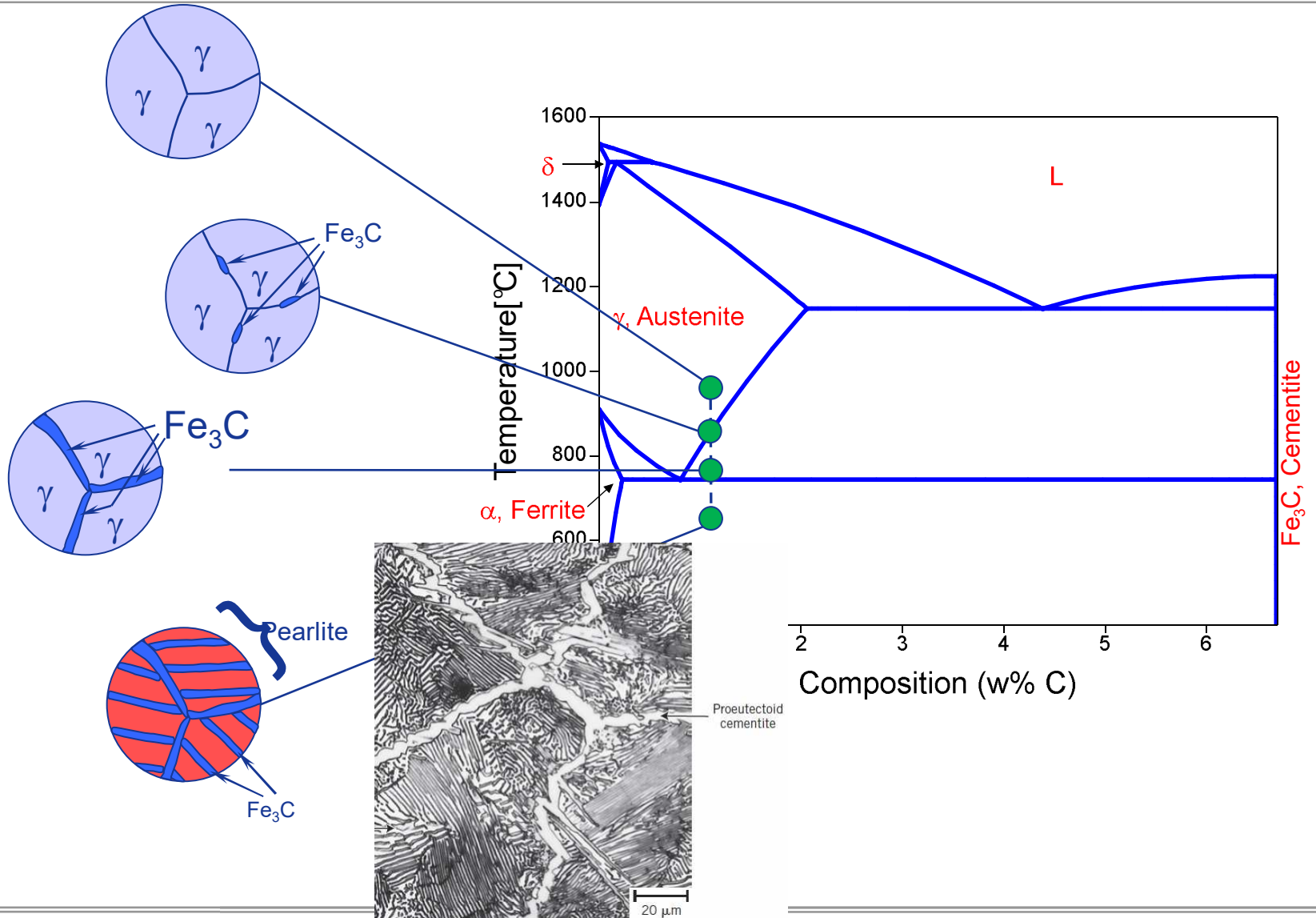
- 通常在 γ 相的晶界形核.
- 通过C的扩散来形成 α 相和 Fe_3C 相 (同时改变组织) .
- 根据杠杆定律, 铁素体 α 相的量要远多于 Fe_3C 的量, 因此片层更宽.



亚共析组织



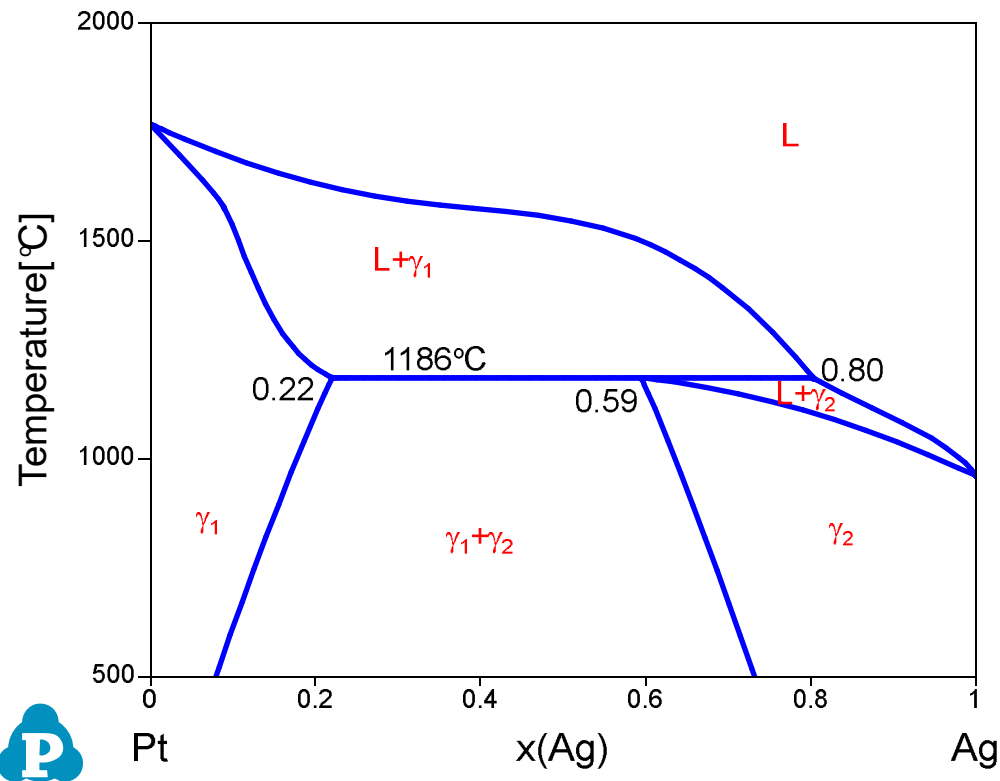
过共析组织



二元相图类型

- 匀晶系统 (Isomorphous)
- 共晶系统 (Eutectic)
- 共析系统 (Eutectoid)
- **包晶系统 (Peritectic)**
- 包析系统 (Peritectoid)
- 偏晶系统 (Monotectic)
- 合晶系统 (Syntectic)

