

材料科学与工程系列教材(二)

总主编 曹茂盛 蒋成禹 田永君

总主审 吴 林 马莒生 方洪渊

材料现代设计理论与方法

曹茂盛 黄龙男 陈 铮 编著

田永君 李青山 审

哈尔滨工业大学出版社

哈 尔 滨

内 容 提 要

本书介绍了近代材料设计的基本理论、基本方法和材料计算设计的常用数学方法。主要内容包括现代电子理论、现代化学键理论、分子动力学、高分子材料设计基础、陶瓷材料设计基础和复合材料设计的力学原理等。几种模拟计算技术包括蒙特-卡罗方法、分子动力学方法、材料设计专家系统等。此外,本书还简要介绍了金属材料、无机非金属材料、高分子材料、复合材料设计等专题。

本书适合作为高等学校材料科学与工程类各专业高年级本科生的教材和硕士生、博士生的教学参考书,也可供相关工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

材料现代设计理论与方法/曹茂盛等编著. —哈尔滨:
哈尔滨工业大学出版社, 2002.4

材料科学与工程系列教材(二)

ISBN 7-5603-1652-2

I. 材… II. 曹… III. 材料-设计-高等学校-教材 IV. TB·30

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 003757 号

出版发行 哈尔滨工业大学出版社

社 址 哈尔滨市南岗区教化街 21 号 邮编 150006

传 真 0451-6414749

印 刷 地矿部黑龙江测绘印制中心印刷厂印刷

开 本 787×1092 1/16 印张 17.75 字数 408 千字

版 次 2002 年 4 月第 1 版 2002 年 4 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 7-5603-1652-2/TB·22

印 数 1~3 000

定 价 20.00 元

序 言

材料科学与工程系列教材是由哈尔滨工业大学出版社组织国内部分高校专家学者共同编写的大型系列教学丛书,其中第一系列、第二系列教材已分别被列为国家新闻出版总署“九五”、“十五”重点图书出版计划。第一系列教材 9 种已于 1999 年陆续出版。编写本系列教材的基本指导思想是:总结已有、通向未来、面向 21 世纪,以优化教材链为宗旨,依照为培养材料科学人才提供一个较为广泛的知识平台的原则,并根据培养目标,确定书目、编写大纲及主干内容。为确保图书品位,体现较高水平,编审委员会全体成员对国内外同类教材进行了细致的调查研究,广泛征求各参编院校第一线任课教师的意见,认真分析国家教育部新的学科专业目录和全国材料工程类专业教学指导委员会第一届全体会议的基本精神,进而制定了具体的编写大纲。在此基础上,聘请了国内一批知名的专家,对本系列教材书目和编写大纲审查认定,最后确定各册的体系结构。经过全体编审人员的共同努力,第二系列教材即将出版发行,我们热切期望这套大型系列教学丛书能够满足国内高等学校材料工程类专业教育发展的需要,并且在教学实践中得以不断充实、完善和发展。

在本书的编写过程中,注意突出了以下几方面特色:

1. 根据科学技术发展的最新动态和我国高等学校专业学科归并的现实需求,坚持面向一级学科、加强基础、拓宽专业面、更新教材内容的基本原则。
2. 注重优化课程体系,探索教材新结构,即兼顾材料工程类学科中金属材料、无机非金属材料、高分子材料、复合材料共性与个性的结合,实现多学科知识的交叉与渗透。
3. 反映当代科学技术的新概念、新知识、新理论、新技术、新工艺,突出反映教材内容的现代化。
4. 注重协调材料科学与材料工程的关系,既加强材料科学基础的内容,又强调材料工程基础,以满足培养宽口径材料学人才的需要。
5. 坚持体现教材内容深广度适中、够用的原则,增强教材的适用性和针对性。
6. 在系列教材编写过程中,进行了国内外同类教材对比研究,吸取了国内外同类教材的精华,重点反映新教材体系结构特色,把握教材的科学性、系统性和适用性。

此外,本系列教材还兼顾了内容丰富、叙述深入浅出、简明扼要、重点突出等特色,能充分满足少学时教学的要求。

参加本系列教材编审工作的单位有:清华大学、哈尔滨工业大学、北京科技大学、北京

航空航天大学、北京理工大学、哈尔滨工程大学、北京化工大学、燕山大学、哈尔滨理工大学、华东船舶工业学院、北京钢铁研究总院等 22 所院校 100 余名专家学者,他们为本系列教材的编审付出了大量心血。在此,编审委员会对这些同志无私的奉献致以崇高的敬意。此外,编审委员会特别鸣谢中国科学院院士肖纪美教授、中国工程院院士徐滨士少将、中国工程院院士杜善义教授,感谢他们对本系列教材编审工作的指导与大力支持。

