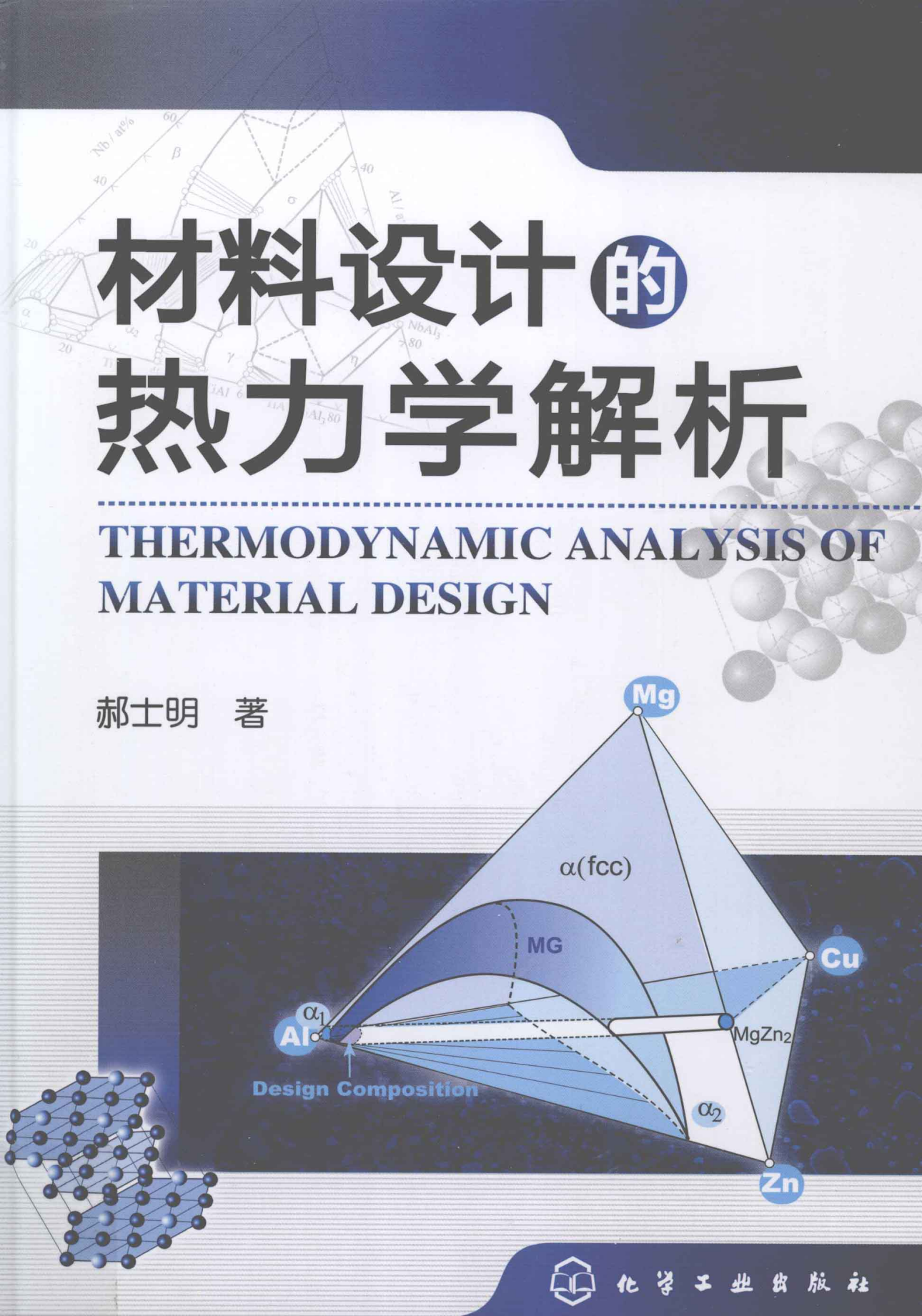
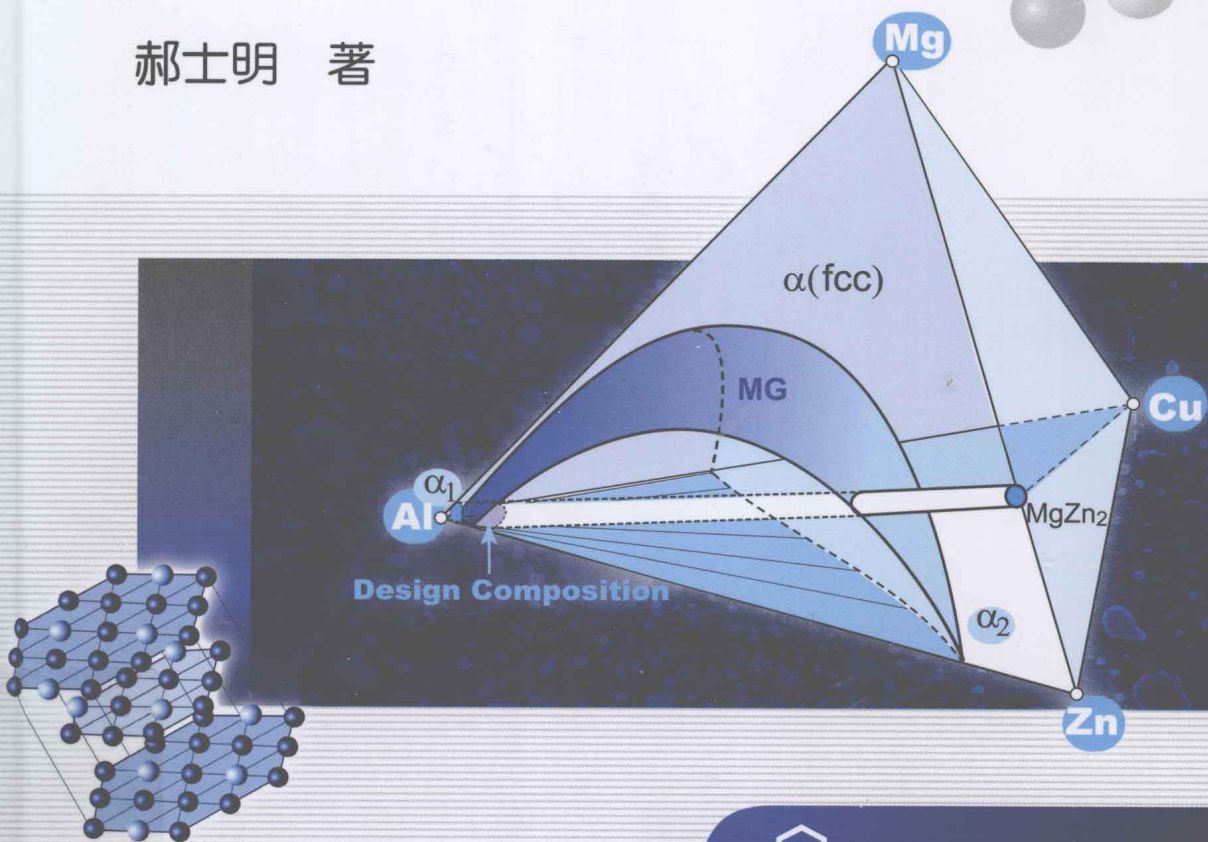




