



基于 CALPHAD 方法的摩尔体积建模

何燕霖^①, 鲁晓刚^{①*}, 朱娜琼^①, SUNDMAN Bo^②

① 上海大学材料科学与工程学院, 上海 200072;

② CEA Saclay, INSTN, Gif sur Yvette F-91191, France

* 联系人, E-mail: xglu@shu.edu.cn

2013-06-16 收稿, 2013-07-18 接受, 2013-11-04 网络版发表

国家自然科学基金(51271106, 50934011)资助

摘要 摩尔体积、密度、热膨胀系数、弹性常数、热导率等是材料的基本物理性质. 针对这些物理性质建立的数据库是材料设计基础数据库的重要组成部分. 热力学数据库为动力学模拟提供相变驱动力和相平衡数据, 同样地, 物理性质数据库也可为动力学和组织模拟提供必要的物理参数, 如体积、点阵常数、点阵错配度、弹性能和界面能等数据. 使用基于相图计算(CALPHAD)方法建立的物理性质数据库结合热力学数据库, 可以在计算多元多相材料体系的相平衡、组成相的相分数和相成分以及热力学性质的同时, 获得体系中各组成相和体系总体的物理性质. 本文详细讨论了从纯物质到多元多相材料体系、从低温到熔点以上、从常压至高压范围描述摩尔体积的各类体积模型的建立方法.

关键词

CALPHAD

物理性质

摩尔体积

Debye-Grüneisen

模型

数据库

相图计算方法(CALculation of PHase Diagram, CALPHAD)通过建立热力学模型描述材料体系中各组成相的热力学性质, 根据实验数据、第一性原理计算、统计学方法及经验半经验公式的估算数据, 优化拟合模型参数, 广泛用于建立多元多相材料的热力学数据库. 基于同样的思路和方法, 通过建立合理的物理模型和优化拟合模型参数, 也可以运用 CALPHAD 方法来建立热力学性质之外的动力学和物理性质数据库. 体积建模是 CALPHAD 领域近年来受关注较多的研究方向之一.

体积(或密度)是化学成分、温度和压力的函数, 表征体积随温度变化的物理量是热膨胀系数. 热膨胀系数并不是常数, 尤其是在室温以下, 随温度降低非线性地趋向于零. 体积随压力的变化则涉及到体弹模量或压缩系数, 通常引入状态方程(EOS)来描述体积、压力和温度之间的关系. 研究表明, 摩尔体积与化学成分之间不是简单的线性关系, 在很多情况下 Vegard 定律并不成立. 即使对于同一化学成分,

不同有序度或不同晶体结构的合金也具有不同的体积. CALPHAD 方法为处理这种复杂的多元多相体系的数据库建立了从纯组元、二元、三元直到多元的模型体系, 合理地解决了化学成分、温度、压力等外界条件与材料性质的相关性问题. 同一个建模体系使热力学和体积数据库很自然地集成为一个整体. 这样, 在根据热力学数据库计算多元多相体系的相平衡, 得到各组成相的相分数、有别于体系总成分的相成分、亚点阵的点阵分数以及热力学性质的同时, 可以进一步计算各组成相的摩尔体积, 将其以各相相分数为加权系数进行线性加权平均, 最终得到体系总的热力学和体积数据. 根据亚点阵模型中各个亚点阵的点阵分数可以计算体系的有序度(短程有序的问题还不能完美解决), 随之也能得到不同有序度的合金的体积数据.

建立基于 CALPHAD 方法的体积数据库, 首先需要建立合理描述体积和热膨胀系数等的物理模型, 即本文所讨论的体积模型. 包括热力学模型和体积

引用格式: 何燕霖, 鲁晓刚, 朱娜琼, 等. 基于 CALPHAD 方法的摩尔体积建模. 科学通报, 2013, 58: 3642-3646

He Y L, Lu X G, Zhu N Q, et al. CALPHAD modeling of molar volume (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2013, 58: 3642-3646