限于编审者的水平,疏漏和错误之处在所难免,欢迎同行和读者批评指正。

材料科学与工程系列教材编审委员会

2001 年 7 月

前 言

本书是根据国家教育部 1998 年调整的专业目录和全国材料工程专业教学指导委员会的精神编写的材料科学与工程系列教材(二)之一。在编写过程中,始终贯彻宽口径为主、够用为度、删繁就简的原则,着重介绍材料设计原理、方法、计算技术和应用等内容,力求理论性、系统性、实用性融为一体。

本书分三篇由 9 章和 8 个专题组成。第一章简要介绍现代电子理论,包括原子间相互作用、自由电子近似、能带理论、密度泛函理论等;第二章介绍现代化学键理论,主要内容为单组态的价键理论和多组态的价键理论;第三章简要介绍分子动力学基础,包括平衡态分子动力学模拟理论和非平衡态分子动力学模拟;第四、第五章介绍高分子材料设计和纤维增强复合材料设计的力学基础和层合板复合材料结构设计方法;第六章介绍了陶瓷材料设计基础、陶瓷的组分优化和相结构设计思想;第七章至第九章分别介绍了蒙特卡洛方法、分子动力学模拟计算技术、材料设计专家系统。8 个材料计算设计专题汇编中汇集了合金设计、金属凝固模拟、晶粒生长模拟、分子动力学模拟、人工神经网络应用、梯度功能材料设计、吸波材料设计、三维编织复合材料性能预报等。

本书第一章 1.1~1.3 节由哈尔滨工程大学杨尚林编写;第一章 1.4~1.6 节,第二章、第三章、第九章和专题 4 至 7 由清华大学曹茂盛编写;第四章、第五章、第七章、第八章和专题 8 由哈尔滨工业大学黄龙男编写;第六章和专题 1 至 3 由华东船舶工业学院陈铮编写。全书由曹茂盛统编定稿,由燕山大学田永君教授和齐齐哈尔大学李青山教授主审。

由于编者水平有限,恳请广大读者对本书疏漏及不当之处提出批评。

编 者

2001 年 8 月

目 录

绪 论	1
0.1 材料设计的背景、历史及现状	1
0.2 材料设计的内涵和主要研究内容	3
0.3 材料设计的主要技术途径	6

第一篇 材料现代设计理论

第一章 现代电子理论	9
1.1 原子间的相互作用及自由电子近似	9
1.2 近自由电子近似	16
1.3 布里渊区理论	19
1.4 第一原理与密度泛函思想	21
1.5 Thomas-Fermi 理论与 Kohn-Sham 泛函	23
1.6 原子的作用力	25
第二章 现代化学键理论	27
2.1 Heitler-London 方法	27
2.2 单组态的价键理论	29
2.3 多组态的价键理论	35
第三章 分子动力学基础	42
3.1 分子动力学的基本原理及特点	42
3.2 平衡态分子动力学模拟理论	43
3.3 非平衡态分子动力学模拟	48
第四章 高分子材料设计基础	50
4.1 高分子设计概论	50
4.2 高分子材料的性质	54
4.3 高分子设计的理论基础	57
4.4 高分子设计方法	60
第五章 复合材料设计的理论基础	68
5.1 复合材料设计概述	68
5.2 连续纤维增强塑料力学基础	70
5.3 短纤维增强复合材料的特性	94

5.4 预测颗粒增强复合材料的强度	99
第六章 陶瓷材料设计基础	100
6.1 陶瓷设计概述	100
6.2 陶瓷组分优化设计	104
6.3 韧化设计	109

第二篇 材料设计方法与计算技术

第七章 蒙特卡洛方法	111
7.1 蒙特卡洛方法概述	111
7.2 随机数与伪随机数	113
7.3 任意分布的伪随机变量的抽样	116
7.4 蒙特卡洛计算中减少方差的技巧	125
第八章 分子动力学模拟计算技术	130
8.1 运动方程的数值解法	130
8.2 分子动力学模拟的一般步骤	132
8.3 平衡态分子动力学模拟	135
8.4 量子分子动力学方法	140
第九章 材料设计专家系统	144
9.1 专家系统的原理和结构	144
9.2 专家系统的构建	145
9.3 PZT 专家系统	147

第三篇 材料计算设计专题汇编

专题 1 合金设计方法及应用	153
1 合金设计方法与步骤	153
2 合金力学性能预测	156
3 合金的计算设计	163
专题 2 金属凝固组织与凝固过程模拟	170
1 金属凝固组织的计算和仿真	170
2 铸坯凝固过程计算和模拟	173
3 金属形成过程组织演变的 Cellular-Automation 模拟	178
专题 3 多晶材料晶粒生长的 Monte-Carlo 模拟	184
1 引言	184
2 正常晶粒生长模拟	184
3 异常晶粒生长模拟	188
专题 4 分子动力学计算与模拟技术应用	192