材料设计的 热力学解析

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF
MATERIAL DESIGN

郝士明 著



化学工业出版社

材料设计① 热力学解析

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF
MATERIAL DESIGN

郝士明 著



化学工业出版社

本书是将“材料设计问题”与“材料热力学”联系起来处理的一种尝试，也是一次对经历过研究问题的回顾性思考。但它不是简单的汇总与整理，而是包含了新的分析与探究，对所涉及的问题也做了相应的扩展。所以产生了若干有重要意义的新认识和新结论。

前几章中探讨了材料设计的 4 个历史阶段；分析了磁性转变和有序-无序转变的自由能同时起作用时，对高性能永磁材料设计的影响；对塑性变形储能与亚晶取向之间的联系做了热力学沟通，探讨了两者间的转变。中间两章以多元溶解度间隙作为 GP 区析出的基本判据，重新思考了高强 Al-Zn-Cu-Mg 合金的成分设计；还提出了 Fe-Mn 基奥氏体存在着高温和低温两种稳定性，进而对奥氏体型低温钢的成分设计提出了新设想。中间几章主要涉及 Ti 合金的热力学分析，提出了 Ti 合金 β 相稳定化参数的概念，对 TiAl 合金中添加微量第三元素时的 α/γ 两相平衡进行了分析，导出了 γ 相稳定化参数，为定量探讨合金化问题准备了条件；明确提出 TiNiNb 宽滞后形状记忆合金设计必须离开 TiNi-Nb 连线，而利用三元(TiNb)-TiNi 两相区来拓展材料设计的新空间。最后一章研究了合金钢两种表面处理的热力学和动力学问题，通过平衡碳势的概念把 CDC、TD 处理与我国实用合金钢的表面硬化联系了起来。

本书可供材料、冶金和机械等领域的科研工作者阅读，也可以作为材料类诸相关学科的研究生和高年级本科生的教学用书。

图书在版编目(CIP)数据

材料设计的热力学解析 /郝士明著. —北京：化学工业出版社，2010.11

ISBN 978-7-122-09525-1

I. 材… II. 郝… III. 材料-设计-热力学 IV. TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 183881 号

责任编辑：窦 臻
责任校对：王素芹

文字编辑：咎景岩
装帧设计：关 飞

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）

印 刷：北京永鑫印刷有限公司

装 订：三河市万龙印装有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张 29 $\frac{3}{4}$ 字数 553 千字 2011 年 3 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686）

售后服务：010-64518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：79.00 元

版权所有 违者必究

序 言

材料在国民经济中既是重要产品，也是各行业的基础物资。由于材料种类繁多，容易给人头绪复杂的感觉。从材料科学的角度，如果把构成材料的组元总合看成是一个系统，把材料制备、加工、使役过程中的外加因素考虑成环境对系统进行某种能量交换，那样就可以运用热力学的理论和方法，对材料在上述重要过程中的演化，作出预测与说明。相图热力学和相变热力学，就是比较典型的材料热力学的范例。