模型在内的 CALPHAD 模型通常将研究对象的常压部分和压力贡献分别描述。由于大多数的实验和应用是在常压下进行的,故忽略压力对 Gibbs 自由能的影响,可以在不考虑稀缺的压力数据的情况下建立实用的热力学数据库。同样,对体积等物理性质的描述也分为常压和高压部分。常压下的体积模型只需考虑温度和成分的影响,而高压部分则必须将体积模型与揭示体积、温度和压力之间关系的状态方程联系起来。根据状态方程,建立 Gibbs 自由能以温度和压力为变量的函数,并且推广到多元体系。这就是在 CALPHAD 方法的框架内建立的适用于高压条件下的体积模型或称压力模型^[1-4]。它既可以研究压力对热力学性质的影响,又可以根据 Gibbs 自由能对压力的各级偏导求算体积、体弹模量等。

由于绝大多数 CALPHAD 优化集中于热力学性质,即使是常压下的体积大多也无法从现有数据库中获取。但是研究者也一直在关注体积的建模和建库问题^[5]。最近, Lu 等人^[6]系统地优化了常压下金属体系中主要合金元素的体积和热膨胀数据,结合多元体积数据建立了铁合金及钢铁材料的体积数据库(www.thermocalc.se)。对于其他合金体系的体积数据优化,在文献[7]中也有报道。

体积数据库的优化需要收集大量从二元、三元到多组元体系的数据。这些数据既有直接测量的点阵常数、热膨胀和密度等数据,也有第一性原理等理论计算数据,以及由稳定相区向亚稳或非稳定相区外推、由实验可测相区向难测区域外推、由高元体系向低元体系外推的数据。对这些数据进行 CALPHAD 优化拟合,得到体积模型的参数,可以建立适用于宽广成分、温度和压力范围的体积数据库。

本文将介绍从纯物质到多元多相材料体系、从低温到熔点以上、从常压至高压范围描述体积的各类体积模型。

1 常压下纯物质的体积模型

由于体积是广延性质,故常将其归一为一摩尔原子或分子的体积,即摩尔体积。对于非磁性材料,常压下的摩尔体积 V_m 表达如下:

$$V_m^{\text{nonmagn}}(T) = V_0 \exp\left(\int_{T_0}^T 3\alpha dT\right), \quad (1)$$

其中, V_0 为在参考温度 T_0 下的摩尔体积, α 表示相在

非磁性状态的线膨胀系数(coefficient of linear thermal expansion, CLE)。对于非立方的晶体结构, α 代表多晶体材料的平均线膨胀系数, 3α 代表体膨胀系数,可以用简单的多项式函数表达:

$$3\alpha = a + bT + cT^2 + dT^{-2}, \quad (2)$$

式中的系数 a, b, c 和 d 可通过拟合实验数据获得。在多数情况下,该数学方程式适用的低温极限可略低于室温,但不能外推至绝对零度。

对于磁性材料,磁性的贡献可以附加项添加,总体积表达为

$$V_m(T) = V_m^{\text{nonmagn}}(T) + \Delta V_m^{\text{magn}}(T), \quad (3)$$

其中 ΔV_m^{magn} 是磁性对摩尔体积的贡献。

$$\Delta V_m^{\text{magn}}(T) = \Delta H_m^{\text{magn}} \frac{d \ln(T_c)}{dP}, \quad (4)$$

模型中 ΔH_m^{magn} 为磁性对生成焓的贡献。该模型由 Inden^[8]提出,之后由 Hillert 和 Jarl^[9]进行了简化。在 Hillert-Jarl 模型中, Gibbs 自由能是居里温度 T_c 和磁矩 β 的函数,可计算得到 ΔH_m^{magn} 。

Guillemet^[10]研究了压力对 T_c 的影响,其表达式为

$$T_c(P) = T_c(P=0) + \omega P, \quad (5)$$

其中 $T_c(P=0)$ 为常压下的居里温度, ω 为常数,对面心立方(fcc)Co, $\omega = 1.9 \times 10^{-8}$, 计算和实验结果比较参见图 1。

根据以上模型, Lu 等人^[6]优化评估了常压下部分以体心立方(bcc), fcc, 密排六方(hcp)为稳定结构的纯元素的摩尔体积和热膨胀系数,优化计算结果如图 2 所示。

2 常压下溶体相体积模型

在二元体系中,摩尔体积的表达式如下:

$$\begin{aligned} V_m &= (1-x)V_A^\beta + xV_B^\beta + V_m^E \\ &= (1-x)V_A^\beta + xV_B^\beta + x(1-x)L, \end{aligned} \quad (6)$$