1 球形分子液体的模拟	192
2 NiAl 应力诱发马氏体的模拟	196
3 分子动力学计算在材料科学中的应用	201
专题 5 人工神经网络在材料设计中的应用	205
1 人工神经网络简述	205
2 人工神经网络建立模型	205
3 人工神经网络应用	207
专题 6 梯度功能材料(FGM)设计	211
1 FGM 的概念	211
2 FGM 的研究方法与设计理论	212
3 TiC/Ni FGM 结构优化与热应力缓和行为的数值计算	215
4 FGM 组成分布的优化设计	221
5 FGM 薄膜的设计原则	222
专题 7 多层吸波材料的计算和设计	226
1 跟踪算法	226
2 反射系数的公式计算法	228
3 多层吸波材料的分层组配	230
4 多层吸波材料的优化设计	231
5 计算设计实例	233
专题 8 三维编织复合材料性能预报	248
1 三维机织复合材料设计基础	248
2 三维机织复合材料力学分析模型及验证	249
3 三维编织复合材料弹性性能预报	253
4 三维编织复合材料的强度预报	257
5 三维编织复合材料热膨胀系数预报	264
6 三维编织复合材料湿膨胀系数预报	269
参考文献	272

绪 论

材料设计的提出始于20世纪50年代中期,近年来已逐渐形成潮流,且蓬勃发展起来。特别是计算机技术的发展极大地推动了材料设计的发展,使其在科学预测与工程设计中得到广泛应用。

0.1 材料设计的背景、历史及现状

0.1.1 历史背景及研究现状

材料设计源于材料的开发与应用。随着科学技术的发展,对新材料的研究与开发提出了更高的要求。传统的“炒菜”或“试行错误”开发材料的方法已不能满足要求,材料设计已从单纯选材的状态过渡到应用材料现代设计理论、现代计算技术,根据材料用途、性能要求及制造方法与工艺,设计出需要的材料。这里提到的材料现代设计理论,主要包括:现代电子理论、现代化学键理论、分子动力学、原子团簇物理、复合材料细观力学等。为了对材料设计的兴起有个初步印象,现简要介绍材料设计的历史背景。

首先,当代科学技术的迅速发展对新材料提出了更高的要求,使材料开发面临着严峻的挑战。例如,航空航天工业提出的耐高温耐烧蚀新材料、国防高科技正在开展的隐身材料技术研究、海洋环境背景下的特种抗腐蚀材料、微电子高科技领域中的高性能特性封装材料、原子分层次上的原子团簇及其组装机材料、纳米微结构及其纳米电子器件等,这些新材料的研究与开发,不仅给材料设计提出了新课题,同时也将材料性能推向极限。毫无疑问,材料科学工作者也面临一场十分严峻的挑战。

其次,传统的“炒菜”、“试行错误”等经验或半经验式的材料研究方法,造成了资源、人力和时间上的极大浪费,已不能保证材料科学与科学技术的同步发展。因此,必须从理论上解决新材料的设计问题,并建立评价、预报和控制材料性能的新体系。

再次,固体理论、分子化学、化学键理论、分子动力学、团簇物理、细观力学等理论的发展,为材料设计、制造和应用提供了理论依据。尽管目前这些理论还不是非常完善,甚至还很粗糙,但近年来的研究证实,这些理论已经为新材料设计提供了新概念和新思路。计算机信息处理技术的发展,特别是数据库、模式识别、人工智能、计算机模拟和辅助设计新技术的发展,为材料设计提供了强有力的技术支持。

此外,新型材料制备技术,如快速冷凝、超微粒技术、分子束外延、离子注入、无应力或微应力制备等,已经创造出材料制备的诸多奇迹,如超晶格、非晶态材料、准晶、亚稳相、原子组装机材料与器件,为材料设计开拓了全新的研究领域。

0.1.2 研究历史

20 世纪 50 年代初期,前苏联就已经开展了关于合金设计以及无机化合物的计算机预报等早期工作。那时前苏联卫星上天,说明其使用的材料技术是最先进的。早在 1962 年,他们便在理论上提出人工半导体超晶格概念,不过当时他们没有提出如何在技术上加以实现的建议。1969 年, Easki(江崎)和 Tsu(朱兆祥)正式从理论和实验上提出了通过改变组分或掺杂来获得人工超晶格。1965 年, DENDRL 专家系统预报了化合物内部结构与性能。现在看来,20 世纪 60 年代只是材料设计的起步时期,代表性的成果当属于美国的高温合金设计和有机合成路线设计。