东北大学郝士明教授长期从事材料科学教学与科研，在材料热力学领域有很深的造诣。他不仅能深入浅出地阐明丰富多彩的材料个例中隐含的热力学问题的本质，还能将貌似关系不大的组织结构和性能之间的联系，做合理的热力学沟通，开拓出材料设计与改善性能的新思路。郝士明教授在本书中把他所领导的研究集体近 20 年来在上述方面的研究成果在综合分析的基础上，从理论的高度进行探究，不仅使研究对象有所拓展，而且得到新的认识和结论。

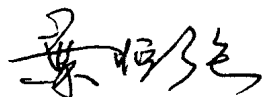
我与郝士明教授相识于 20 多年前，逐渐了解到他不仅是多才多艺的学者，对人文科学也颇多涉猎；而且是位具有广阔视野的科学家。在制定金属材料学科发展战略规划时，他提出：我们不能安于材料大国的现状，而要努力建设材料强国。而这当中，将我国材料科学研究推向国际前沿，是学科规划的宏大目标，也是几代材料科学技术工作者的光荣责任。这席话给我印象很深。

郝士明教授分析研究案例，对同行、对青年学者提供了很好的思路。我们经常注意到，在一个研究热点刚刚形成的时刻，跟随者蜂拥而至，很多人一时茫无头绪，在热浪中随波逐流。这种现象被戏称为“热锅上的蚂蚁”。本书给了我们走出热锅的启示：材料研究要想深入，除了要有广泛探索的积累，还要有从现象到本质、从经验到规律的升华。这既牵涉到研究者对论题走向的掌握，也取决于研究者对材料科学基础理论的了解程度。书中的多个案例分析，清晰展示出这种由

表及里，舍繁就简，由实践到理论又从新的认识去指导实践的过程。读者自可从中吸取养分。

我曾多次聆听郝士明教授的学术讲座，深为他的渊博知识和严谨学风所折服。本书的问世，使他的学识在更大范围传播，是材料科学界的幸事。以上的介绍，是自己粗浅的感受，希望能对读者建立本书的第一印象时有所帮助。

中国科学院金属研究所研究员，中国科学院院士



前 言

影视艺术家常称其作品为“遗憾的艺术”，大概是指失误或缺憾一旦产生便很难弥补。其实，科学家的结论才经常是“遗憾的”。比如亚里士多德和托勒密称地球是宇宙中心的结论曾让人相信了 1500 年之久，但很遗憾这是个错误结论；伟大的哥白尼冲破思想禁锢，改变了这个结论，称太阳才是宇宙中心，这个被看作近代科学最重大事件的结论也遗憾地并非完全正确；现在的结论是太阳并非宇宙中心，而且究竟哪里是中心已经变得不再被一般人关心。科学和科学家的魅力正是在于一次次地得出结论，又一次次地审视、怀疑、再研究进而获得新的结论，直至穷极真理。哥白尼缜密探索的过程，和勇于打破枷锁的精神固然令一代代人感动；其实托勒密等致力建立地心说的本轮、均轮理论，力求定量揭示自然规律的不懈努力，同样也是科学家的宝贵传统。

技术科学也是如此，每个重要问题都要经过反复探索才能接近本质或真相。例如，金属材料大都是多晶体，晶粒间界是极重要的存在。那么晶界有多厚呢？人们一直在探索。19 世纪末根据光学显微镜的观察曾猜想晶界约有 1000 个原子厚；但是到了 20 世纪 40 年代我国旅美科学家葛庭燧用他发明的内耗法证明，晶界只有几个原子厚。这个结论曾使科学界震惊，后来为多种方法所证实。不过到了 20 世纪末，纳米材料兴起。多晶体随着晶粒尺寸变小，晶界体积分数急剧增大，这时不能再固守对常规材料晶界厚度的认识。当然问题变得更加复杂，但无论如何，人们已认识到晶粒接近纳米尺度时，晶界会明显变厚。^①

本书的主要内容是作者曾经参与研究过的一些与“材料设计”和“材料热力学”相关的问题。其中最早的研究已过去 20 多年，最近的也已有 5 年多了。本书是一次对若干感兴趣问题的回顾性思考，不仅是简单的汇总与整理，还包括了

① Song X, Zhang J, Li L, Yang K, Liu G Acta Mater., 2006, 54:5541.

