

热力学参数优化评估的标准规程

**The standard regulations for the assessment of
thermodynamic parameters**

(讨论稿)

2011年10月11日

前 言

本规程主要针对 Thermo-Calc 热力学计算软件的使用群体。

本规程阐述了对相图及热力学数据的搜集、常用热力学模型的选取、热力学参数的优化和数据库的建立。

本规程的起草单位：北京科技大学 材料科学与工程学院 材料相平衡与新材料设计梯队。

本规程的主要起草人：王金三博士，李长荣教授。

热力学参数优化评估的标准规程

1 范围

本规程中数据库文件的格式是以 Thermo-Calc 热力学计算软件中的数据库标准格式为准。

本规程采用了 CALPHAD (CALculation of PHase Diagram) 技术。

2 术语和定义

2.1

相图计算技术 Calculation of phase diagram, 简称为 CALPHAD
在热力学理论和热力学数据库支持下, 进行相图计算的技术。

2.2

热力学计算软件 Thermo-Calc software, 简称 TC
一款以 CALPHAD 技术为核心, 能够实现热力学优化计算的软件。

2.3

热力学数据库文件 Thermo-Calc Database, 简称为 TDB
以 Thermo-Calc 软件规定格式书写的数据库文件。

2.4

欧洲热力学数据科学组织 The Scientific Group Thermodata Europe, 简称 SGTE
在欧洲成立的一个专门发展无机和冶金体系热力学数据库的科学组织。

3 概述

相图的热力学参数的优化过程是利用目标体系已有的相图和热化学实验信息, 建立描述该体系中各相吉布斯自由能与温度、压力、成分等变量之间关系的热力学模型、确定模型参数的过程。目前, 热力学参数的优化一般借助专业的热力学计算软件来完成, 本文是以国际上较为流行的 Thermo-Calc 软件为标准。

热力学参数的优化一般包括四个步骤：

①目标体系相图和热化学实验数据的收集、整理和评价。这个过程不仅仅是一个文献的收集整理过程，关键是要对不同来源的实验数据的误差进行判断。

②描述各相吉布斯自由能的热力学模型的选择。主要是根据目标体系的相图、热化学、晶体结构信息等，选取合适的热力学模型。在多元体系的优化过程中，如果相关的子二元系、三元系数据来自不同的作者，则需对比不同来源热力学数据和模型的一致性。

③优化精度的控制。对优化精度的选取要综合考虑所选取实验存在的误差以及模型近似所带来的误差，尽量争取得到最合理的结果。

④热力学数据库的构建。这一步必须按照 Thermo-Calc 软件的标准格式建立 TDB 文件（Thermo-Calc 软件的数据库文件）。

4 规程一：目标体系相图和热化学实验数据的收集、整理和评价。

实验数据的收集与评估，评估的目的主要根据作者所采用的实验方法判断实验数据的准确性，在相互矛盾的实验数据中选取合理的数据信息。

与相图热力学相关的实验数据主要包括：相图数据、热化学数据及晶体学数据。相图数据主要包括液相线、固相线、固溶度范围、中间化合物的成分和温度范围、固态相变温度、不变反应温度等。热化学数据主要包括活度、蒸汽压、混合热、热容、生成焓、形成熵，吉布斯自由能，偏摩尔自由能等。晶体学数据主要包括晶格类型，原子占位情况，晶格常数等。

这里需要特别注意的是不同来源实验数据之间的对比和评估。只有当误差随机分布以及误差值相对比较小时，均方差才能较好地反映优化结果的好坏。对于相互矛盾的实验数据，必须仔细地分析，在后面的优化过程中应该剔除那些明显错误的实验数据。