20 世纪 70 年代初,梅迪马提出金属间化合物生成热和稳定性预测方法,使用 $\Delta\Phi$, n_{sa} 等化学键参数来计算金属间化合物。这里 $\Delta\Phi$ 和 n_{sa} 分别代表负电性功函数和 W-S 元胞法电荷密度。同期,前苏联科学院冶金研究所萨威斯基院士,深感“试行错误”法效率太低,遂用 22 个原子参数和模拟识别技术对金属间化合物作计算和预报,成效显著。他所著《无机化合物的计算和预报》一书,用模拟识别分析高温合金实验数据,找出了若干规律,使高温合金研制的工作量减少了一半。70 年代中期,上海冶金研究所采用化学键参数和模式识别技术,在新材料预报方面做了大量计算工作,其中包括:

- ① 预报了新的稀土化合物;
- ② 对非晶态合金形成条件作了总结和预报,并研制了耐 HCl 腐蚀的新非晶态合金;
- ③ 对亚稳合金相和准晶形成条件进行预报;
- ④ 对非线性光学材料 $BaTiO_3$ 型化合物的铁电性能和居里温度进行预报;
- ⑤ 结合数据库技术,预报复合氢化物的高温熵、自由能和热容。

同期,日本人曾用量子化学和原子团簇计算出“d 电子合金设计”,并应用于钛合金设计中。

20 世纪 80 年代中期,美国海军研究院建立了隐身材料设计决策系统。1985 年日本科学技术厅出版了《新材料开发与材料设计学》,作者为山岛良绩。在此期间,国内外开始用材料设计学理论预报高温氧化物超导陶瓷物相结构。例如,1987 年中国科技大学温元凯等人采用模式识别与键参数分析方法,对钙钛矿氧化物超导体新物相进行预报,目的是避免凭直观经验进行元素替代。他们的工作可推广到四元、五元乃至六元超导化合物预报,从而为设计、预报、合成新的高 T_c 氢化物超导体提供线索。

90 年代中期,国内外研究小组相继建立复合材料、高分子材料、梯度功能陶瓷、压电陶瓷、隐身材料设计系统。在全世界范围内,兴起了从原子分子层次设计材料的潮流。主要是在原子尺度上构想合成人工材料与低维材料,如原子团簇、团簇组装材料、线性链、多层异质结构,超薄膜、超晶格结构等。1995 年 10 月 30 ~ 11 月 4 日,在美国弗吉尼亚州首府雷茨门召开了“原子设计材料科学与技术国际会议”,主席是弗吉尼亚大学的 P·Jena 教授。会议主题是把原子工程作为原子团簇、团簇组合、纳米结构和超薄膜等领域的交换点,探讨原子设计材料的合成、表征和应用。总之,当今的材料设计,已成为材料科学研究的热门话题,大有方兴未艾之势。

0.1.3 研究现状及趋势

目前,国内外已全面展开新材料计算、设计、模拟研究,其中包括材料的性能模拟、性

能预报、物相预报、材料微观结构计算、专家系统等。1989年美国若干专业委员会在调查分析美国包括航天、汽车、生物材料、化学、电子学、能源、金属材料和通信在内的8个工业部门的需求之后,编写出版了《90年代材料科学与工程》报告,对材料的计算机分析与模型化作了比较充分的论述。计算机分析与模型化的进展,将使材料科学从定性描述逐渐进入定量研究的阶段。以原子、分子为起始物进行材料合成,并在微观尺度上控制其结构,已经是现代先进材料合成技术的重要发展方向。例如,分子束外延、纳米粒子组合、胶体化学方法等。对于这类研究对象,材料微观设计显然是不可缺少的,并且是大有用武之地。这是20世纪90年代以来凝聚态物理学和材料科学中最有价值的概念之一,开辟了人工设计低维材料并对其能带结构进行人工剪裁的先例。事实上,从能量阱到量子线、量子点的研究,一直是最具有生命力的前沿领域之一,也进入了“原子级水平”。由单个原子聚合成团簇,或形成零维、一维、三维材料,“都属于原子基工程”(atomically engineering)。从材料设计发展趋势看,当今各类关键技术所使用的材料,只有从原子和化学键水平进行分析,才能阐述其本质。这是材料科学加速发展的明显信号。

以美国NRL为例,他们的凝聚态物理部有10余名科学家从事材料的计算和理论研究,化学部也有科学家从事这方面的研究。这些人员均是物理学和化学出身,他们研究课题的共同点是应用量子力学。物理部的研究领域包括材料电子结构计算,生长现象,强关联系统、铁电体、团簇、缺陷、输运性质、多体理论、大系统的模拟算法研究等。化学部的研究领域有化学气相沉积、表面反应、爆炸模拟、摩擦模拟、密度泛函方法的计算等。