若干新的分析与探究，对所涉及的问题也做了一些扩展。因此也就产生了若干或有一定意义的新认识和新结论。

例如，在前几章中重新探讨了材料设计的 4 个阶段；分析了磁性转变和有序-无序转变的自由能同时起作用时，对高性能永磁材料设计的影响；对塑性变形储能与亚晶取向之间的联系做了热力学沟通，探讨了两者间的转变。中间两章以多元溶解度间隙作为 GP 区析出的基本判据，重新思考了高强 Al-Zn-Cu-Mg 合金的成分设计；提出了 Fe-Mn 基奥氏体存在高温和低温两种稳定性，进而对奥氏体型低温钢的成分设计提出了新设想。

后几章主要涉及 Ti 合金的热力学分析，提出了 Ti 合金 β 相稳定化参数的概念，对 TiAl 合金中添加微量第三元素时的 α/γ 两相平衡进行了分析，导出了 γ 相稳定化参数，为定量探讨合金化问题准备了条件；明确提出 TiNiNb 宽滞后形状记忆合金设计必须离开 TiNi-Nb 连线，而利用三元(TiNb)-TiNi 两相区来开拓材料设计新空间。最后一章探讨了合金钢两种表面处理的热力学和动力学，通过平衡碳势的概念把 CDC、TD 处理与我国实用合金钢的表面硬化联系起来。

总之，本书希望通过对上述材料设计问题和实例的再分析，为进一步的研究提供一些借鉴，以利于相关材料学认识的快速更新。

本书也是东北大学研究生院教材建设基金 2005 年度计划支持的项目，当时的设想是为研究生提供各种类型、各种内容的读物，以启发他们对相关问题的思考与讨论，进一步活跃学术思想。因此在内容选择上更偏向了那些容易引发共同兴趣的基础性话题，形成现在的格局。另外，由于我个人的原因使得该计划拖延了很长时间，对此深表歉意，同时对于东北大学研究生院的宽容深表感谢。限于著者的学识水平，错误和不当之处在所难免，敬祈读者和专家不吝赐教。

著者 于铁晶画屋

2010. 7

目 录

序言 叶恒强	i
前言	iii
1 绪论	1
1.1 合金设计与材料设计	1
1.2 材料设计的进步	2
参考文献	8
2 永磁材料设计的热力学解析	10
2.1 永磁材料概说	10
2.2 两相分离型金属永磁材料的组织设计	12
2.2.1 决定矫顽力的主要因素	12
2.2.2 合金设计的组织要素	16
2.2.3 合金设计与失稳分解	20
2.2.4 永磁材料失稳分解的起源	21
2.3 两相分离型组织的热力学解析	27
2.3.1 多元系两相分离组织的热力学解析	27
2.3.2 磁性转变对两相分离组织的影响	31
2.3.3 有序-无序转变对两相分离组织的影响	42
2.3.4 实际 Alnico 合金中两相分离组织的热力学分析	54
参考文献	65
3 Cu-Fe-Ni 双相纳米材料设计的热力学解析	67
3.1 一种双相纳米材料的设计	68
3.2 Cu-Fe-Ni 系合金相图的实验测定与热力学计算	71
3.2.1 Cu-Fe-Ni 系相图的扩散偶法测定	71
3.2.2 Cu-Fe-Ni 系相图的热力学计算	78

3.2.3	等体积分数合金失稳分解的驱动力	81
3.3	Cu-Fe-Ni 失稳分解合金的双相细晶组织与性能	84
3.3.1	等体积分数合金的组织学研究	84
3.3.2	等体积分数合金的失稳分解组织及其粗化	87
3.3.3	合金失稳分解的硬化效应分析	88
3.3.4	塑性变形后合金失稳分解硬化效应分析	91
3.4	Cu-Fe-Ni 合金失稳分解双相细晶组织的控制	93
3.4.1	失稳分解组织的形态与取向控制	93
3.4.2	塑性变形储能与位错密度	96
3.5	Cu-Fe-Ni 合金失稳分解组织的不连续粗化	98
3.5.1	不连续粗化组织的形态特征	98
3.5.2	不连续粗化的动力学特征	100
3.5.3	不连续粗化的力学性能特征	102
3.5.4	不连续粗化的激活能	104
3.5.5	等轴细晶双相组织	105
3.6	具有失稳分解组织的 Hall-Petch 关系	107
3.6.1	Cu ₄₅ Fe ₂₅ Ni ₃₀ 单相合金的再结晶	107
3.6.2	细晶强化与失稳分解强化	108
	参考文献	111
4	Al-Zn-Mg-Cu 系合金设计的热力学问题	113
4.1	Al-M 二元合金的固态 Al 端溶解度	114
4.1.1	纯元素在 Al 固溶体中的溶解度	114
4.1.2	化合物形成元素在 Al 固溶体中的溶解度	115
4.1.3	Al 固溶体的溶解度分析	118
4.2	Al-M 二元合金中的溶解度间隙	119
4.2.1	Al-Cu 系的 GP 区形成与溶解度间隙	120
4.2.2	Al-M 系溶解度间隙的热力学	123
4.2.3	Al-Zn 系 fcc 固溶体的溶解度间隙	125
4.2.4	Al-Mg 系 fcc 固溶体的溶解度间隙	127
4.2.5	Al-Ag 系 fcc 固溶体的溶解度间隙	129
4.3	Al-Zn-Mg-Cu 多元合金系中的溶解度间隙	130
4.3.1	Al-Zn-Mg 系 fcc 固溶体的溶解度间隙	130
4.3.2	Al-Cu-Mg 系 fcc 固溶体的溶解度间隙	131
4.3.3	Al-Zn-Cu 系 fcc 固溶体的溶解度间隙	132
4.4	Al-Zn-Cu 系 fcc 固溶体溶解度间隙的实验研究	134

