

高 等 学 校 教 材

材料设计教程

CAILIAO SHEJI JIAOCHENG

戴起勋 赵玉涛 主编 陶杰 陈志刚 主审



化学工业出版社

TB3/125

2007

高等学校教材

材料设计教程

戴起勋 赵玉涛 主编
陶 杰 陈志刚 主审



化学工业出版社

· 北京 ·

材料设计与模拟已发展成为一个新兴的学科领域。全书体系分四个层次：首先介绍材料设计的基本概念和内涵，材料设计的主要技术与途径；在材料设计主要技术的基础上，进一步介绍材料设计的第一性原理计算、相图热力学设计、数值模拟设计和半经验设计与预测等方面的思路、方法和应用实例；然后介绍目前研究和应用比较典型的设计领域的模拟设计方法及所取得的成果，如复合材料、材料加工过程、材料变形与断裂和材料表面技术等模拟设计等；最后以大量实例介绍了目前国际上材料模拟与设计的部分最新研究成果和发展趋势。本书重点论述各种计算途径的方法、思路、特点、应用及其局限性。

该书既是材料类各本科专业学生的公共知识平台教材，也可以作为研究生课程教学的教材或参考书，还可作为从事材料工作技术人员的参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

材料设计教程/戴起勋, 赵玉涛主编. —北京: 化学工业出版社, 2007.9

高等学校教材

ISBN 978-7-122-00983-8

I. 材… II. ①戴…②赵… III. 材料-设计-高等学校-教材 IV. TB30

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 128630 号

责任编辑: 杨 菁 彭喜英

文字编辑: 李 玥

责任校对: 凌业男

装帧设计: 史利平

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 装: 化学工业出版社印刷厂

787mm×1092mm 1/16 印张 16 $\frac{3}{4}$ 字数 426 千字 2007 年 9 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: 29.00 元

版权所有 违者必究

前言

材料设计科学是综合了材料科学、数学、物理学、化学、力学、计算机科学和工程科学等学科发展起来的交叉学科领域,由于逐渐在材料科学与工程学科各领域中发挥了巨大的作用而发展成为一个新兴学科领域。现代材料科学与工程的研究,几乎是各个领域都涉及材料的计算、模拟及设计的内容。现代企业在技术开发、产品设计中也都会使用相关软件或方法来进行优化设计、模拟,并在生产加工过程中实现计算机控制,以提高产品质量。

随着科学与技术的发展,对高校的人才培养提出了更高的要求,各学科、专业的内涵也发生了很大的变化。有关材料设计与模拟的基本概念、思路方法 and 应用特点等基本知识已逐渐纳入高校人才培养计划中成为必修的课程内容,这已成为大家的共识。因此,近年来许多高校在研究生、本科生中都相继开设了材料计算学、材料计算设计或材料模拟设计等名称的课程,特别是研究生教学计划中,几乎都设置了名称不一、程度不一的课程。目前,虽然也出版了一些著作或教材,但基本上都是从计算设计理论角度来描述教材的内容,在面向工科类学生教学授课时有较大的难度,实际应用性也比较欠缺。

本书特点是层次结构较系统科学、知识概念突出应用性、内容实例注重新颖典型。

本书较系统地介绍了第一性原理计算方法、各种计算机模拟技术、相图设计,也介绍了传统经验计算设计等内容。全书体系分为四个层次:第一为材料设计的基本概念和内涵,材料设计的主要技术与途径(第1、2章),以使读者对材料设计科学有一个宏观的认识和掌握材料设计的基本概念;第二部分是在材料设计主要技术的基础上,进一步介绍材料设计的第一性原理计算、相图热力学设计、数值模拟设计和半经验设计与预测等方面的思路、方法和应用实例,分别为第3~6章;然后在第7~11章介绍比较典型的材料领域模拟设计方法及其研究应用,如复合材料、材料加工过程、材料变形与断裂和材料表面技术等模拟设计。最后,作为正在快速发展中的学科交叉领域,第12章以大量实例介绍了目前国际上材料模拟设计的部分最新研究成果和发展趋势。

在各部分内容的取舍上突出应用性,理论及模拟理论基础的演化过程一般不作详细介绍,重点是论述各种计算途径的方法、思路、特点、应用及其局限性。因为本书主要是作为材料类各专业本科生或研究生的教材,所以在内容、体系上注重其教学适用性的特点。