近年来,美国Motorola公司专门成立了Predictive Engineering Lab,设立:“计算材料科学实验室”。他们认为,到2006年左右,半导体工业技术中起关键控制作用的将是材料中的原子过程。因此,他们强调要在原子学(atomistic)水平上开展理论分析和模拟计算。美国惠普公司也宣称,到2010年,现有的微处理器,无论从经济上或从实际应用上都将不再被采用。因此,要加紧在理论和计算指导下的材料设计和开发新材料、新器件研究工作。

我国“863”新材料领域,自1987年开始设立“材料微观结构设计和性能预测”专题,10多年来坚持在这个方向上开展研究。1996年又设立了“863新材料模拟设计实验室”,开展原子水平的模拟计算。多年来所开展的工作,既有数据库基础上的专家系统和基于经验方法的性能预报,也有第一性能原理的计算。应该说,在国家级的科研计划中设立这样的专题,在全国范围内组成优势力量开展这类工作,具有中国的科学研究特色。

0.2 材料设计的内涵和主要研究内容

0.2.1 内 涵

材料设计(materials design)是指通过理论与计算预报新材料的组分、结构与性能,或者说,通过理论设计来“订做”具有特定性能的新材料。尽管如此,目前世界各国对材料设计的内涵尚未完全达成共识。1995年美国国家科学研究委员会(NRC)邀请众多科学家经过调查分析,编写了《材料科学的计算与理论技术》专题报告,报告中指出:“materials by

design”(设计材料)一词正在变为现实,它意味着在材料研制与应用过程中理论的分量不断增加,研究者今天已处在应用理论和计算来设计材料的初级阶段。1985年,日本学者也曾经提出过“材料设计学”。俄国学者则把材料设计包括在“材料学”中。美国学者在《90年代材料科学与工程》报告中称这类工作为材料“计算机分析与模型化”。

从广义来说,材料设计可按研究对象的空间尺度不同而划分为三个层次:微观设计层次,空间尺度在约1 nm量级,对应原子电子层次的设计;连续模型层次,典型尺度在1 μm 量级,将材料看成连续介质,不考虑其中单个原子电子的行为;工程设计层次,尺度对应于宏观材料,涉及大块材料加工和使用性能的设计研究。这三个层次的研究对象、方法和任务是不同的。然而,都可以看做材料设计范畴。

0.2.2 材料设计的主要研究内容

事实上,1985年,三岛良绩等人撰写的《新材料开发和材料设计学》一书中已经勾画出材料设计的目标和内容,即从材料制备到使用的全过程都是材料设计的研究范围。相应的材料设计系统应该包括材料数据库和知识库两个方面,其中知识库包括理论公式或计算结果,也包括经验规律和数学模型。柳田博明认为材料设计应该包含两个方面含义:

- ① 从指定的目标出发规定材料性能,并提出合成手段;
- ② 为新材料开发和新效应、新功能研究提供指导原理。

也有人建议,单纯利用理论物理、理论化学计算进行材料设计。例如大桥西平曾建议用超级计算机设计材料,如用能带计算法计算超晶格的能隙,用量子化学方法计算Si原子集团以模拟非晶硅,用分子动力学方法模拟氧化物玻璃的光散射,以选择光纤材料。下面从狭义的角度来讨论材料设计的若干具体内容。

(1) 合金设计

耐热合金是航天航空技术领域使用最频繁的新型材料,为了提高合金的高温强度,通常必须向合金中添加其他合金元素。然而,添加量过大会在长期使用过程中出现新物相沉淀,使材料脆化。因此,如何控制新物相沉淀是合金设计的一个重要课题。即向耐热合金中多添加各种有益元素而又不超出新物相的边缘。

美国伍德耶特·波许等人根据化学键理论,结合电子浓度参数,应用计算机控制合金组成(称之为PHACOMP技术)。这项研究于20世纪60年代用于生产,被誉为合金设计的前驱。日本汤用夏夫等人创造了“d电子合金设计法”,他们用量子化学DVX_q法对原子团簇做量子化学计算,从中得出能级和重叠积分作参数,与e/a化学键参数同时输入知识库系统,预报指定性能的合金。这种方法已成功地应用于钛合金、镍铬合金、耐辐照合金。d电子合金设计被誉为运用量子化学和计算机信息处理技术相结合进行材料设计的一个典范。

此外,山岛和岩田的合金设计系统CAAD,将合金各种经验数据和公式输入知识库,可对指定性能的合金作试制建议。这项研究计划已开展近30年,对可控热核反应炉材料曾进行过计算机辅助设计。