4.4.1	低 Cu 溶解度间隙实测的特殊扩散偶法	135
4.4.2	Al-Zn-Cu 系低 Cu 侧溶解度间隙的实测结果	137
4.4.3	Al-Zn-Cu 系 fcc 固溶体溶解度间隙的热力学计算	144
4.4.4	Al-Zn-Mg-Cu 系合金设计要点	148
4.5	Al-Zn-Cu 系低温区相平衡的热力学研究	149
4.5.1	Al-Zn-Cu 系中的 T 相	150
4.5.2	Al-Zn-Cu 系 200℃低 Cu 侧相平衡	152
4.5.3	Al-Zn-Cu 系室温低 Cu 侧相平衡	155
4.6	Al-Zn-Cu 系合金相变的热力学与动力学问题	160
4.6.1	Al-Zn 合金的不连续分解行为	160
4.6.2	Cu 对 Al-Zn 合金失稳分解的影响	165
4.6.3	少量 Cu 对 Al-Zn 合金 fcc 固溶体扩散行为的影响	169
4.6.4	少量 Cu 对 Al-Zn 合金不连续分解的影响	173
4.6.5	少量 Cu 致 Al-Zn 合金组织异常细化与亚稳相变	177
	参考文献	183

5 Fe-Mn-Al 低温合金的设计与热力学解析 185

5.1	低温合金概说	185
5.2	bcc 结构低温钢的组织与成分分析	187
5.2.1	相结构与韧脆转变温度	187
5.2.2	影响韧脆转变温度的因素	189
5.2.3	bcc 结构低温钢的设计	194
5.3	fcc 结构低温合金的组织与成分设计	196
5.3.1	fcc 结构低温合金的韧性特征	196
5.3.2	Ni-Cr 合金化	197
5.3.3	单纯 Mn 合金化	197
5.3.4	Mn-Cr 合金化	198
5.3.5	Mn-Al 合金化	201
5.4	奇异的奥氏体低温稳定性	202
5.5	Fe-Mn-Al 系合金相图的研究	208
5.5.1	Fe-Mn-Al 系合金相图的研究概况	208
5.5.2	Fe-Mn-Al 系合金相图的研究方法	211
5.5.3	Fe-Mn-Al 系合金相图实验研究的主要结果	215
5.5.4	Fe-Mn-Al 系合金相图研究的最新进展	228
5.6	Fe-Mn-Al 系低温合金成分设计分析	231
	参考文献	233

6 钛基合金的热力学解析	235
6.1 基础系统相图	236
6.1.1 Ti-Al 系二元相图	236
6.1.2 Ti-O、Ti-N 系二元相图	241
6.1.3 其它元素对 α/β 相平衡的影响	243
6.1.4 Ti-Mo、Ti-V 系二元相图	243
6.1.5 Ti-Al-V 系三元相图	244
6.1.6 Ti-Al-Mo 系三元相图	249
6.2 纯钛的 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变自由能	250
6.3 钛合金的 β 相稳定化参数	253
6.3.1 Ti 基固溶体间的相平衡	253
6.3.2 Ti 基二元合金的 β 相稳定化参数	255
6.4 钛合金的 T_0 线与 T_0 面	258
6.4.1 二元系的 T_0 线	258
6.4.2 铝当量和钼当量	259
6.4.3 多元系中的 T_0 面	262
6.5 钛合金的马氏体转变温度	263
6.5.1 钛基合金的组织与马氏体相变	263
6.5.2 马氏体转变开始温度	265
6.6 钛合金中微量元素作用的热力学解析	269
6.6.1 Ti-Al-It 系中的 T_0 面与 β 相稳定化参数	269
6.6.2 Ti-Al-H 系的 $\beta \rightarrow \alpha(\alpha_2)$ 相变温度	271
6.6.3 Ti 合金中化合物相的基本特征	274
6.6.4 Ti 合金中化合物相的溶解度	275
6.7 Ti-X-Y 三元系富钛角相平衡的预测	277
6.7.1 Ti-X-Y 三元系富钛角预测的意义	277
6.7.2 Ti-X-Y 三元系富钛角预测的依据	279
6.7.3 Ti-X-Y 三元系富钛角预测的可靠性	281
参考文献	282
7 Ti-Al 系金属间化合物的相平衡热力学	285
7.1 几种 Ti-Al 金属间化合物及其合金化	285
7.2 Ti-Al 二元系的热力学分析	287
7.2.1 Ti-Al 二元相图的热力学分析	287
7.2.2 对于 Ti-Al 系相图的最新认识	292