包晶系统

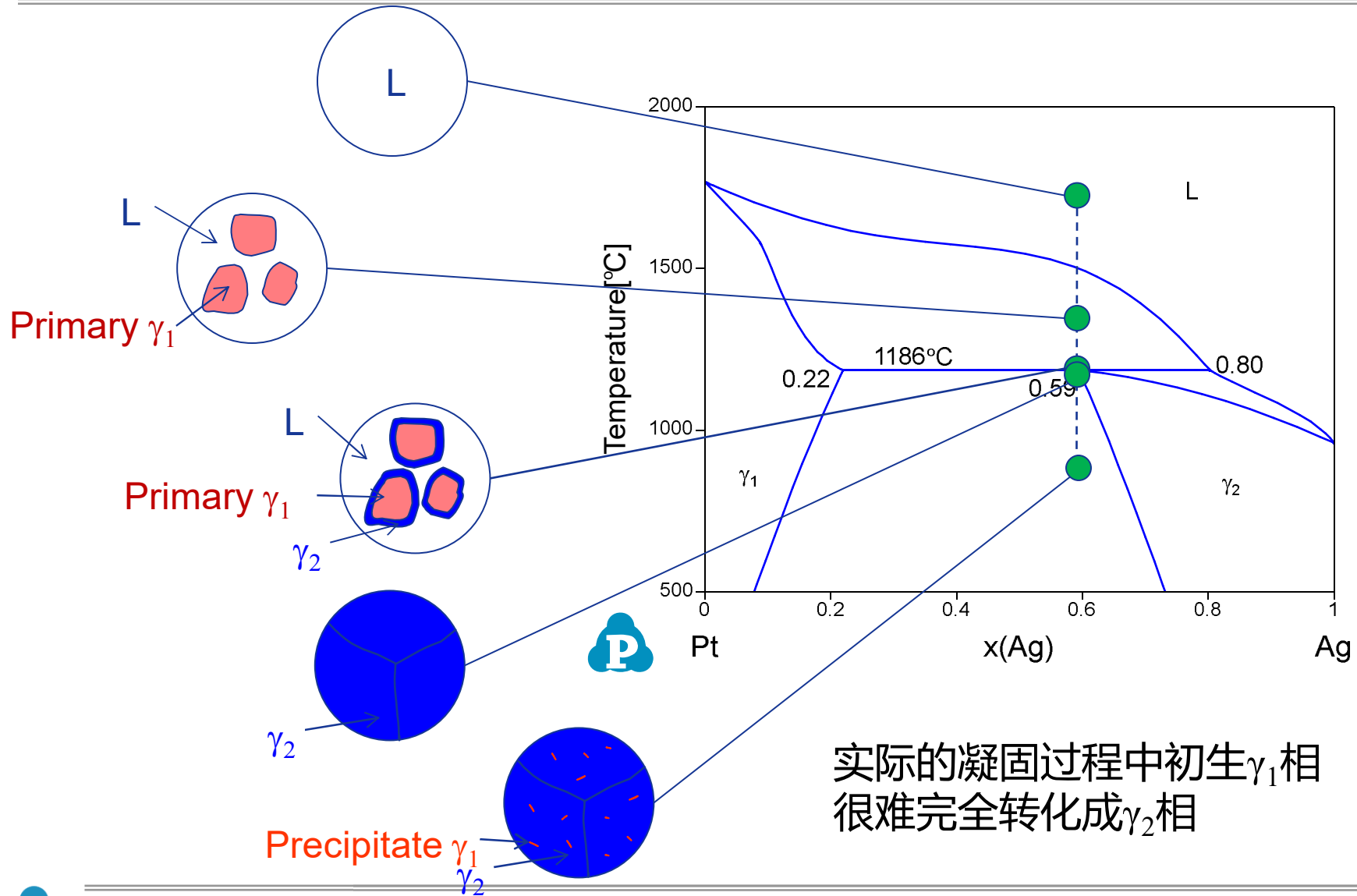


Database: Database_Peritectic_Ag-Pt.tdb

相图信息:

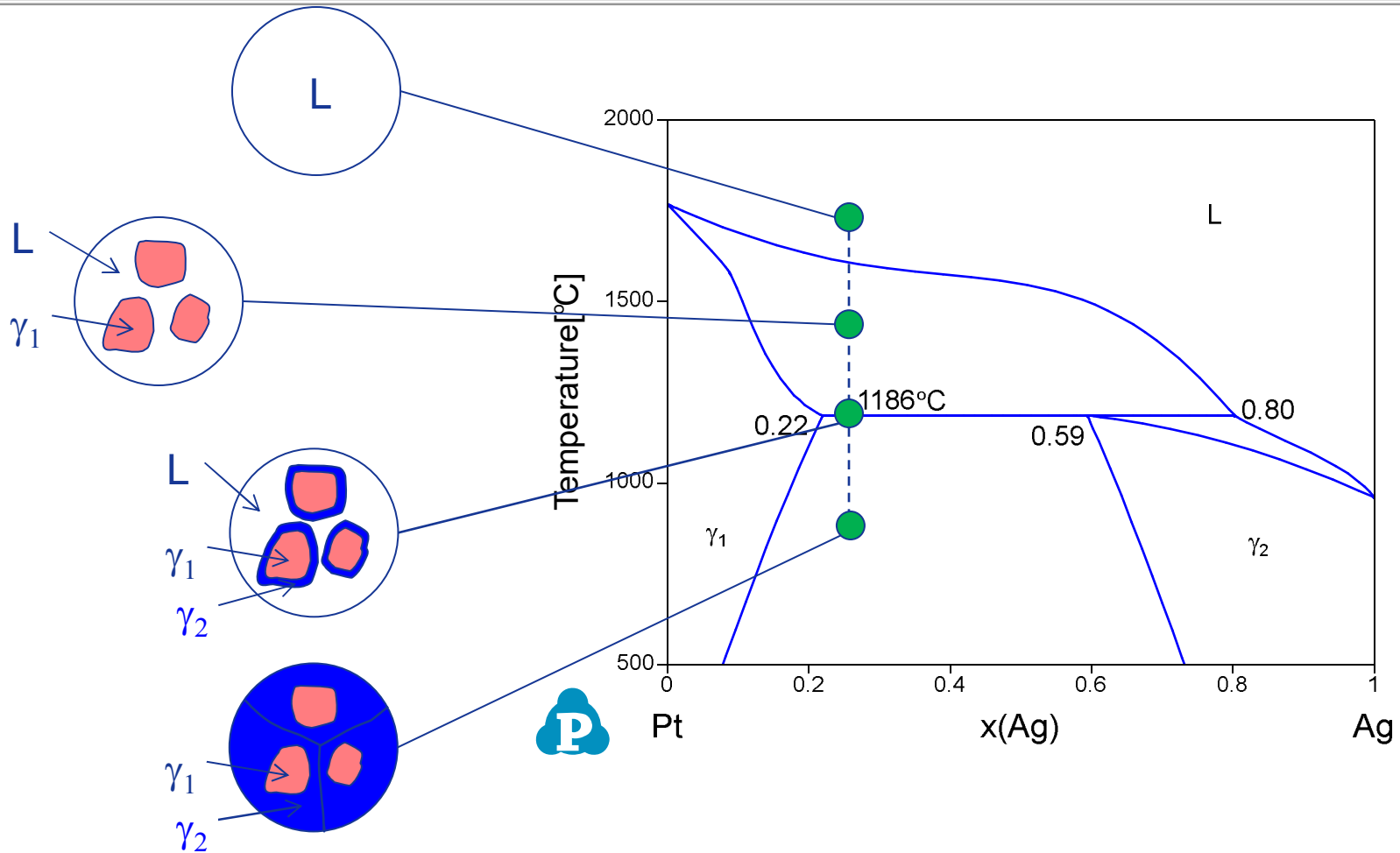
- 包晶反应: $L + \gamma_1 \leftrightarrow \gamma_2$
温度: 1186 °C
液相成分: 80 at.%Ag
- 合金 22 % < x_{Ag} < 59 %, 在包晶温度开始出现液相
- x_{Ag} < 22%, 液相开始出现温度高于包晶温度。
- x_{Ag} > 80 %, 包晶温度时全部为液相。