对于具体材料及设计领域的各章,在内容安排上力求选择新而典型的成功研究成果。例如:在第5、11章分别选取了黄克智教授主持的国家自然科学基金重大项目“材料的宏微观力学与强韧化设计”所取得的部分杰出成果;第9章收入了翁宇庆教授等主持的973项目“新一代钢铁材料重大基础研究”所取得的成果;在第3章选取了Lenente Vitos和G. B. Olson等利用第一性原理计算设计奥氏体钢模量参数、谢佑卿等高温Ti合金的优化设计成果;第10章部分内容编译了Brian Cox等在2006年《Science》期刊上报道的复合结构裂纹形成模拟的成果;第12章则更是重点选取了在《Science》、《Nature》、《Acta Mater.》、《Materials Today》等国际著名刊物上最新报道的材料计算与模拟方面的最新研究成果;书中各章许多有关内容还参考了《Comput. Mater. Sci.》、《CALPHAD》、《Mater. Sci. & Eng.》等其他国际著名刊物上最近报道的研究成果。有许多内容是交叉的,如凝固数值模拟放在第9章,是以内容特点来考虑的,其他各章内容也有类似的情况。所举的一些实例是

研究者应用计算理论或模拟软件解决实际问题的研究成果,虽不能说是材料计算与模拟设计研究的准则,但可给大家提供一个应用计算(模拟)设计理论与方法来研究问题的思路、方法和启示。

编者从事材料模拟设计开发方面的研究已有多年,如奥氏体钢力学性能和相变热力学等参数的数值模拟计算、原位增强铝基复合材料的优化设计等。随着材料科学的发展和教学的改革,编者近年来为研究生、本科生开设了计算材料学和材料模拟设计的课程,不断地学习新知识、积累资料充实教学内容。本教材侧重于描述材料各领域计算设计与模拟的思路、方法、应用、可行性及可靠性。另外,金属材料、无机材料、高分子材料和复合材料等方面的内容与例子尽量都能兼顾到,以扩大学生的知识面,增强学生的材料科学与工程(MSE)学科素质。对本科生开设该课程,目的是使学生了解和掌握材料设计与模拟的基本概念、思路方法和应用特点等基本知识。在研究生教学中,在基本知识的基础上根据不同学科的内涵可在某些方面深入介绍。利用该教材,教师在授课时可根据本科生或研究生的教学要求和学时数,可选择重点授课的内容。在讲授过程中应尽可能地补充一些最新研究成果的实例和图片,以取得更好的教学效果。另外,根据具体情况可安排一些计算模拟实验。

材料设计科学发展到现在,逐步形成了较完整的体系,但毕竟还处于初级阶段。因此,虽然该教材是新的体系,但还有进一步完善的较大空间。在材料科学与工程领域,有关设计与模拟的研究成果很多,不胜枚举。由于本书篇幅有限,并且限于编者的水平和占有的资料,所以难以一一概全、重点而典型。有关研究成果中建模及理论依据一般不作详细介绍,读者如有兴趣可查阅原始文献。

本书为江苏大学品牌、特色专业(江苏省金属材料工程品牌专业、江苏省材料成型与控制特色专业和江苏省无机非金属材料工程特色专业)建设的重要内容之一。是江苏省高等学校立项精品教材。本书第1、2、4~6章由戴起勋教授编写,其中毕凯博士参与了第2、4章的编写工作,第7~9章由赵玉涛教授编写,第10章由戴起勋教授和刘军教授编写,第11章由刘军教授编写,第3、12章由袁志钟博士编写。全书由戴起勋教授和赵玉涛教授构思、统稿,由南京航空航天大学陶杰教授、江苏工业大学陈志刚教授主审。编写过程中参考了许多国内外文献资料,主要参考文献列于各章后,在此谨向所有参考文献的作者诚致谢意。刘瑜、韩剑、曹健峰、夏小江、李长胜、刘瑞霞、何毅、陈曦等研究生对部分有关文献进行了翻译,江苏省教育厅对立项精品教材给予了支持,化学工业出版社对本书的出版付出了辛勤的劳动,在此一并表示衷心的感谢。

该教材既是材料类各本科专业学生公共知识平台课程的教材,也可以作为研究生课程教学的教材或参考书,还可作为从事材料工作技术人员的参考书。限于编者的知识水平,书中难免有谬误,敬请同行和读者批评指正,以利于今后的补充、修改和完善。