其中 V_A^β 和 V_B^β 分别为纯组元 A 和 B 以 β 相存在时的摩尔体积, x 为纯组元 B 的摩尔分数, V_m^E 为超额摩尔体积。类似于热力学性质的交互作用参数, L 可视为溶体相体积的交互作用参数,一般采用 Redlich-Kister 多项式表达,是温度的函数。

式(6)中纯组元的体积 V_A^β 和 V_B^β 在 β 相为亚稳或非稳定时是难以或无法实验测定的。传统的办法是根据二元实验数据的线性外推对其进行估算,例如

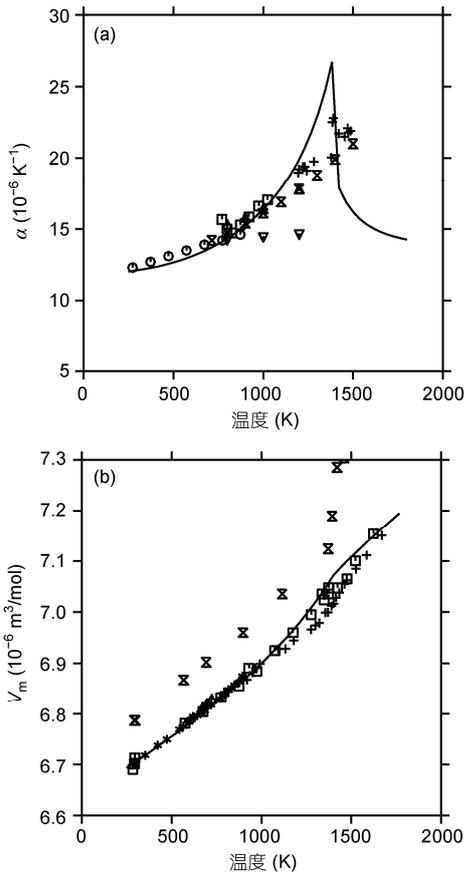


图1 fcc Co 的(a)线膨胀系数和(b)摩尔体积^[6] 优化计算和实验数据, 图中符号为实验值

从 Au-Zr 和 Pd-Zr 的 fcc 固溶体实验数据^[11-14]外推 fcc Zr 的点阵常数, 如图 3 所示. 这种线性外推方法的前提是假设 Vegard 定律成立, 但是研究显示并非如此. Hallstedt^[7]研究了与元素 Al, Li, Mg 和 Si 相关的二元体系的摩尔体积, 发现大多数体系的体积和成分并

非线性关系. Hallstedt 结合第一性原理计算亚稳结构的点阵常数, 对这些体系的体积进行优化评估, 获得了一系列合理的二元系摩尔体积数据. 采用第一性原理确定点阵常数, 可以弥补实验数据的不足, 减少 CALPHAD 方法优化评估的不确定性, 更为合理地确定式(6)中的模型参数 L .

从二元向多元的扩展, 可以添加三元交互作用参数. 但是由于实验数据的不足, 而且其对体积的影响很小, 所以更高元的交互作用参数一般不予考虑.

3 压力模型

通常以采用温度、压力和成分作为基本变量的 Gibbs 自由能来表达 CALPHAD 方法的模型. 压力对 Gibbs 自由能的贡献作为附加项单独考虑, 即:

$$G(T, P, n_i) = G(T, P_0, n_i) + G(T, P > P_0, n_i), \quad (7)$$

式中, P_0 代表大气压, n_i 代表组元 i 的成分. 目前大多数 CALPHAD 数据只是常压数据, 在没有压力数据的情况下, 忽略第二项就可以独立计算常压下的热力学性质. 而式中第二项是根据状态方程建立的 Gibbs 自由能函数, 即在 CALPHAD 方法框架内构建的压力模型.

状态方程的种类很多, 其中较常用的 Murnaghan 状态方程, 假设等温体弹模量 B 是压力的线性函数^[15]:

$$B = B(T, P_0) + nP, \quad (8)$$

式中 $B(T, P_0)$ 是常压下的体弹模量, n 是常数. 根据 Murnaghan 状态方程构建的压力模型已成功地应用于纯元素的热力学性质描述^[16-19].