5 规程二：描述各相吉布斯自由能的热力学模型的选择。

模型的选择主要是根据目标体系的相图、热化学和晶体结构等信息，选取目

标体系中平衡共存的各个相的热力学模型，并设定需要优化得到的模型参数。自由能模型的选用主要考虑相的结构，模型选择是否合理，可以通过外推计算多元系来验证。

热力学模型参数的优化：一般地，由于目标体系中所包含的模型参数的数目较多，优化过程通常分步进行。利用实测的相图与热化学数据优化出吉布斯自由能表达式中的待定参数，再采用相应的算法和计算机程序按相平衡条件计算相图。

下面列出一些常用的热力学模型。

5.1 纯物质的自由能模型

纯物质的自由能只与温度和压力有关，而与成分无关。晶格稳定性参数就是纯物质两种可能组态的自由能差。

通常，恒压条件下，根据热力学函数之间的关系式，吉布斯自由能可表示为：

$$G = a + bT + cT \ln T + dT^2 + eT^3 + fT^{-1}$$

5.2 置换溶剂模型

置换型溶剂的自由能一般通过对理想溶液进行修正来实现，假设体系中有 A 和 B 两种组元，其吉布斯自由能表达式可以写成：

$$G_m^\alpha = X_A {}^0G_A^\alpha + X_B {}^0G_B^\alpha + RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) + {}^E G_m^\alpha$$

其中， $X_A {}^0G_A^\alpha + X_B {}^0G_B^\alpha$ 为 X_A 摩尔 α 态的 A 与 X_B 摩尔 α 态的 B 的机械混合的吉布斯自由能， $RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$ 为理想混合熵引起的吉布斯自由能增量，两者之和为理想溶液的吉布斯自由能。 ${}^E G_m^\alpha$ 为超额（过剩）吉布斯自由能，表示溶液偏离理想溶液的程度。对于置换溶剂，超额吉布斯自由能与成分的关系一般可以用多项式来表示，如：Redlich-Kister 多项式：

$${}^E G_m^\alpha = X_A X_B \sum_j I_j (X_A - X_B)^j$$

其中， I_j 称为相互作用参数。

5.3 亚点阵模型

所有晶态相都定义了原子的点阵位置。不同的点阵位置具有不同的点阵环境、配位数和最近邻原子间距。亚点阵模型是引入亚点阵的概念，用点阵中的位置分数作为变量来描述热力学函数。

假定各组元的原子占据不同的亚点阵（两个或多个）。化学计量比相中各组元的原子单独占据一个亚点阵。对有一定成分范围的相，则认为不同的组元在亚点阵中可以随机混合。该模型的吉布斯自由能表达式为：

$$G_m = \sum_l \prod_i y_i^S {}^0G_l + RT \sum_S a_S \sum_i y_i^S \ln(y_i^S) + {}^E G_m$$

其中，下标 l 表示组元在亚点阵中可能的分布情况（各组元单独占据一个亚点阵）， y_i^S 表示组元 i 在亚点阵 S 中的分数， 0G_l 为 l 所确定的化合物（真实的或虚拟的）的吉布斯自由能， a_S 为亚点阵 S 的位置分数， ${}^E G_m$ 为超额自由能。

5.4 化学计量比化合物的热力学模型

恒压条件下，化学计量比相的吉布斯自由能仅为温度的函数，一般用多项式来表示：

$${}^0G = a + bT + cT \ln T + dT^2 + eT^{-1}$$

该式中各项系数是通过拟合热容来确定的。但在大多数的情况下，许多复杂的化合物常常缺乏可靠的热容数据，吉布斯自由能通常依据 Neumann-Kopp 规则给出：

$${}^0G = \sum_i X_i {}^0G_i + A + BT$$

式中， A 、 B 为待定系数，它们的物理意义是该化合物的形成焓和形成熵。

6 规程三：优化精度的控制。

计算结果和实验结果的对比：利用优化得到的热力学模型参数，计算得到相关的相图和热力学数据，并与实验结果进行对比，是检验优化结果好坏的重要环节。将计算结果与实验数据比较和分析，如果两者相差较大，则调整待定参数或重新选择热力学模型，再进行一次优化计算，直至计算结果与大部分相图数据和