包晶系统组织: $C_0 = 59\text{at\% Ag}$

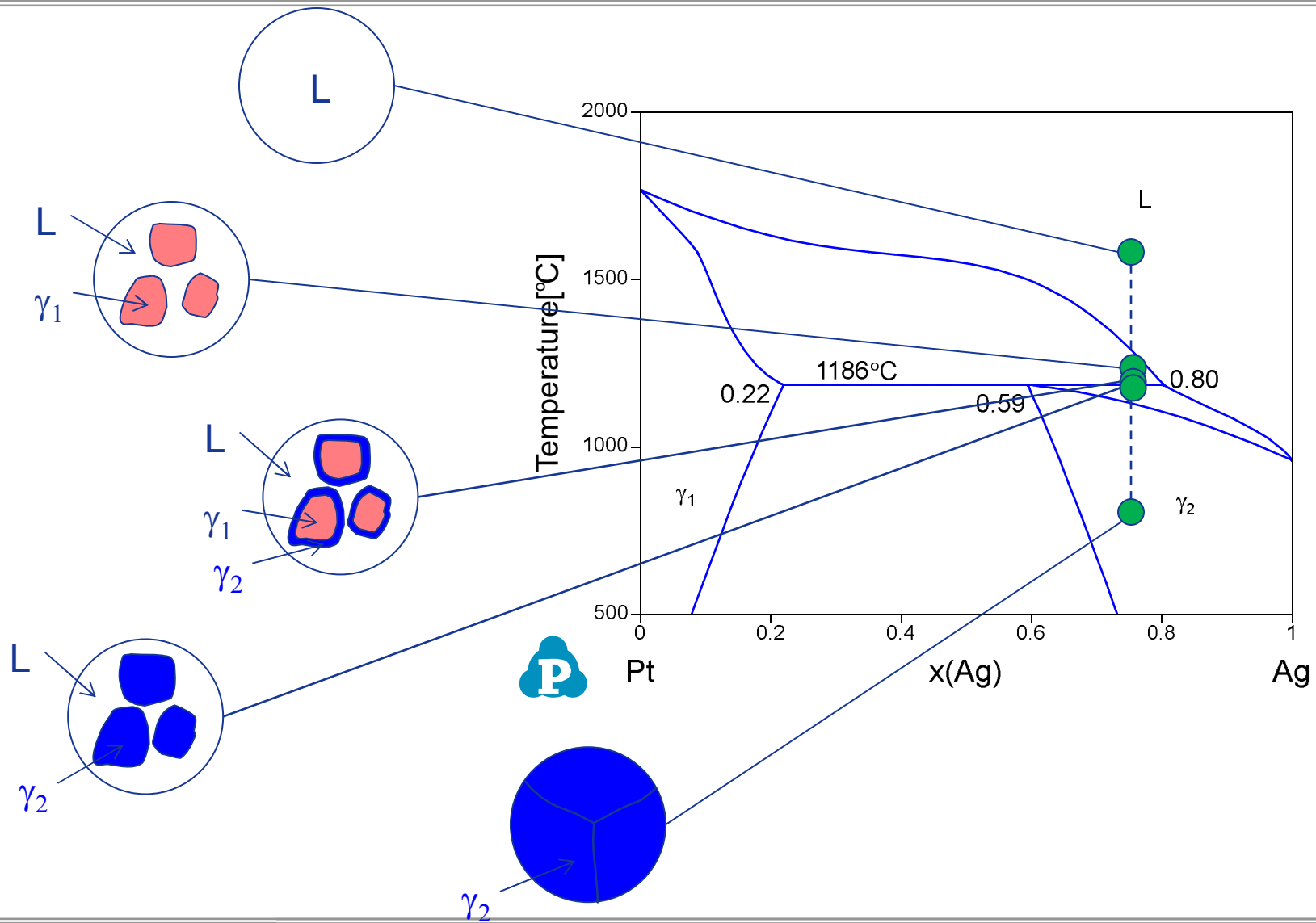


实际的凝固过程中初生 γ_1 相
很难完全转化成 γ_2 相

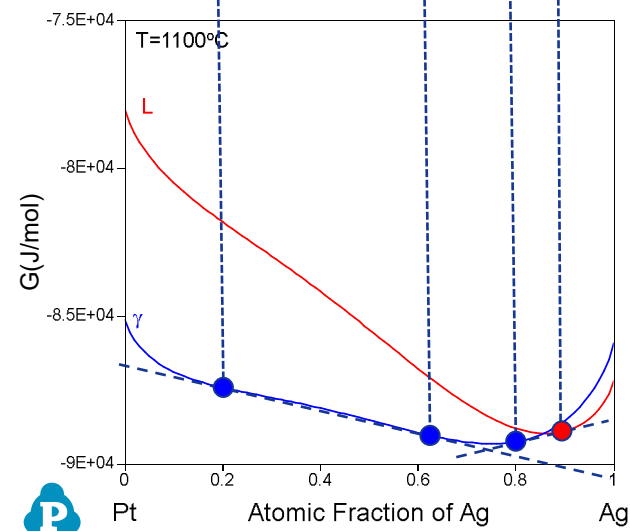
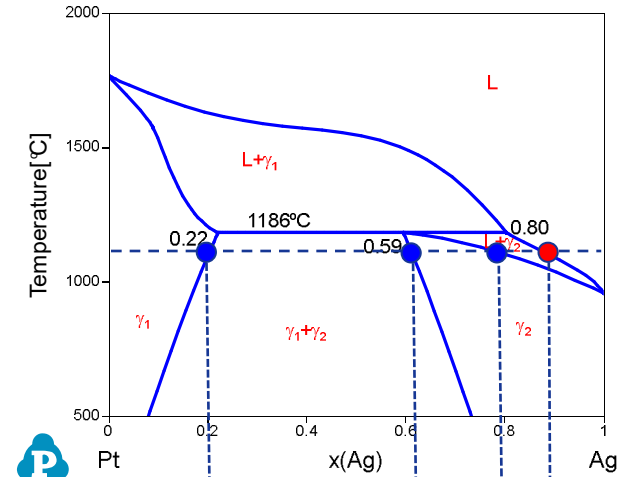
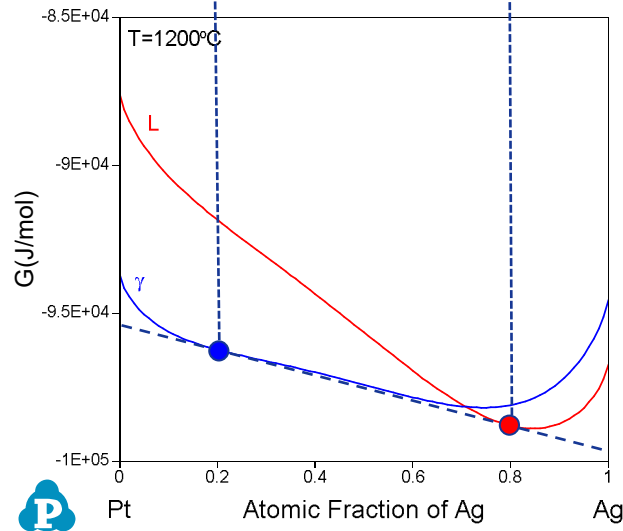
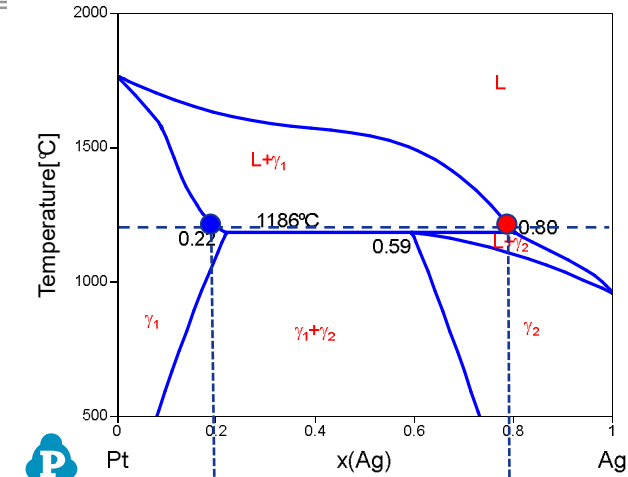
包晶系统组织: $22 < C_0 < 59\text{at\% Ag}$



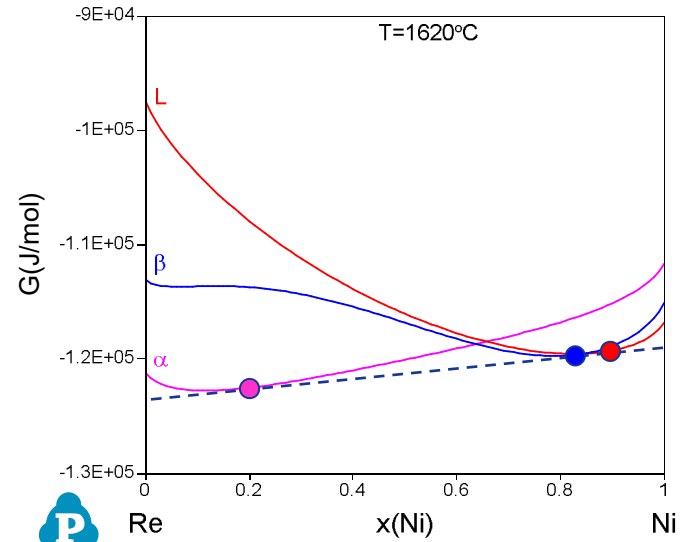
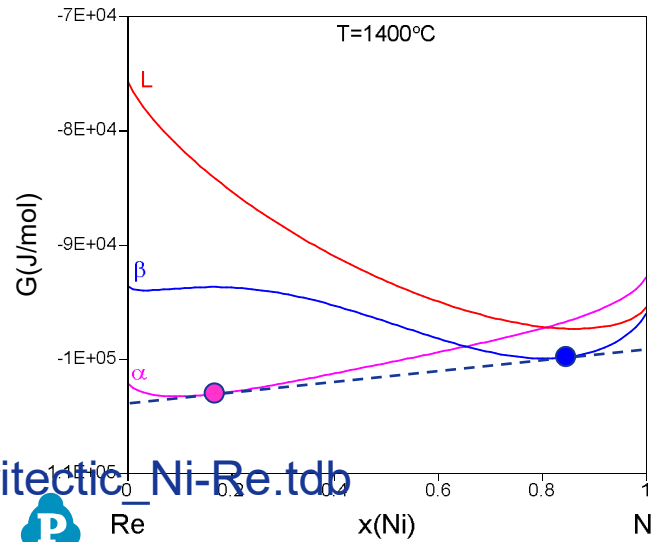
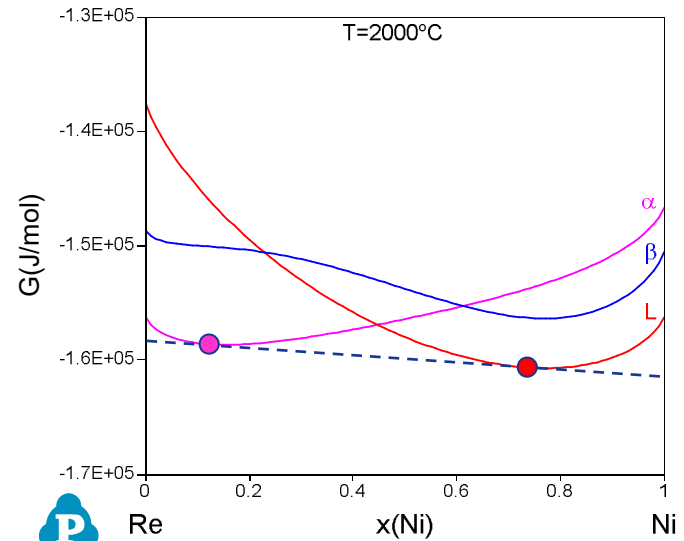
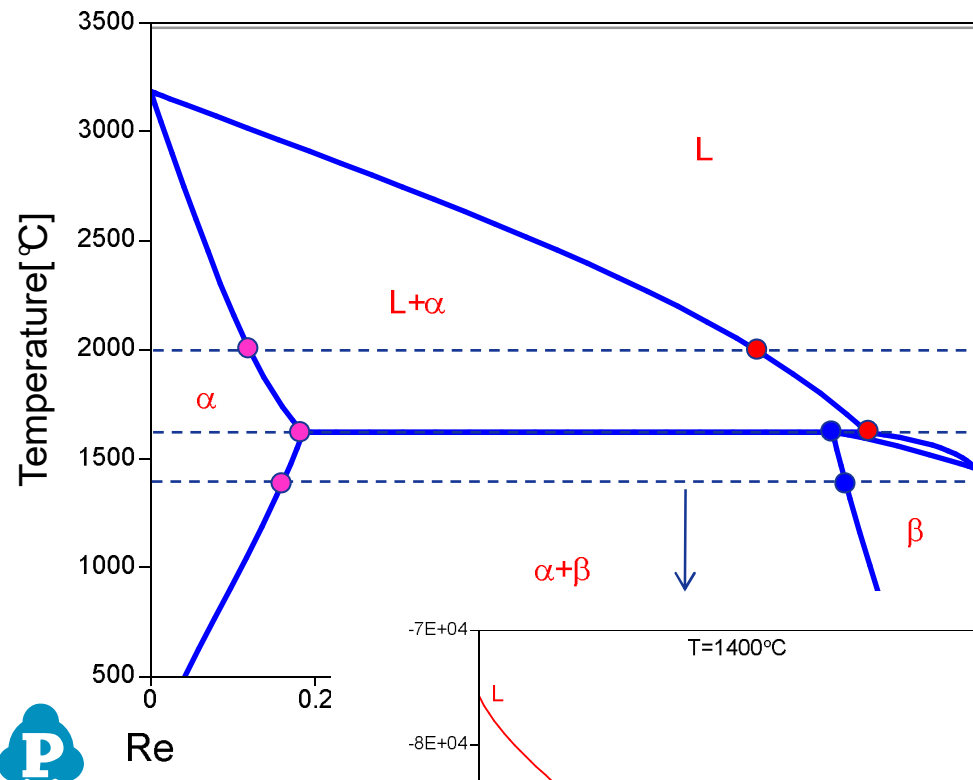
包晶系统组织: $59 < C_0 < 80\text{at\% Ag}$