(2) 新化合物和新物相预报

三岛良绩的《新材料开发和材料设计学》一书中介绍了梅迪马等有关新物相预测的

工作。萨威斯基和国内的研究者也在这一领域做了大量的工作。新材料的开发,主要靠找到性能优异的新化合物。如钹铁硼、钐钴硫以及高温超导陶瓷都是如此。通常新材料设计的步骤是:对未知化合物和物相是否可能作计算和预报;对未知或未测试的化合物或物相的微观结构和可能性作计算和预报;对未知化合物和物相的制备手段或制备成功的可能性作计算和预报。

显然,化合键理论和模式识别相结合是解决上述三个问题的有效手段。此外,还应结合量子化学、固体物理计算和分子动力学方法。

(3) 超晶粒和杂化材料设计

从物理与化学基本原理出发,设计新器件、新材料的成功例子是超晶粒和杂化材料。日本学者江崎曾在美国提出,用分子束外延或金相沉积生长超薄多层半导体材料或器件,这使半导体设计理论前进了一大步。其他如金属、高分子、离子化合物等也有可能制成厚度与原子、分子尺寸相当的多层材料。化学性质极不相同,过去根本无法制成固溶体的物质也有可能形成分子水平的混合物——“杂化材料”,也可称“杂化材料”为一种复合材料。现在看来,杂化材料有可能在材料科学中形成新的生长点。

(4) 复合材料设计

复合材料设计的理论基础是复合材料力学和复合材料结构力学。对于复合材料而言,其设计不仅涉及材料问题,更多的考虑应该是结构问题。从固体力学看,复合材料有三个层次结构:

① 一次结构。由基本相和增强材料复合而成的单层材料,其力学性能决定于组分材料的力学性能、相几何(各相材料的形状、分布、含量)和界面区的性能。

② 二次结构。由单层材料层分而成的复合体,其力学性能决定于单层材料的力学性能和铺层几何(各层的厚度、铺设方向、铺层序列)。

③ 三次结构。工程结构或产品结构,其力学性能决定于复合体的力学性能和结构几何。

根据复合材料的三个结构层次,复合材料设计也分三个层次。

① 单层材料的设计。单层材料设计包括正确选择增强材料、基体材料及配比,该层次决定单层板的性能。

② 铺层设计。铺层设计包括对铺层材料的铺层方案做出合理安排,该层次决定层合板的性能。

③ 结构设计。结构设计的目的是确定产品结构的形状和尺寸。

上述三个设计层次互为前提、互相影响、互相依赖,因此,复合材料及其结构设计打破了材料研究和结构研究的传统界限,设计时必须把材料性能和结构性能一并考虑。也就是说,复合材料设计和结构设计必须同时进行,并将他们统一在一个设计方案之中。

近年来,C/C复合材料研制成为科技界关注的焦点。为了降低C/C复合材料的研制成本,缩短研制周期,在设计C/C材料结构部件时,需要考虑C/C材料的不同编织方案。从材料设计思想和组分材料的基本性能出发,借助细观力学的方法来计算不同编织材料的力学性能和高温性能,优化材料编织方案。

(5) 陶瓷材料设计

当代陶瓷材料设计的主题应该属于“脆性材料设计”范畴,即陶瓷增韧与韧化。目前已经可以实现相变增韧的回归分析,并通过专家系统预报相应的性能。通过晶须增韧补强及多级增韧机制,借助宏微观性能结构关系和力学分析方法,设计出各类高技术陶瓷。

陶瓷材料设计的一个重要课题是陶瓷复合材料设计,主要是借助计算技术和根据陶瓷复合材料界面微观结构与宏观力学性能之间的定量关系,对陶瓷复合材料进行设计,建立材料设计专家系统。

近年来,渐变功能材料设计(FGM 梯度功能材料)成为材料设计的热门话题。通过控制材料成分和微结构的连续变化,从而合成功能逐层变化的材料。设计内容包括以缓和热应力为目的的渐变功能材料,其接触高温的一面采用陶瓷而具有耐热性,中间是异种材料,沿厚度方向逐渐变化,其成分、结构和空隙达到最佳分布而能够有效地缓和热应力。

值得一提的是,日本人曾提出,按均匀混合材料的数据和经验法进行材料设计,采用反向设计的流程图,以形状和使用条件等材料技术要求为基础,用材料辅助设计系统对原材料的组合和合成方法进行选择,设定原材料的混合比和显微组织分布,估计材料内部物理性能分布,然后根据此设计使用条件下的温度和热应力。