7.2.3	Ti-Al 系 α/γ 相平衡的热力学	295
7.3	Ti-Al-X 三元系的热力学分析	297
7.3.1	Ti-Al-X 三元系的 $\alpha(\alpha_2)/\gamma$ 相平衡	297
7.3.2	第三组元 X 的 γ 相稳定化参数	298
7.3.3	微量第三组元 X 对 α/γ 相平衡的影响	299
7.4	Ti-Al-X 三元系相平衡的实验测定	301
7.4.1	Ti-Al-Nb 三元相图的实验测定	301
7.4.2	Ti-Al-Nb 三元系 $\alpha(\alpha_2)/\gamma$ 其它温度相平衡的实验测定	306
7.4.3	Ti-Al-Cr 三元系各温度相平衡的实验测定	307
7.4.4	Ti-Al-X 三元系 $\alpha(\alpha_2)/\gamma$ 相平衡实验规律分析	311
7.5	Ti-Al- Σ X 多元系的 $\alpha(\alpha_2)/\gamma$ 相平衡	314
7.5.1	Ti-Al- Σ X 多元系的 $\alpha(\alpha_2)/\gamma$ 相平衡研究方法	314
7.5.2	Ti-Al-Cr-Fe 四元系的 α/γ 相平衡	318
7.5.3	Ti-Al-Cr-Si 四元系的 α/γ 相平衡	320
7.5.4	Ti-Al-Si-Nb 四元系的 α/γ 相平衡	323
7.5.5	Ti-Al-Fe-Nb 四元系的 α/γ 相平衡	325
7.5.6	Ti-Al-Cr-Nb 四元系的 α/γ 相平衡	325
7.6	Ti-Al 系的 $\alpha(\alpha_2)/\gamma$ 相变与粗化转变	327
7.6.1	1120℃相变的性质	327
7.6.2	γ 相的形态与形成机制	330
7.6.3	片层组织的粗化	332
	参考文献	341

8 TiNiNb 宽滞后形状记忆合金设计的热力学 344

8.1	宽滞后形状记忆合金概说	344
8.1.1	增大相变温度滞后的意义	345
8.1.2	增大相变温度滞后的热力学原理	348
8.2	Ti-Ni-Nb 三元系相平衡的实验测定	355
8.2.1	Ti-Ni-Nb 三元相平衡的扩散偶法研究	355
8.2.2	Ti-Ni-Nb 系扩散偶的设计与制作	358
8.2.3	Ti-Ni-Nb 系相平衡特点与分析	361
8.2.4	Ti-Ni-Nb 系相图对合金设计的重要启示	378
8.3	Ti-Ni-Nb 三元相平衡研究的发展	380
8.4	TiNiNb 合金马氏体相变的热力学解析	386
8.4.1	TiNiNb 合金的热容	387
8.4.2	TiNiNb 合金马氏体相变热效应的热力学分析	390
8.5	TiNiNb 合金的相组成与结构	392

8.6 TiNiNb 合金的相变温度滞后、应变恢复率与组织	396
参考文献	400
9 CDC 处理与 TD 处理的热力学与动力学	403
9.1 CDC 处理概说	403
9.1.1 关于碳化物形成能力	403
9.1.2 CDC 处理的基本原理	405
9.1.3 CDC 处理的类型	409
9.2 CDC 处理组织与性能的主要问题	412
9.3 CDC 处理的热力学——碳势设计	418
9.3.1 等碳活度线	418
9.3.2 合理碳势范围的设计	421
9.3.3 Fe-M-C 合金钢 CDC 处理最低碳势设计步骤	422
9.3.4 防止 Fe_3C 亚稳析出的 CDC 碳势设计步骤	423
9.3.5 防止 Fe_3C 稳态析出的 CDC 碳势设计步骤	424
9.3.6 商用合金钢的 CDC 碳势设计	425
9.4 双层材料的 CDC 处理	433
9.4.1 CDC 处理的双层材料	434
9.4.2 双层材料 CDC 处理组织	437
9.4.3 双层材料 CDC 处理后的性能	439
9.5 几组重要的 Fe-C-X 系相图	441
9.5.1 Fe-C-Cr 系	441
9.5.2 Fe-C-Mo 系和 Fe-C-W 系	444
9.5.3 Fe-C-V 系	446
9.5.4 Fe-C-Ni 系	447
9.6 TD 处理的热力学与动力学	448
9.6.1 TD 处理表面覆层的形成原理	448
9.6.2 碳化物内碳活度差的解析	450
9.6.3 TD 处理的动力学	452
9.6.4 TD 处理动力学的实证	454
参考文献	456
索引	458
后记	464

1 绪 论

1.1 合金设计与材料设计

“合金设计 (Alloy design)”一词由来已久。最初人们类比于机器、桥梁等制造之前的种种思考和度算，使用了这个词。虽然当时大家使用着同样的词汇，但各自要表达的含义却千差万别。有人着眼于成分，有人思考着性能，有人主要筹划的是制造工艺，有人首先顾及的是用途要求。后来，随着材料科学的进步，积累起来的定量知识越来越多，逐渐在这个词汇上寄托了人类对于科学地把握金属材料的发明、更新、改进、应用的梦想，也就逐渐有了“合金设计”一词的更科学的含义，虽然这含义从来没有刻意统一过。但是可以说，这个词汇由朦胧到清晰的历史，正是金属材料由经验到科学的发展史。