包晶相图 vs 吉布斯能 (一)



包晶相图 vs 吉布斯能 (二)

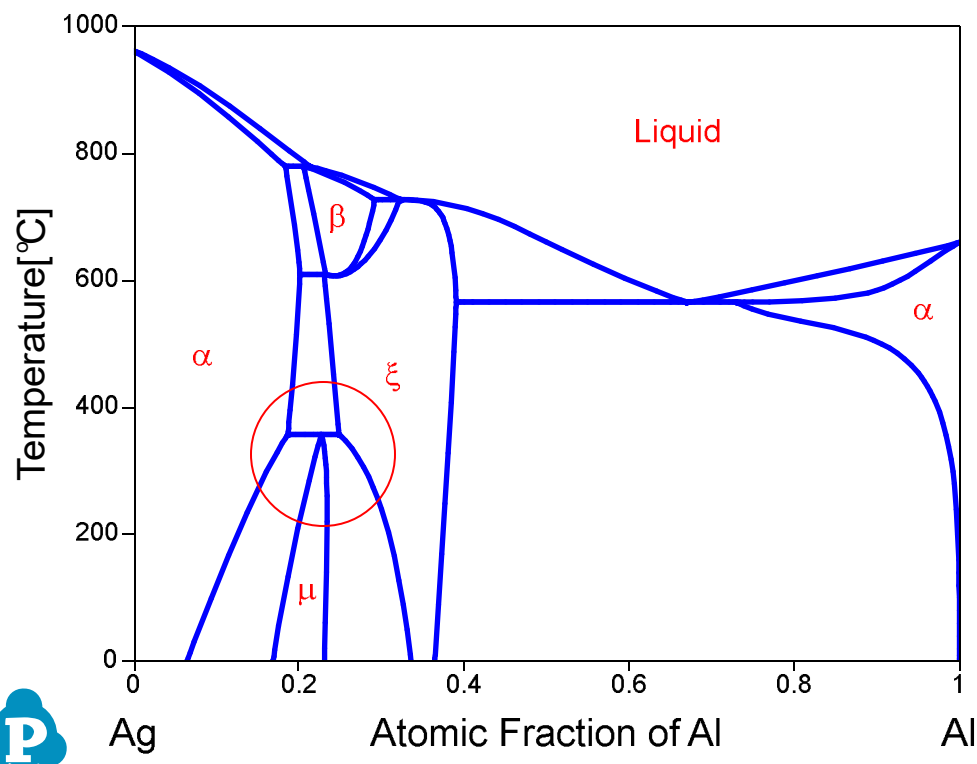


Database_Peritectic_Ni-Re.tdb

二元相图类型

- 匀晶系统 (Isomorphous)
- 共晶系统 (Eutectic)
- 共析系统 (Eutectoid)
- 包晶系统 (Peritectic)
- **包析系统 (Peritectoid)**
- 偏晶系统 (Monotectic)
- 合晶系统 (Syntectic)

包析合金体系



相图信息:

- 包析反应: $\alpha + \xi \leftrightarrow \mu$
温度: 358 °C
成分范围: 18.6-24.8 at.%Al
- 纯固相反应, 无液相参与

Database: Database_Peritectoid_Ag-Al.tdb



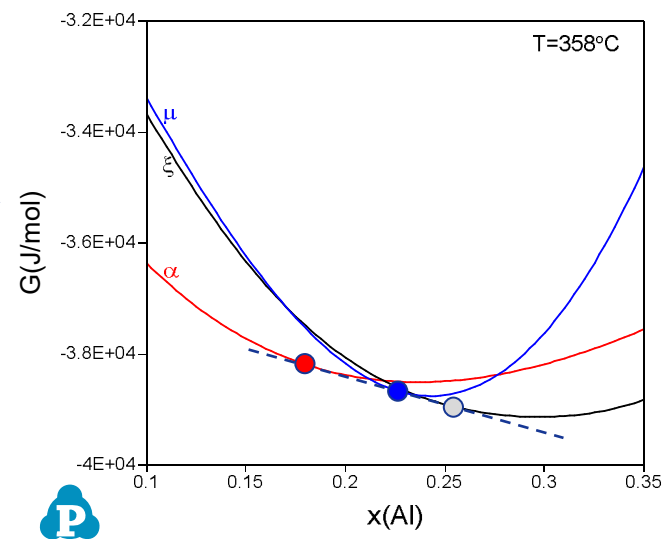
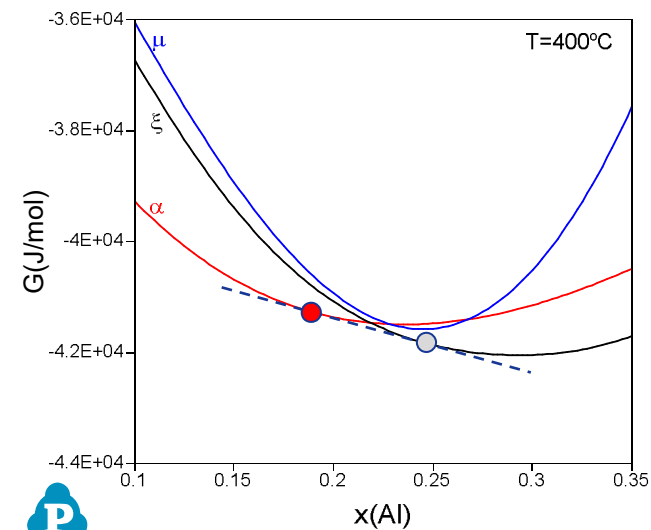
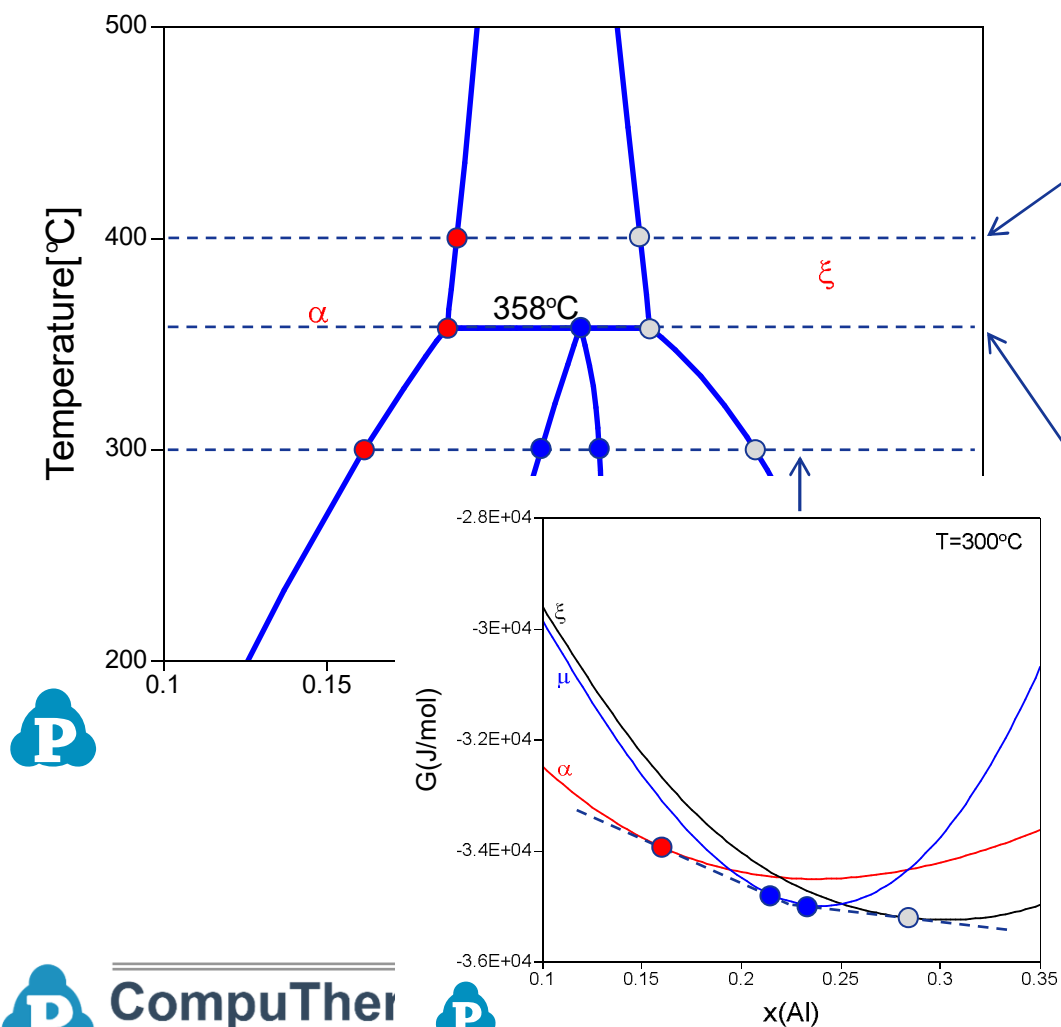
CompuTherm
FOR MATERIALS DESIGN