(6) 高分子材料设计

目前,高分子材料设计的焦点是:高性能聚合物结构材料、非线性光学材料、导电共轭聚合物及发光聚合物四种材料。主要研究工具是分子设计和计算技术。例如,采用分子模拟方法预报实验中难以测定的高分子晶体结构及其力学性能;通过分子结构的多变性—结构性能关系的理解而实现分子“剪裁”和高分子材料的“形态工程”,从而实现聚合物的多功能化,构想器件集成新途径;通过设计构造导电共聚物,开发功能高分子材料在能源、通信、光电子器件、传热器、电磁屏蔽、隐身和金属防腐等技术中的应用。

此外,高分子材料设计的研究内容还应该包括分子结构和链结构模型设计,以及新型高分子材料合成反应技术路线设计。

0.3 材料设计的主要技术途径

0.3.1 知识库与数据库技术

计算机的材料知识库和性能数据库具有一系列优点,可与人工智能技术相结合,构成材料性能预测或材料设计专家系统。计算机的材料知识库和性能数据库还具有数据优化、数据独立、数据一致、数据共享和数据保护等优点。数据库管理系统又分为层次型、网络型和关系型三种。关系型数据库管理系统的出现,促进了数据库的小型化和普及化,使得在微机上配置数据库系统成为可能。除了数据管理软件外,数据的收集、整理和评价是建立数据库的关键。一个材料数据库通常应包括材料的性能数据、材料的组分、材料的处理、材料的试验条件以及材料的应用和评价等。利用大型知识库和数据库辅助材料设计的典型例子是日本山岛良绩和岩田修一等建立的计算机辅助合金设计(CAAD)系统。

0.3.2 材料设计专家系统

材料设计专家系统是指具有相当数量的与材料有关的各种背景知识,并能运用这些

知识解决材料设计中有关问题的计算机程序系统。专家系统的研究始于20世纪60年代中期,近年来应用范围越来越广。专家系统包括一个知识库和一个推理系统。专家系统还可以连接数据库、模式识别、人工神经网络以及各种运算模块。这些模块的综合运用可以有效地解决设计中的有关问题。材料设计专家系统大致有以下几类:①以知识检索、简单计算和推理为基础的专家系统;②以计算机模拟和运算为基础的材料设计专家系统;③以模式识别和人工神经网络为基础的专家系统;④以材料智能加工为目标的材料设计专家系统。

0.3.3 计算机模拟技术

材料设计中的计算机模拟对象遍及从材料研制到使用的全过程,包括合成、结构、性能、制备和使用等。随着计算机技术的进步和人类对物质不同层次的结构及动态过程理解的深入,可以用计算机精确模拟的对象日益增多。材料设计的计算机模拟,按模拟尺度可以分为三类;

① 原子尺度模拟计算。所用的方法主要是分子动力学方法和蒙特卡洛方法。分子动力学方法应用极为普遍,它根据粒子间相互作用势,计算多粒子系统的结构和动力学过程,用这些方法可计算各种物系的结构和性质。

② 显微尺度模拟计算。这类计算以连续介质概念为基础。例如,功能梯度材料是物相或化学组成从一方向另一方连续过渡的复合材料,其最大优点是温度梯度大时热应力分散,适于在航天等领域中作结构材料,在研制梯度材料过程中,可用计算机模拟方法计算应力分布,为寻找合理的结构提供依据。此外,应用热力学方法,预测材料的相变过程及相变产物的显微结构,也属于此类研究范畴。

③ 宏观尺度模拟计算。该方法一般与材料或材料部件的工业生产有关。例如,非晶态合金一般用液态合金经激冷而成。在生产非晶态合金宽带时,必须保证宽带中没有晶化“缺陷”,这就要求所用设备工艺条件以保证获得均匀高速的冷却条件。采用计算机模拟计算液体合金快冷时的传热传质过程,有助于设计合理的设备和工艺,以保证产品质量。

第一篇 材料现代设计理论

在与材料设计相关的所有领域中,原子结构是所有模型和方法的基石,它已经在分子生物学和药物设计中得到证实。目前在电子、原子层次上的计算机模拟已经发展到一个关键时期。先进理论计算方法和超级计算机结合,以前所未有的细节和精度在电子、原子层次上理解材料的行为,导致了一个新的交叉学科的诞生,即计算材料学与材料设计学。利用计算技术不仅能模拟实验,而且可以在着手制备材料前设计材料和预测其性质。如果说过去的理论解析方法是将实际体系孤立化和理想化,然后求解基本关系和定律,那么现代计算方法的目标是尽可能多地考虑外界环境的影响,从而获得真实的材料系统和结构。计算材料学正是在这样的背景下,处于希望与困难共存的发展阶段。