20 世纪 60 年代以后，材料科学的各种规律已经成为能够涵盖金属、高分子、陶瓷等物质的科学，合金设计一词也逐渐为材料设计 (Material design) 所取代。虽然在向微观世界的探索方面金属材料在三大材料中是开展得最早的，在金属材料研究中很早就形成了一种介乎原子层次与宏观尺寸之间的一个新尺度层次——“微观组织”，并建立起了“成分-微观组织-性能”的三段论式或三脚凳式的理论框架^[1]，但是应该承认，“材料设计”科学概念的最终形成却是受到了高分子材料“分子设计”的启发。

近年来，材料设计已经广泛地用来表示对材料的结构、组织、性能的预测，以及材料成分及其各类性质的定量计算。但是，要给“材料设计”一个能被广泛认可的定义也绝非易事。这不仅是因为它的范围宽阔，它所涉及的目标几乎包括整个物质世界；更因为处于不同领域的人们对“设计”一词含义理解上的差异。当然还有其他种种原因，诸如达到目标的差异、目标空间尺度量级的差异等等。所以，“材料设计”本身的内容是在不断变化和发展的，因此在每个不同阶段，它都有特定的定义和内容。

1.2 材料设计的进步

人们常说，人类的文明史其实也是对材料认知的历史。但是总结起来，迄今为止人类对于材料设计的探索大体上经历了 4 个阶段。

（1）尝试法（Trial and error）阶段——新石器时代至 20 世纪中期

这里说的是“材料设计”的含义。难道使用材料的历史就是材料设计的历史吗？这个阶段是否追溯得过于遥远了？但好像只能如此。由于材料设计的核心内容是创造，在这漫长的时间中人类确实一直在创造着。但同时我们也不得不承认，这种创造的方式确实一直是变化不大的尝试法。而且很多材料的创造还带有极大的偶然性。比如不锈钢的发明，铝镍钴永磁材料的发明，尼龙材料的发明，万能胶的发明等等。当然，越是具有偶然性也就越需要强调实践的必要性。大家都知道，发明的荣誉总是垂青于不懈地进行着实践的人们。

我们把历史追溯到了远古，那是因为从原始人类使用石器、木器、骨器时期起，为了达到某一目的，所采用的认识、记忆、选择、筛分等几个基本要素，一直贯穿了整部材料历史。我国的第一个不容置疑的朝代——商朝（殷朝或殷商民族）曾经屡次迁都，从成汤算起有“前八后五”的记载。至于迁徙的原因则众说纷纭，其中有一个说法很有意思，它是说迁徙是为了追逐青铜原料的产地。若果真如此，这可称得上是经验性材料开发的最早记录。而上述几个要点也正是现在称之为尝试法的几个基本要素。这个阶段经历了无数次的反复实践和不断发展，到达了 18 世纪末的产业革命。虽然生产规模发生了天翻地覆的巨大发展，但是在材料特别是金属材料领域，就“材料设计”而言却仍然处于尝试法阶段。究其原因，是由于材料设计要摆脱尝试法，就必须积累起足够多的有关材料性质、生产和使用的经验——定量经验，以及描述这些定量经验的诸项法则。

Nishizawa T 把这一现象描述成为近代化学发展的落后^[2]。在图 1.1 中他对比了近代化学与物理学的发展。图中的曲线是已发现化学元素数目随年代的推移。在中世纪停滞了漫长时间的物质科学，到了 18 世纪后半段，因为氧的发现和氧化反应的认识，元素发现步伐显著加快，知识积累迅速增加，使这个时代终于成为物质科学巨人拉瓦锡（Lavoisier A L）和道尔顿（Dalton J）的时代。

图 1.1 中还有一点需要注意，那就是当伽利略（Galilei G）和牛顿（Newton I）等创立物理学的时候，化学元素仅仅只有 14 种。该图中的 11 种再加上 As、Sb 和 P。由此可以看出物质科学因为其自身的复杂性、积累的重要性造成了近代化步伐显著落后于物理学。牛顿之后经过 150 多年，材料产业才有了很大发展。以

1862 年 Sorby H C 研究钢铁的微观组织作为标志,材料科学也开始起步了。经过 100 年左右,直到 20 世纪中期材料科学才走向成熟。材料的研究和制造虽然一直在发展,有关的定量数据与信息一直在积累,但是,材料设计本身不能不说还处在尝试法阶段。该图中从 19 世纪中期到 20 世纪中期的 100 年正是材料科学从诞生到成熟的百年。也可以说,材料设计开始摆脱尝试法阶段正是材料科学走向成熟的重要标志之一。