www.computherm.com

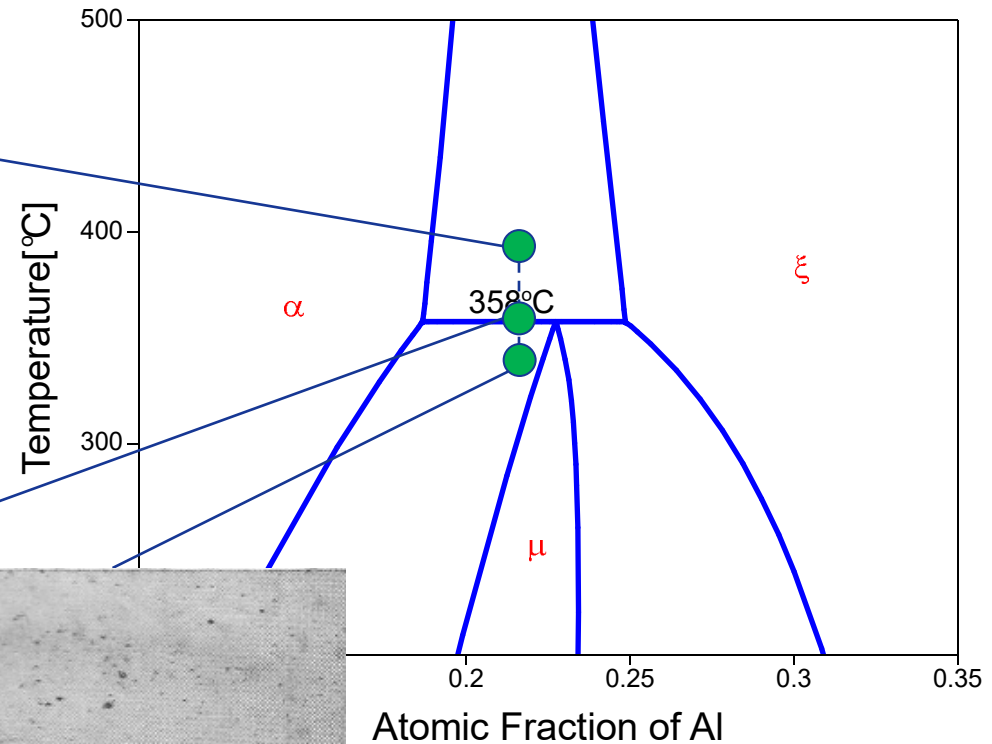
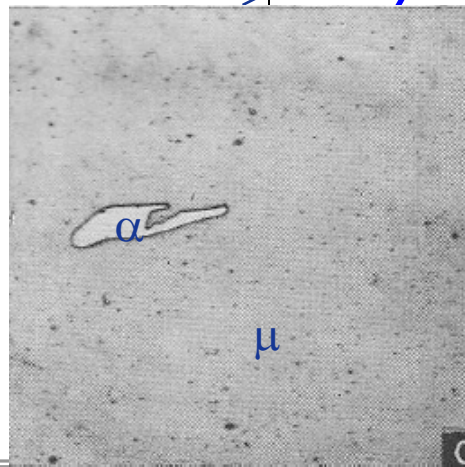
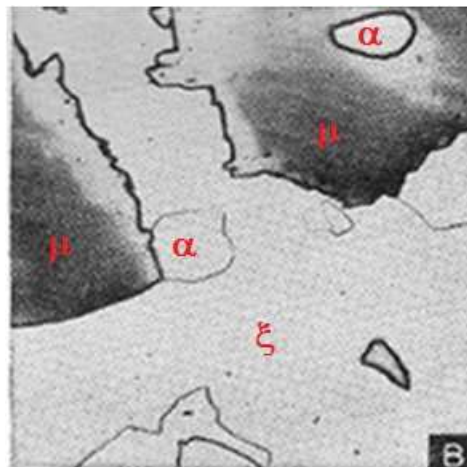
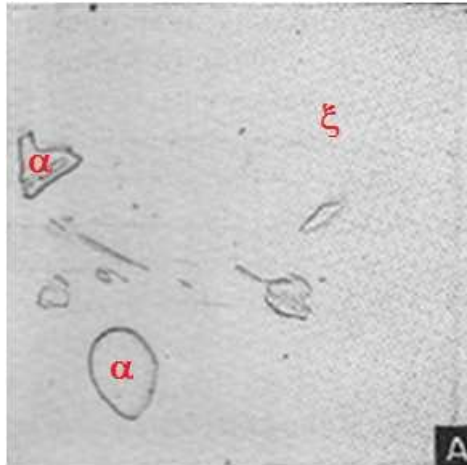
上海思响信息科技有限公司

41

包析反应



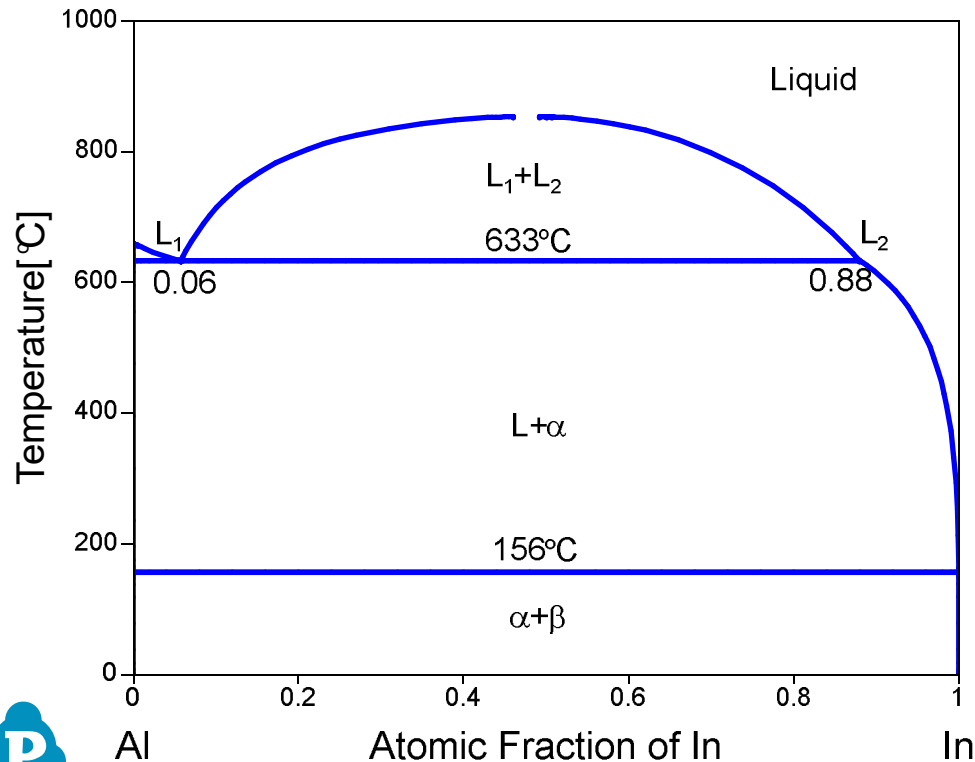
包析反应合金组织演变



二元相图类型

- 匀晶系统 (Isomorphous)
- 共晶系统 (Eutectic)
- 共析系统 (Eutectoid)
- 包晶系统 (Peritectic)
- 包析系统 (Peritectoid)
- 偏晶系统 (Monotectic)
- 合晶系统 (Syntectic)