但是体弹模量与压力的线性关系在高压时往往

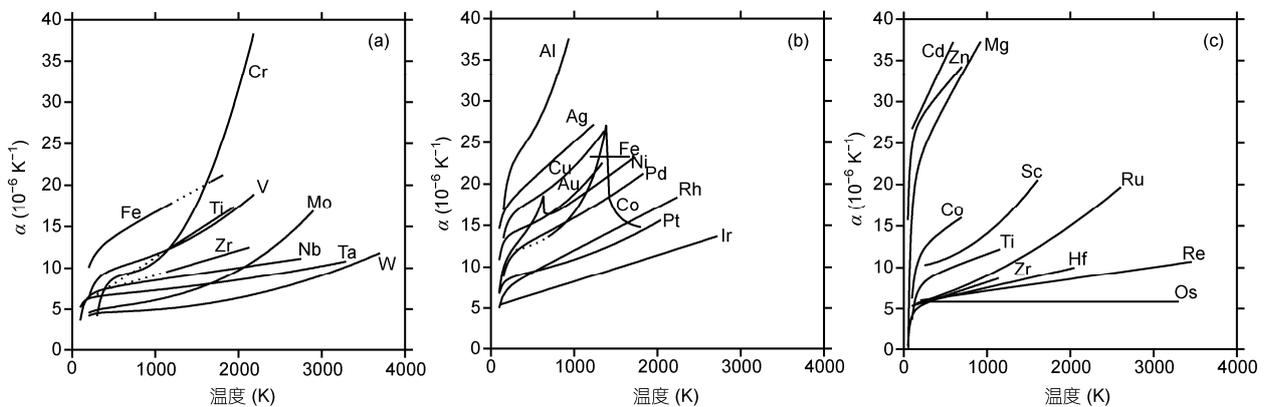


图2 优化计算得到的各纯元素在常压下的线膨胀系数^[6] (a) bcc; (b) fcc; (c) hcp

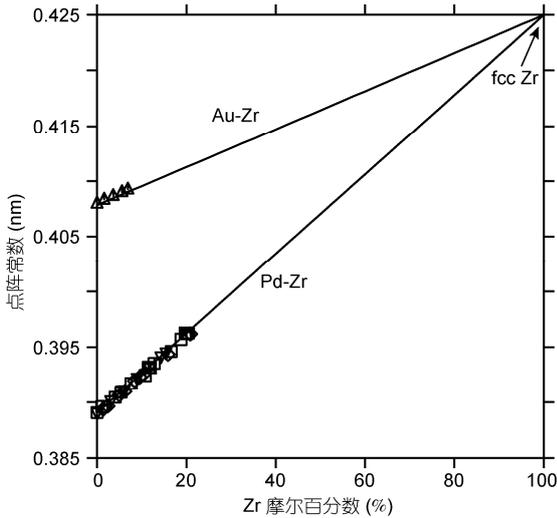


图3 由 fcc Au-Zr 和 Pd-Zr 二元固溶体的实测体积数据线性外推得到 fcc Zr 的点阵常数^[11-14]
图中符号为实验值

会产生较大的偏差, Grover 等人^[20]提出的体积与体弹模量的经验公式如下:

$$V_m(T, P) = a + b \ln(B / P_{\text{ref}}), \quad (9)$$

其中 a, b 分别为表征材料特性的参数, 是温度的函数, 但是与体积及压力无关. Jacobs 与 Oonk^[2,21]据此推导出压力模型, 并用于拟合在体积-压力-温度空间的实验数据, 其适用范围宽于 Murnaghan 方程.

Lu 等人^[3]采用式(10)和(11), 将 Grover 状态方程转化为 Gibbs 自由能表达式, 整合到热力学计算软件 Thermo-Calc(www.thermocalc.se)中, 并优化了纯 Fe 在 100 GPa 以下的温度-压力相图.

$$V_m(T, P) = c(T) Ei^{-1} \left[Ei \left(\frac{V_m(T, P_0)}{c(T)} \right) + (P - P_0) \kappa(T, P_0) \exp \left(- \frac{V_m(T, P_0)}{c(T)} \right) \right], \quad (10)$$

$$G(T, P) = \int V_m(T, P) dP, \quad (11)$$

$V_m(T, P_0)$ 是在 1 atm (1 atm = 1.01×10^5 Pa) 下的摩尔体积; $\kappa(T, P_0)$ 是 1 atm 下的等温压缩系数, 是等温体弹模量的倒数; $Ei(z) = \int_z^\infty \frac{e^{-x}}{x} dx$, Ei^{-1} 为该积分函数的倒数; $c(T)$ 是待优化参数.