戴起勋 赵玉涛

2007年6月于江苏大学

目 录

第 1 章 材料设计概述	1	2.8.2 遗传算法	36
1.1 材料设计发展的历史与作用	1	2.8.3 分形理论	38
1.1.1 材料设计的发展阶段	1	2.8.4 其他方法	40
1.1.2 材料设计的发展概况	3	本章小结	41
1.2 材料设计范围与内容	7	习题与思考题	41
1.3 材料设计的层次与特点	8	参考文献	42
1.3.1 材料设计的层次	8	第 3 章 基于第一性原理的材料设计	44
1.3.2 多尺度关联模型	10	3.1 原子相互作用势的计算应用	44
1.3.3 材料设计的特点	12	3.1.1 第一性原理原子间相互作用对 势的严格表达	44
1.4 材料设计的类型和方法	12	3.1.2 陈氏晶格反演定理	45
1.5 材料设计的任务	13	3.1.3 基于 <i>ab initio</i> 计算方法的理论 模型	46
本章小结	14	3.2 高温 Ti 合金的优化设计	48
习题与思考题	14	3.2.1 特性原子序列信息	48
参考文献	15	3.2.2 fcc-TiAl 合金信息	48
第 2 章 材料设计的主要技术与途径	16	3.2.3 降低 fcc-TiAl 化合物脆性的信息 综合	49
2.1 材料设计的知识库与数据库	16	3.3 奥氏体钢 <i>ab initio</i> 计算设计	50
2.2 材料设计的专家系统	17	3.3.1 理论基础	51
2.3 基于第一性原理的计算设计	18	3.3.2 奥氏体不锈钢模量的计算设计	53
2.3.1 基本理论的近似假设	19	3.4 超硬材料计算设计	54
2.3.2 密度泛函理论	19	3.4.1 超硬材料体积弹性模量	54
2.3.3 准粒子方程 (GW 近似)	20	3.4.2 β -Si ₃ N ₄ 的电子结构	55
2.3.4 Car-Parrinello 方法	21	3.4.3 β -C ₃ N ₄ 的计算设计与开发	56
2.4 材料设计的计算机模拟	22	3.4.4 c-BCN 设计与开发	56
2.4.1 分子动力学模拟	22	3.4.5 低压缩系数金属氮化物	57
2.4.2 蒙特卡罗模拟	23	本章小结	57
2.4.3 人工神经网络在材料设计中的 应用	24	习题与思考题	58
2.5 合金特征晶体理论	25	参考文献	58
2.5.1 合金相统计热力学理论	27	第 4 章 相图热力学计算设计	60
2.5.2 合金晶体物理与化学计算框架	27	4.1 相图优化和计算过程	60
2.6 基于相图计算的材料设计	27	4.2 CALPHAD 相图计算	61
2.6.1 相图热力学计算模型	27	4.2.1 实际合金集团数据库	61
2.6.2 Md 法计算相界成分	31	4.2.2 无铅微焊材料的设计计算	62
2.6.3 CALPHAD 计算模式	31	4.2.3 超级奥氏体钢相平衡的计算 预测	64
2.7 基于数据采掘的材料设计	34	4.2.4 Ti 合金超塑性的 Md 法计算	
2.8 数学方法在材料设计中的应用	34		
2.8.1 有限元法	34		

设计	66
4.3 ab initio 和 CALPHAD 有机结合的 计算方法	67
4.3.1 ab initio 应用于 CALPHAD 能量 计算	68
4.3.2 ab initio 应用于 CALPHAD 相图 计算	69
4.3.3 ab initio 对动力学计算的贡献	70
4.4 奥氏体钢组织稳定性的数值计算 设计	72
4.4.1 高温组织稳定性	72
4.4.2 中温组织稳定性	74
4.4.3 低温组织稳定性	75
4.5 铜合金热力学计算模拟	76
4.5.1 热力学平衡关系	76
4.5.2 计算模型及程序	77
4.5.3 材料热物理性能的计算模型	77
4.5.4 模拟计算结果与验证	79
4.5.5 三元铜合金相图计算	80
4.6 铝合金热力学平衡相计算	83
本章小结	85
习题与思考题	85
参考文献	86
第 5 章 材料数值模拟设计	88
5.1 概述	88
5.1.1 材料研究模型化	88
5.1.2 数值模型化与模拟	89
5.2 材料表面激光作用的数值模拟	90
5.2.1 模拟的基本数学模型	90
5.2.2 温度场演化的模拟	92
5.2.3 细晶化和非晶形成的预测	94
5.3 工程应用层次的材料数值计算	95
5.3.1 系统设计思路	95
5.3.2 奥氏体钢强度的数值计算	96
5.3.3 奥氏体钢冲击韧度的数值 计算	98
5.3.4 高性能钢的设计与应用	99
5.4 形状记忆合金的计算模拟	101
5.4.1 边界设计及有限元方法	101
5.4.2 诱发相变热力学	103
5.4.3 应力诱发相变	104
5.4.4 铁基形状记忆合金 TRIP 钢的马氏体 相变模拟	104
5.5 奥氏体不锈钢应力腐蚀寿命预测与	