偏晶合金体系

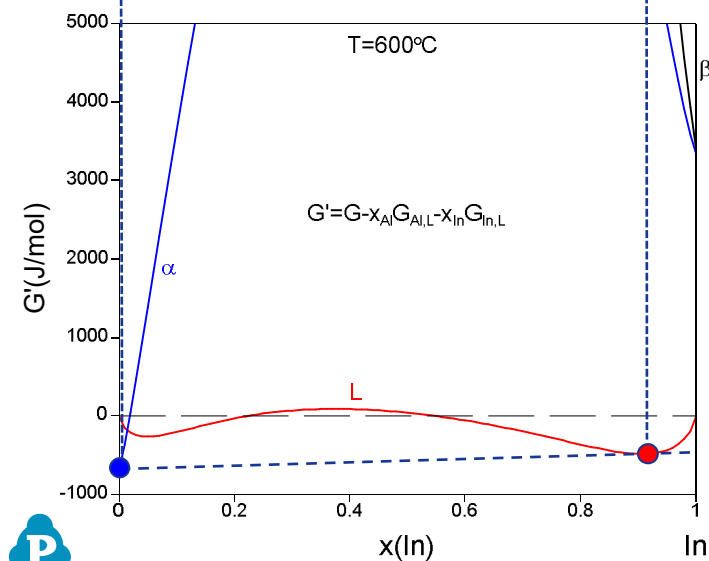
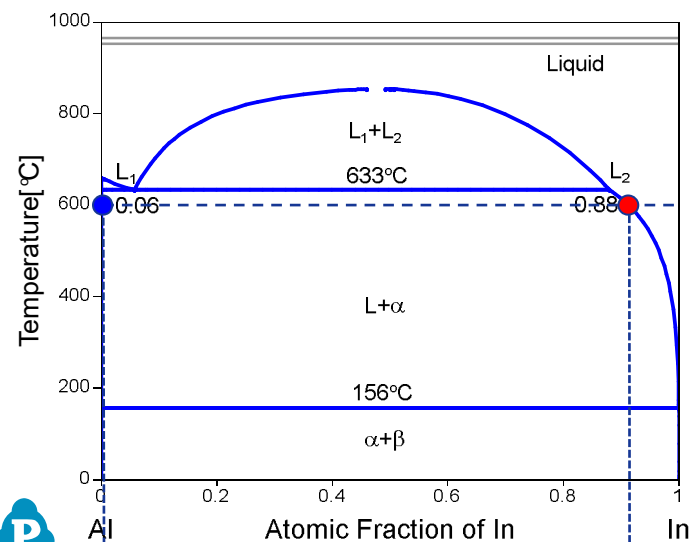
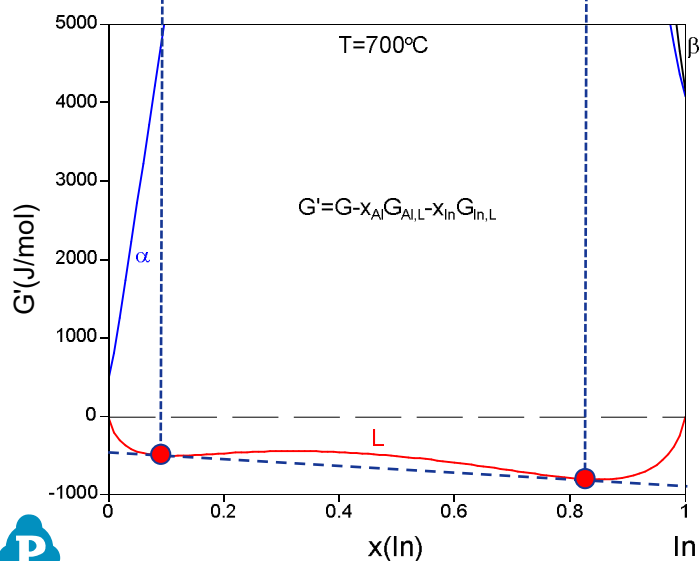
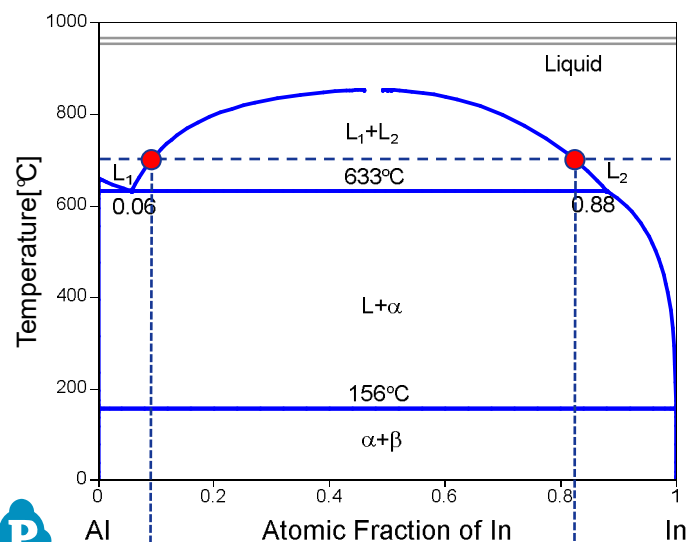


相图信息:

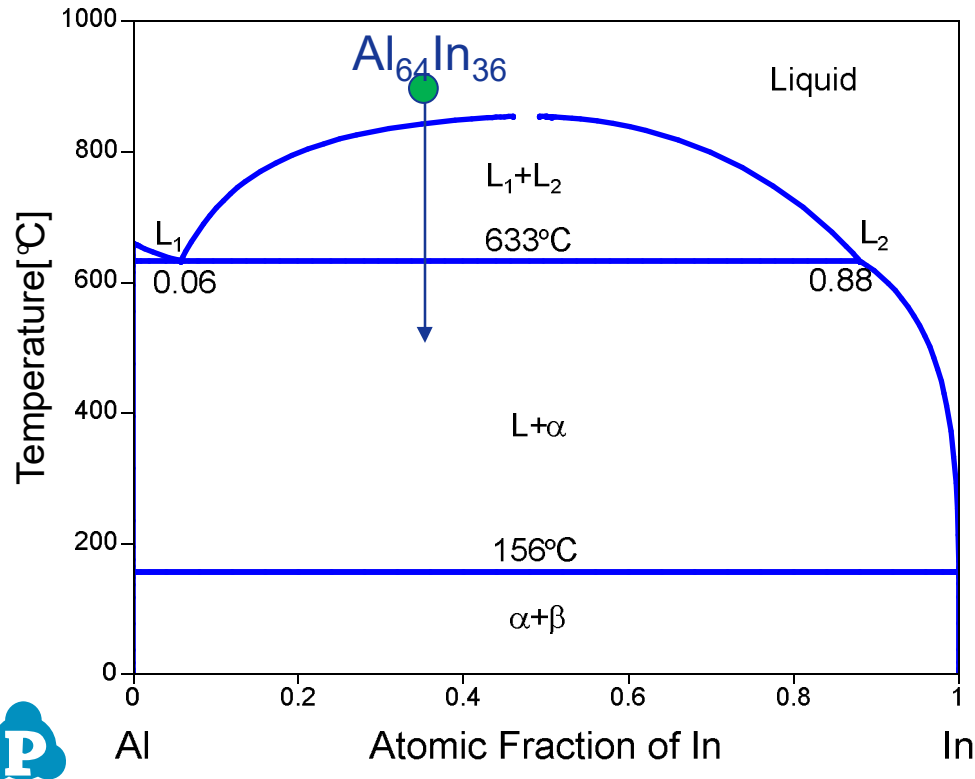
- 偏晶反应: $L_1 \leftrightarrow \alpha + L_2$
- 温度: 663 °C
成分: 6 at.%In
- $6 \text{ at}\% < x_{\text{In}} < 88 \text{ at}\%$;
 $T > 663 \text{ °C}$ 两个液相
- $T > 156 \text{ °C}$ 液相开始出现
 $L \leftrightarrow \alpha + \beta$ (共晶反应)