在设计具有设定力学、热学、化学、电磁学和光学性质的材料时,有一个基本假设:宏观体系的性质与分子或原子团簇的性质有关并可由其推断。许多理论上的探索集中在寻找这个统一的概念和方法。电子理论的一个重大突破是由 Hohenberg, Kohn 和 Sham 提出的局域密度泛函理论。他们证明了一个多电子体系的基态能量是电子密度的泛函。这个理论不仅对离子、共价和金属大块材料而且对分子和原子团簇的基态性质的预测都有惊人的准确性,为弥补原子尺度性质和宏观性之间的巨大鸿沟提供了一个统一的适用方法。

力学性质对结构或非结构材料都具有重要意义。事实上,早期固体物理的目标是利用量子力学研究固体的电学和磁学性质,而力学性质的研究通常以晶体缺陷(如位错)的经验模型为基础。随着理论方法和计算技术的发展,使量子理论和材料可观测的力学行为之间的有意义的比较成为可能。例如,第一原理计算解决的问题已经包括①成键、结合和相稳定性;②第三元素的作用,反相畴和其他缺陷对金属间化合物结构、电学和力学性质的影响;③Ni-Al 和 Ti-Al 系金属间化合物的塑性与电子结构和成键性质的关系,尤其是 p-d 杂化性质和电荷分布的方向性等。

最新的研究成果表明,第一原理计算作为从头设计材料的基本物理工具,有广泛的发展前途。利用新的理论、计算方法和计算机的容量,可以预测多元金属间化合物的能量,这将有助于开发新的有序合金。人们最终希望发展变形和断裂过程的第一原理模型,使用台式工作站就能胜任新材料力学性质和行为的预测,避免大量重复性实验。量子力学是惟一能预测相结构和稳定性的理论,它能正确描述价电子的成键行为,正在取代经典的离子性和电负性等概念,提供了更可信的概念去理解金属和合金的成键。

应当指出,目前并非所有的材料问题都是量子力学的,至少可以说量子力学尚不能解决材料计算设计的全部问题。因而,分子动力学应运而生,并且在处理材料性能模拟问题方面占了很大份额。此外,在处理复合材料、无机非金属材料,乃至高分子材料时,其宏观性能的求解,主要依赖于经典力学或细观力学理论。

本篇根据当今材料科学的研究对象,汇编了近代电子理论、分子动力学、化学键理论、复合材料力学基础等内容,目的在于为从事材料设计的学者打下初步基础。

第一章 现代电子理论

从原子或电子尺度上进行合金设计已成为当前材料科学中最为活跃的前沿领域之一,这一领域的工作目的在于能够从分子、原子或电子层次上探讨和认识材料的微观结构与宏观性质的相关机制,开发新的材料。这一理论有助于理解材料的电、磁、热及光学行为等许多方面的问题。

1.1 原子间的相互作用及自由电子近似

1.1.1 原子间的相互作用

晶体的性质取决于原子间的结合,原子结合成晶体的键合类型有以下几种。

1. 离子键

离子键也称为极键、异极键、电价键,是带异类电荷的离子间的静电吸引的结果。例如NaCl, Na^+ 和 Cl^- 离子结合成晶体,这种键称为离子键。物质的化学稳定性取决于外层电子结构的组态,惰性气体的化学性质不活泼,是由于其外层的八个电子完全充满 ns 和 np 支壳层,这种外层电子结构是特别稳定的组态,离子化合物稳定是原子通过失去或得到一个或几个电子形成满的 $ns + np$ 支壳层,NaCl化合物中的 Na^+ 离子具有氖的电子组态, Cl^- 离子具有氩的电子组态。离子化合物 A_xB_y 对晶体结构的惟一限制是A和B型离子的最近邻数必须与化合比 x/y 成反比。两类离子的相对大小对晶体结构也有影响。这些特点限制了离子晶体的密堆,使其最高配位数不超过8。图1-1是一些离子化合物的晶体结构。

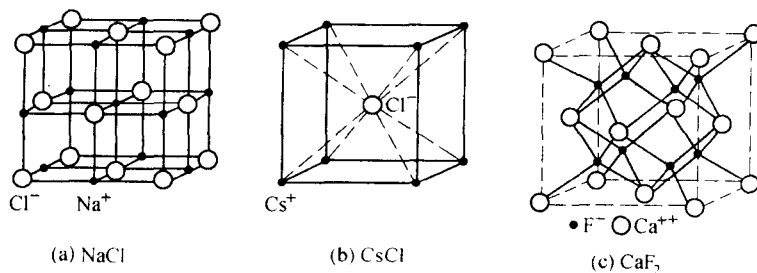


图 1-1 典型离子化合物的晶体结构

通常,以离子键结合的晶体具有高的熔点、强度和硬度,而热膨胀系数较低,这些性质表明离子间结合力很强。离子键的电子都束缚在各个原子的原子轨道上,对导电性没有贡献,因而离子晶体是绝缘体。但在熔化状态,可借助于离子迁移导电。