以上模型都要求在根据高压数据优化拟合压力模型中的模型参数(如式(8)的 n 和式(10)中的 $c(T)$)之前, 单独优化常压下的摩尔体积和等温压缩系数.

4 Helmholtz 自由能模型

上述压力模型虽然可以拟合宽广温度和压力范围内的大多数实验数据, 但往往在超出一定温度和压力范围时出现负熵和负热容, 热力学性质随压力的变化出现极值等异常现象. 这种异常没有物理依据, 甚至违反物理定律(如负熵), 外推到高温高压时模型预测的可信度也将大大下降. 上文也提到, 由于常压和高压对 Gibbs 自由能的贡献分别描述, 常压和高压的实验数据需要分别优化拟合, 这也是上述模型存在的不尽合理之处.

在实验和应用过程中, 温度和压力是最方便的控制条件, 故 CALPHAD 方法采用 Gibbs 自由能来表达材料体系的能量状态. 但是在第一性原理计算等理论研究中, 往往用温度和体积作为条件, 因而理论研究中一般采用 Helmholtz 自由能. 与传统的 CALPHAD 建模方式不同, Helmholtz 自由能往往表达为各种物理现象或过程的贡献之和(参见式(12)). 对于非磁性材料体系, 总的 Helmholtz 自由能 F 主要由 3 部分构成: 0 K 下的总能量(即静态晶格能) E_{tot} , 晶格振动能 F_D 和电子热激发能 F_{el} :

$$\begin{aligned} F(T, V) &= E_{\text{tot}}(V) + F_D(T, V) + F_{\text{el}}(T, V) \\ &= E_{\text{tot}}(V) + E_D(T, V) - TS_D(T, V) \\ &\quad + E_{\text{el}}(T, V) - TS_{\text{el}}(T, V), \end{aligned} \quad (12)$$

其中 E_{el} , S_{el} 分别对应于电子热激发产生的能量和熵, E_D , S_D 分别为晶格振动能和振动熵. 晶格振动能可以采用 Debye 模型和准简谐近似来描述, 其中 Debye 温度根据参考温度下(一般选绝对零度或室温)的状态方程和 Grüneisen 模型确定^[22-24], 即:

$$\theta_D(V) = DV^{2/3} \left[\frac{\partial P(V)}{\partial V} - \frac{2(\lambda + 1) P(V)}{3V} \right]^{1/2}, \quad (13)$$

式中 D 是与材料相关的常数, λ 是 Grüneisen 参数, $P(V)$ 是在参考温度下压力和体积的关系(即状态方程). 这就是 Debye-Grüneisen 模型. 以上等式中所有贡献加起来的总和, 可以正确合理地描述简单金属如 Cu 的物理性质^[24]. 对于过渡族金属, 由于声子与声子之间的相互作用及磁性、空位等因素导致的非谐性的影响非常重要, 需要更合适的模型进行描述.

一旦自由能模型建立, 模型的参数确定, 与自由能的一级导数相关的熵、焓、体积和化学势, 以及与

二级导数相关的热容、热膨胀系数和弹性模量均可以计算出来, 无需单独优化每项性质, 从而保持了材料的各种性质间的内在相互约束关系.

Lu 等人^[22,23]采用 Debye-Grüneisen 模型, 对立方结构的金属元素、碳化物及氮化物的体积和热膨胀系数进行了研究. 并针对 fcc 结构的 Cu, 优化拟合了在常压及高压下, 从绝对零度到纯 Cu 熔点, 包括 Gibbs 自由能和热容等在内的热力学性质以及体积和弹性模量等在内的热物理性质的实验数据^[24]. 在极端高温、高压范围, 没有发现运用传统 CALPHAD 模型产生的有关熵和热容等的异常现象.

5 总结

CALPHAD 方法在热力学计算和热力学数据库的开发方面取得了巨大成就, 在热力学数据以外的物理性质如体积、热膨胀系数、体弹模量等的 CALPHAD 建模也受到越来越广泛的关注. 秉承以多元多相材料为对象、以工程应用为目标的传统, 在 CALPHAD 方法框架内建立的体积数据库已经取得了一些成果. 但目前针对体积的模型, 也存在一些问题. 本工作尝试突破传统的 CALPHAD 的建模体系, 采用 Helmholtz 自由能, 建立新的体积模型, 结合实验数据进行评估优化, 从而获得完善自洽的材料体积数据库.

致谢 感谢上海大学材料学院的郑伟森和刘微同学在本文成文期间给予的帮助.