Database: Database_Monotectic_Al-In.tdb

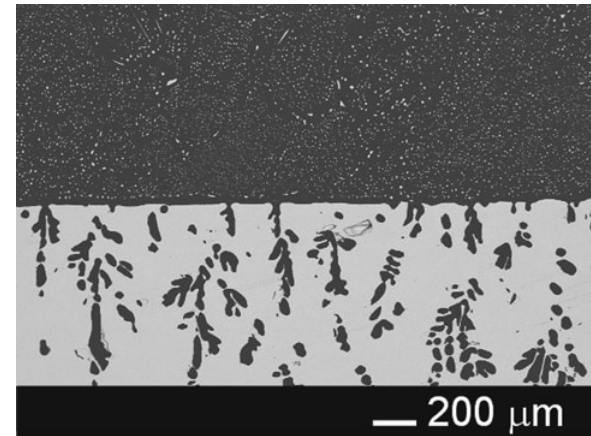
偏晶相图vs吉布斯能



偏晶合金显微组织



Al₆₄In₃₆ (at.%) 合金凝固组织:
冷却速率: 0.25 K/s
两个液相分离, 两层组织



Al-rich

In-rich

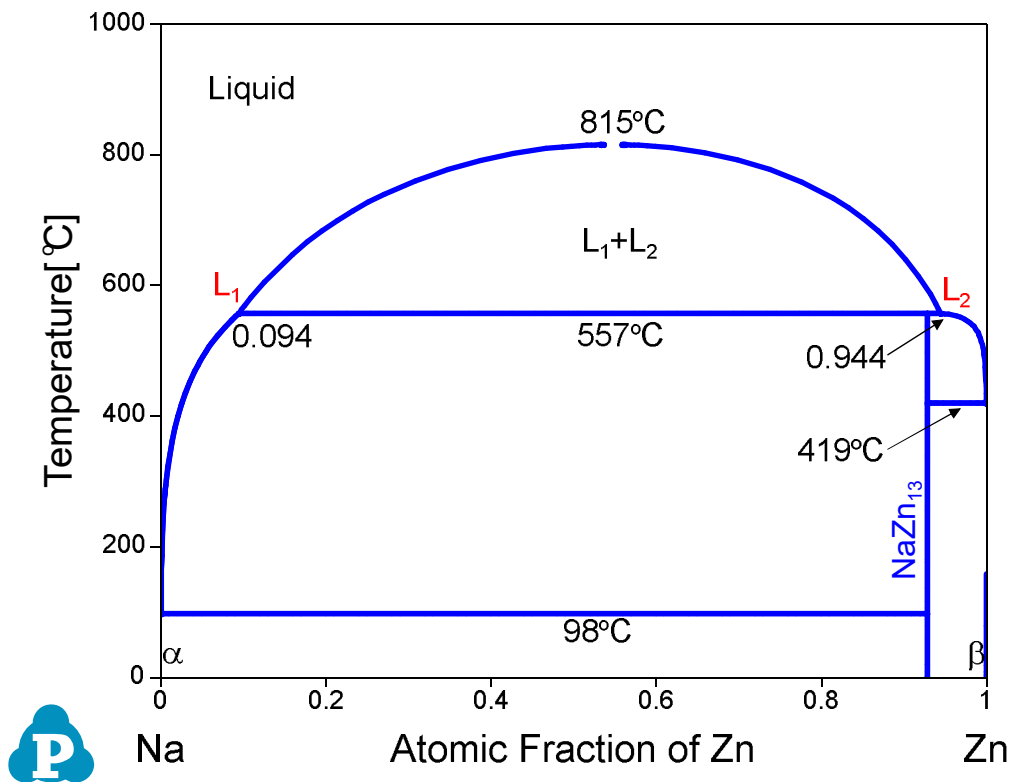


二元相图类型

- 匀晶系统 (Isomorphous)
- 共晶系统 (Eutectic)
- 共析系统 (Eutectoid)
- 包晶系统 (Peritectic)
- 包析系统 (Peritectoid)
- 偏晶系统 (Monotectic)
- 合晶系统 (Syntectic)



合晶合金体系



相图信息:

- 合晶反应: $L_1 + L_2 \leftrightarrow \text{NaZn}_{13}$
温度: 557 °C
- $9.4 \text{ at\%} < x_{\text{Zn}} < 94.4 \text{ at\%};$
 $T > 557 \text{ °C}$ 两个液相

Database: Database_Syntectic_Na-Zn.tdb

二元相图总结

| 反应类型 | 反应方程 | 反应示意图 | 体系 |
|---------------------|---|-------|---------------------------|
| 共晶反应 Eutectic | $L \leftrightarrow \alpha + \beta$ | | Fe-C, Cu-Ag, Pb-Sn, Al-Si |
| 共析反应 Eutectoid | $\alpha \leftrightarrow \beta + \gamma$ | | Fe-C, Cu-Zn |
| 包晶反应 Peritectic | $L + \alpha \leftrightarrow \beta$ | | Fe-C, Cu-Fe, Pb-In |
| 包析反应 Monotectic | $\alpha + \beta \leftrightarrow \gamma$ | | Al-Cu |
| 偏晶反应 Monotectic | $L_1 \leftrightarrow L_2 + \alpha$ | | Cu-Pb, Al-In |
| 偏析反应 Monotectoid | $\alpha_1 \leftrightarrow \alpha_2 + \beta$ | | Al-Zn |
| 合晶反应 Syntectic | $L_1 + L_2 \leftrightarrow \alpha$ | | Na-Zn |



二元相图计算练习

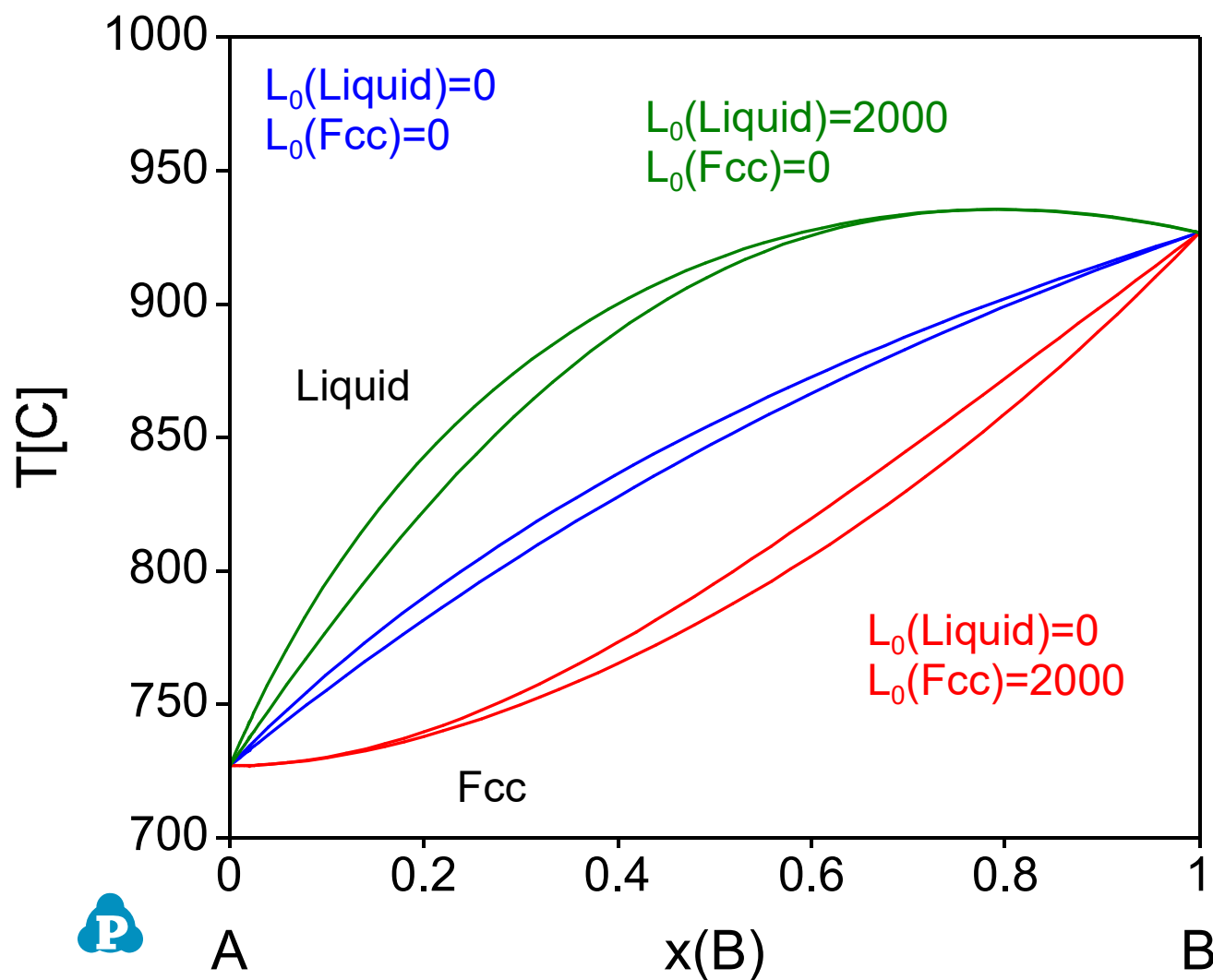
利用规则溶液模型(Regular solution model, L_0)
来计算一些二元相图

- A, B固相时均为Fcc (α) 相.
- 液相和固相都用规则溶液模型, 即只有一个交互作用参数 L_0 .