热化学数据在实验误差范围内吻合。在确定计算结果与实验数据符合一致后，将其对应的给定参数贮存在数据库中，完成优化工作。

优化精度的控制对于检验优化结果至关重要，目前活跃在热力学计算前沿的各个研究团队对于精度的要求各不相同。该标准规程以本课题组所遵循的基本标准进行如下描述：

6.1 不变反应

一般而言，不变反应是相图实验中测量较准的部分，也是优化时的重要依据。建议对不变反应给予较高的拟合度，一般要求不变反应温度的计算值与实验值相差 1-2 K 之间，反应类型和反应成分应与实验结果相一致。

6.2 相边界（液相线与固相线）

相边界数据也是在优化过程中需要符合的重要依据。在实际优化中，务求计算结果与实验数据尽量契合，但其重要程度不及不变反应，为了将不变反应拟合准确，可以考虑对其有一定的偏差。但是，计算得到的相图不能与相边界实验数据有过于明显的差别。

6.3 热化学数据

热化学数据包括活度、热容、形成焓、形成熵等。其中活度和热容测量较为精确，因此在优化中尽可能符合这两种实验数据。而形成焓和形成熵的测量有一定的偏差，一般在优化过程中允许有 10%左右的误差。

6.4 分析实验数据

以上三种说明都是在实验数据准确的前提下。在此之前，必须先要考虑实验数据准确性。可以根据实验时间和测量方法来判断，一般在近期进行的、采用了先进测量手段的实验可以优先考虑，而一些年代较远的、采用老旧方法得到的实验数据要谨慎使用。

7 规程四：热力学数据库的构建。

优化后，所有的相图与热力学数据通过热力学模型联结为一个自洽的整体。最后以模型参数方式贮存起来形成相图热力学数据库，即把优化结果写成 Thermo-Calc 标准数据库文件（TDB 文件）。

TDB 文件包含从 SGTE 调用的各个元素的基本热力学参数，以及优化得到的热力学模型参数。以 Ce-La-O 体系为例，典型的格式如下：

7.1 Element

定义体系组成的元素，列于 TDB 文件首部。

```
ELEMENT CE FCC_A1 140.12 0 1.6600E+01 !
ELEMENT LA BCC_A2 1.3891E+02 0 1.3600E+01 !
ELEMENT O 1/2_MOLE_O2(G) 15.999 0 2.4502E+01 !
```

7.2 Species

添加的特殊组份，列于 Element 之后。

```
SPECIES O2 O2 !
SPECIES CE+3 CE1/+3 !
SPECIES CEO2 CE1O2 !
SPECIES LA2O3 LA2O3 !
```

7.3 Function:

定义纯组元的吉布斯自由能或基本的函数关系，纯组元的吉布斯自由能一般由 SGTE 数据库直接给出。列于 Element 和 Species 之后。

```
FUNCTION GHSERCE 298. -7160.519+84.23022*T-22.3664*T*LN(T)
-0.0067103*T**2-3.20773E-07*T**3-18117*T**(-1); 1000. Y
-79678.506+659.4604*T-101.32248*T*LN(T)+.026046487*T**2
-1.930297E-06*T**3+11531707*T**(-1); 2000. Y
-14198.639+190.370192*T-37.6978*T*LN(T); 4000. N !
```


7.4 Phase:

定义相图中的各相，一般由研究人员优化给出其中的数值。列于 Element、Species 和 Function 之后。

```
PHASE LIQUID:L % 1 1.0 !
```

```
CONSTITUENT LIQUID:L : CE,LA : !
```

```
PARAMETER G(LIQUID,CE;0) 298.14 +GLIQCE#; 4000 N !
```

```
PARAMETER G(LIQUID,LA;0) 298.14 +GLALIQ; 4000 N !
```

```
PARAMETER L(LIQUID,CE,LA;0) 298.14 1000+20*T; 6000 N !
```

```
PARAMETER L(LIQUID,CE,LA;1) 298.15 3000+15*T; 6000 N !
```