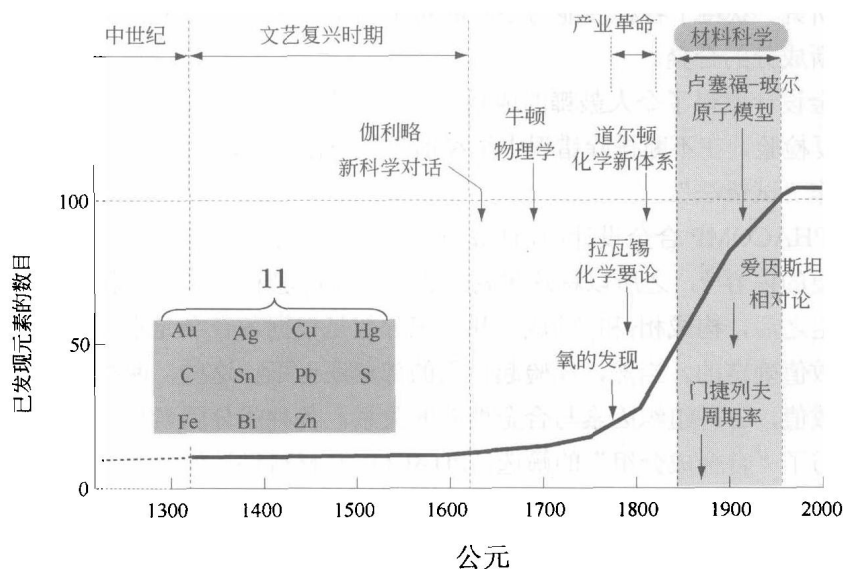


图 1.1 物质科学发展的历史与物理学的比较^[2]

(2) 半经验设计阶段——PHACOMP (20 世纪中期起)

真正摆脱尝试法设计阶段的代表性事件是超多元镍基高温合金相计算 (PHase COMPUtation, PHACOMP) 的出现。这是 20 世纪 60 年代的事情^[3-5]。其基础之一是已经有了大量可供参考的百年经验数据和理论知识,这些正是所谓的定量材料学。第二个基础是计算技术的快速发展,大大提高了人们对材料领域的所有可量化认识加以定量计算的可能,这个时期大致与第 4 代计算机(大规模超大规模集成电路计算机,LSI)出现的时期相当。合金设计或材料设计一词正是在这个时期被赋予了科学内涵的。人类终于认识到材料的研究与开发可以走出尝试法阶段,并用实践结果证明,材料设计所需要的大量繁复计算已经不再成为人们探索未知世界的障碍。

在这个阶段里,人们曾经以一种由 12 个元素组成的 γ 相沉淀强化型 Ni 基高温合金为设计目标。通过设定合金组成元素的成分范围、元素调整变化步长,一

共组合出了 5×10^8 种合金成分, 每个合金都主要由 γ 相和 γ' 相组成。然后计算出每种组合成分的 γ 相和 γ' 相的体积分数, 以及两种相的平衡成分。再按照临界电子空位浓度对于每种组合成分的 γ 相和 γ' 相进行了筛选, 筛掉那些能析出拓扑密排相 (TCP 相) 的合金成分, 一共选出了 4336 组成分。再通过各种性能有利筛选, 获得了 59 个成分组。然后再通过 γ' 相体积分数、晶格常数等的优选, 选出了 22 个成分组^[6,7]。最后, 在 22 个成分组中选出了从来没有人研究过的 3 个成分组进行了实验研究。获得了各种性能与当时的实用合金 Udimet 710 相近, 但蠕变强度更高的全新成分的合金。

合金设计取得了令人鼓舞的成功^[6,7]。人类终于结束了设计材料只能靠反复实验, 反复检验, 在不断排除错误中继续前进的方法。所以尝试法 (Trial and error) 也被译作“试错法”。

在 PHACOMP 合金设计中, 计算设计合金构成相 γ 相和 γ' 相的成分和体积分数是最主要的内容^[8], 之所以称这种材料设计是半经验材料设计, 就是因为当合金成分确定之后, 构成相 γ 和 γ' 的成分和体积分数是根据各合金元素在两相中分配比的经验数值确定的。当然, 经验起作用的部分还远不止这些, 两相临界电子空位浓度的数值, 各种组织因素与合金性能的关系, 各种成分因素与合金性能的关系等都参与了“合金成分组”的筛选。PHACOMP 材料设计的成功是定量材料学所有经验的成功。所有经验汇成了一个设计材料的“理性功能”, 所以称之为“半经验材料设计”。它的历史意义在于人们终于摆脱了尝试法阶段, 终于可以不借助实验就能设计出前所未有的合金成分。

在这个期间除了临界电子空位浓度法之外, 还研发了过渡金属 d 电子能级法等能够筛分出高温合金中析出拓扑密排相成分的方法^[9-11]。但是, 这时材料设计的基本问题仍然是确定高温合金这种多组元合金的相成分与拓扑密排相的“相边界 [$\gamma/(\gamma+TCP)$]”问题。所以材料设计问题实际上仍然是一个典型的相平衡成分经验性确定问题^[10,11]。

(3) 热力学设计阶段——CALPHAD 方法 (20 世纪 70 年代起)

PHACOMP 出现后十年左右, 通过积累起来的大量热力学数据, 在计算机技术的支持下, 相图及相平衡热力学研究由 Kaufman L、Hillert M 和 Ansara I 等带领进入了一个新的阶段。不再只是通过实验才能获得相图, 在热化学数据的支持下通过热力学计算获得相图的研究兴起了。以 1971 年开始的第一次 CALPHAD (CALculation PHase Diagram) 大会作为标志性事件。人们认识到只要积累起足够的数据, PHACOMP 所要达成的目的, 即平衡相成分的计算, 是可以通过热力学计算来更加完美地实现的^[12-17]。