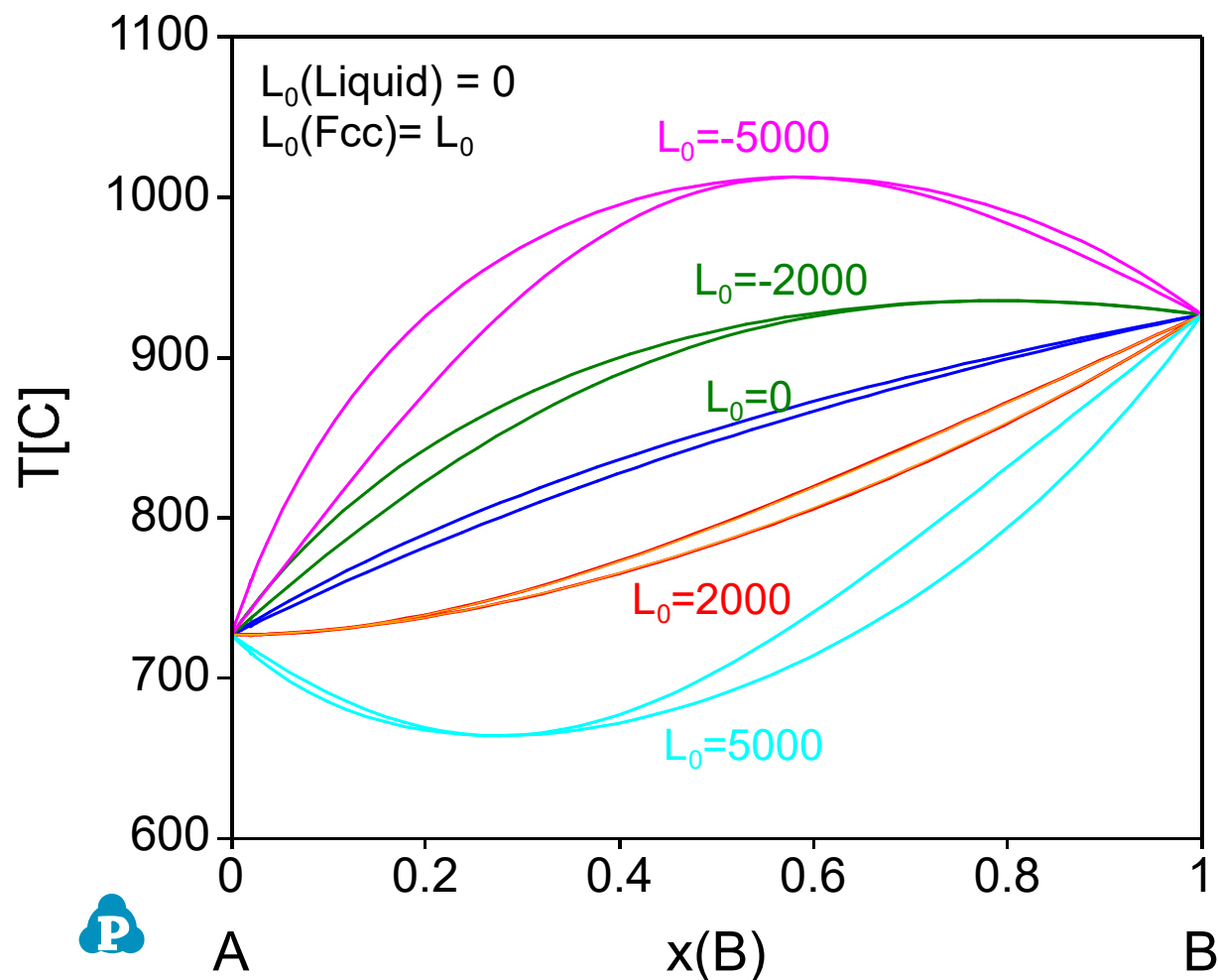
$$G^L = x_A^L G_A^{0,L} + x_B^L G_B^{0,L} + RT(x_A^L \ln x_A^L + x_B^L \ln x_B^L) + x_A^L x_B^L L_0^L$$

$$G^\alpha = x_A^\alpha G_A^{0,\alpha} + x_B^\alpha G_B^{0,\alpha} + RT(x_A^\alpha \ln x_A^\alpha + x_B^\alpha \ln x_B^\alpha) + x_A^\alpha x_B^\alpha L_0^\alpha$$

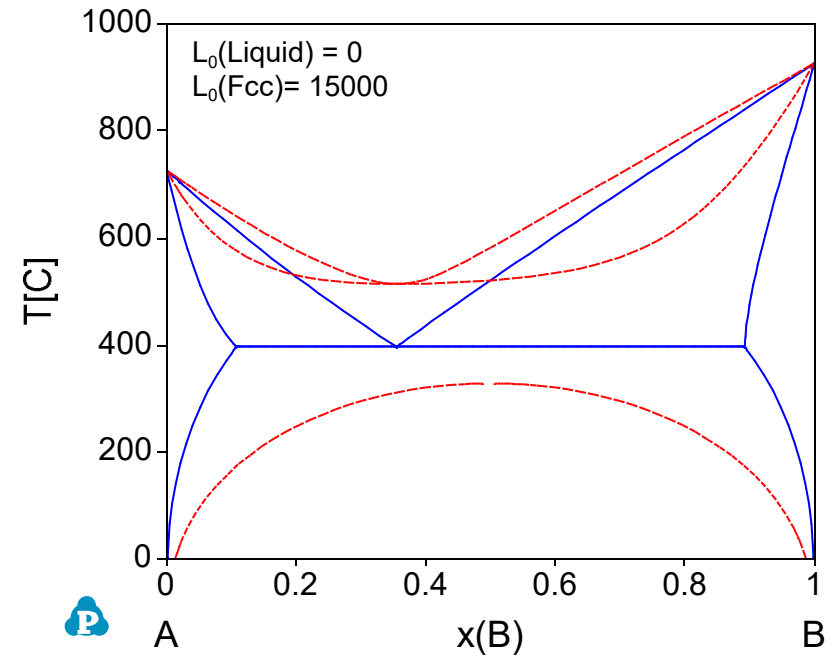
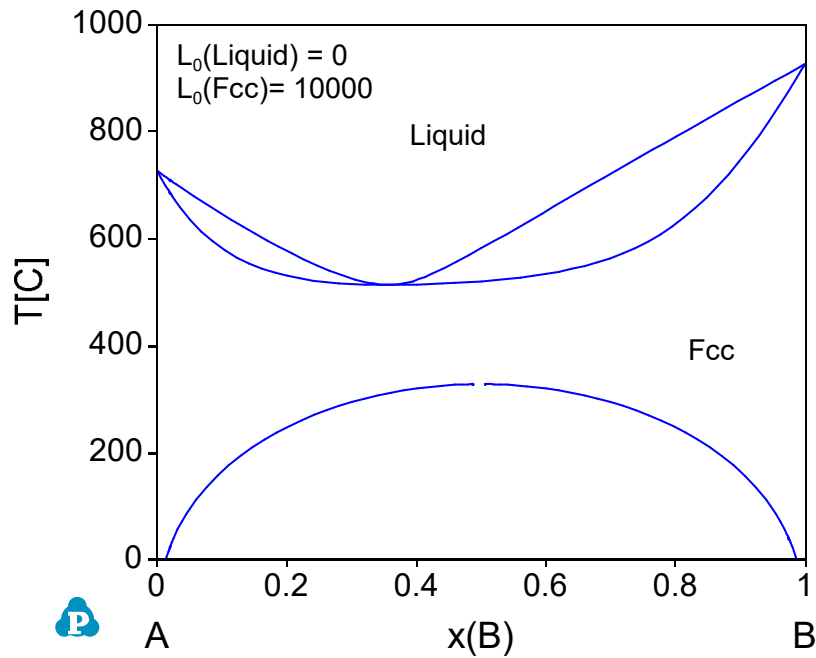
二元相图计算练习



二元相图计算练习



二元相图计算练习



二元相图计算练习