参考文献

- Guillermet A F, Gustafson P, Hillert M. The representation of thermodynamic properties at high pressures. *J Phys Chem Solids*, 1985, 46: 1427–1429
- Jacobs M H G, Oonk H A J. A realistic equation of state for solids. The high-pressure and high-temperature thermodynamic properties of MgO. *Calphad-Comput Coupling Ph Diagrams Thermochem*, 2000, 24: 133–147
- Lu X G, Selleby M, Sundman B. Implementation of a new model for pressure dependence of condensed phases in Thermo-Calc. *Calphad-Comput Coupling Ph Diagrams Thermochem*, 2005, 29: 49–55
- Brosh E, Makov G, Shneck R Z. Application of CALPHAD to high pressures. *Calphad-Comput Coupling Ph Diagrams Thermochem*, 2007, 31: 173–185
- Hallstedt B, Dupin N, Hillert M, et al. Thermodynamic models for crystalline phases. Composition dependent models for volume, bulk modulus and thermal expansion. *Calphad-Comput Coupling Ph Diagrams Thermochem*, 2007, 31: 28–37
- Lu X G, Selleby M, Sundman B. Assessments of molar volume and thermal expansion for selected bcc, fcc and hcp metallic elements. *Calphad-Comput Coupling Ph Diagrams Thermochem*, 2005, 29: 68–89
- Hallstedt B. Molar volumes of Al, Li, Mg and Si. *Calphad-Comput Coupling Ph Diagrams Thermochem*, 2007, 31: 292–302
- Inden G. Computer calculation of the free energy contributions due to chemical and/or magnetic ordering. In: *Proceedings of Calphad V*. Düsseldorf: Max-Planck-Institute, 1976. 1–13
- Hillert M, Jarl M. A model for alloying in ferromagnetic metals. *Calphad-Comput Coupling Ph Diagrams Thermochem*, 1978, 2: 227–238
- Guillermet A F. Critical evaluation of the thermodynamic properties of cobalt. *Int J Thermophys*, 1987, 8: 481–510
- Raub E, Engel M. Alloys of zirconium with copper, silver and gold. *Z Metallkd*, 1948, 39: 172–177
- Kudielka-Artner E, Argent B B. Magnetic and other properties of some binary palladium alloys. *Proc Phys Soc London*, 1962, 80: 1143–1148
- Catterall J A, Barker S M. Resistivities and lattice parameters of some palladium and niobium alloys. *Plansee Semin Proc*, 1964, 577–586
- Norman M, Harris I R. A study of some alpha palladium-scandium, -zirconium and -gadolinium alloys. *J Less-Comm Met*, 1969, 18: 333–345
- Murnaghan F D. The compressibility of media under extreme pressures. *Proc Natl Acad Sci USA*, 1944, 30: 244–247
- Gustafson P. An evaluation of the thermodynamic properties and the P, T phase diagram of carbon. *Carbon*, 1986, 24: 169–176
- Guillermet A F, Gustafson P. An assessment of the thermodynamic properties and the (P,T) phase diagram of iron. *High Temp-High Press*, 1985, 16: 591–610
- Guillermet A F. Critical evaluation of the thermodynamic properties of molybdenum. *Int J Thermophys*, 1985, 6: 367–393
- Gustafson P. Evaluation of the thermodynamic properties of tungsten. *Int J Thermophys*, 1985, 6: 395–409
- Grover R, Getting I C, Kennedy G C. Simple compressibility relation for solids. *Phys Rev B*, 1973, 7: 567–571
- Jacobs M H G, Oonk H A J. A new equation of state based on Grover, Getting and Kennedy's empirical relation between volume and bulk modulus. The high-pressure thermodynamics of MgO. *Phys Chem Chem Phys*, 2000, 2: 2641–2646
- Lu X G, Selleby M, Sundman B. Theoretical modeling of molar volume and thermal expansion. *Acta Mater*, 2005, 53: 2259–2272
- Lu X G, Selleby M, Sundman B. Calculations of thermophysical properties of cubic carbides and nitrides using the Debye-Grüneisen model. *Acta Mater*, 2007, 55: 1215–1226
- Lu X G, Chen Q. A CALPHAD Helmholtz energy approach to calculate thermodynamic and thermophysical properties of fcc Cu. *Philos Mag*, 2009, 89: 2167–2194