计算设计	108
5.5.1 奥氏体不锈钢应力腐蚀寿命曲线与 设计参数	108
5.5.2 奥氏体不锈钢应力腐蚀疲劳寿命 预测	110
5.5.3 奥氏体不锈钢应力腐蚀敏感性 判据	110
5.5.4 奥氏体不锈钢应力腐蚀疲劳 机理	111
本章小结	113
习题与思考题	113
参考文献	113

第 6 章 基于数据采掘的材料设计与预测

6.1 基于数据采掘的半经验设计方法	115
6.1.1 复杂数据信息采掘原理	115
6.1.2 复杂数据信息采掘各种算法的长处和 局限性	116
6.1.3 数据采掘法经验材料设计的 应用	119
6.2 合金设计	124
6.2.1 合金设计技术概述	124
6.2.2 高合金超高强度钢设计	126
6.3 基于组合方法的多组分新材料合成 设计	129
6.3.1 电子材料的发现	129
6.3.2 新型磁性材料	130
6.3.3 多相催化剂开发	130
本章小结	131
习题与思考题	132
参考文献	132

第 7 章 结构复合材料的设计

7.1 复合材料的设计与方法	133
7.1.1 复合材料的可设计性	133
7.1.2 复合材料设计的研究方法	134
7.1.3 复合材料基体与增强体选择	136
7.2 复合材料力学性能计算模型	138
7.2.1 连续纤维增强复合材料性能	138
7.2.2 短纤维增强金属基复合材料	141
7.2.3 颗粒增强复合材料的弹性和 强度	143
7.3 复合材料性能相关性的计算模型	145
7.3.1 性能相关性的计算模型	145

7.3.2 有限元模拟与分析	146	9.3.2 焊接热裂纹的模拟技术	183
7.4 纳米复合材料有效弹性的 计算	148	9.3.3 焊接应力与残余应力的模拟 预测	185
7.5 纤维增强复合材料的力学失效与计算 模拟	150	9.4 金属塑性成型模拟	187
7.5.1 短纤维增强复合材料疲劳性能 模型与预测	150	9.4.1 金属塑性成型模拟的基本步骤	187
7.5.2 纤维增强复合材料压缩失效 模拟	152	9.4.2 钢锭锻造形变过程模拟	189
本章小结	154	9.4.3 AZ31 合金深拉伸过程模拟	190
习题与思考题	154	9.4.4 控轧钢形变诱发相变的计算机 模拟	193
参考文献	154	9.4.5 薄板冲压工艺一体化模拟技术	195
第 8 章 功能复合材料设计	156	本章小结	197
8.1 功能复合材料设计概述	156	习题与思考题	197
8.1.1 功能复合材料种类	156	参考文献	197
8.1.2 功能复合材料的设计特点	157	第 10 章 材料变形与断裂的介观 设计	198
8.1.3 金属基功能复合材料的设计 方法	159	10.1 概述	198
8.1.4 仿生复合材料的设计	162	10.2 颗粒增强铝基复合材料的力学行 为模拟	199
8.2 热功能复合材料的设计	164	10.2.1 高体积分数颗粒增强复合材料 力学行为模拟	200
8.2.1 复合材料比热容加和性原理	164	10.2.2 颗粒尺寸效应的数值模拟	200
8.2.2 复合材料热膨胀系数的计算	164	10.2.3 颗粒增强铝基复合材料的界面 力参数	201
8.3 热防护梯度功能材料设计	166	10.2.4 复合结构界面裂纹形成的 模拟	203
8.3.1 基本设计思想	166	10.3 裂端扩展过程的分子动力学 模拟	205
8.3.2 基本设计方法	168	10.3.1 计算模型	206
8.4 其他功能复合材料的设计	169	10.3.2 裂纹尖端位错发射	207
8.4.1 阻尼复合材料	169	10.3.3 三重嵌套模型和关联参照 模型	209
8.4.2 零膨胀复合材料的设计 模拟	170	10.4 周期载荷下裂纹扩展的分子动力学 模拟	210
本章小结	172	10.4.1 研究方法	211
习题与思考题	172	10.4.2 模拟结果与分析	212
参考文献	173	本章小结	213
第 9 章 材料成型加工过程模拟设计	174	习题与思考题	214
9.1 概述	174	参考文献	214
9.2 铸造工艺过程的数值模拟	175	第 11 章 材料表面技术模拟与设计	216
9.2.1 凝固过程数值模拟基本方法	176	11.1 概述	216
9.2.2 温度场数值模拟及收缩缺陷 预测	177	11.2 多晶薄膜生长过程的模拟	217
9.2.3 应力场的模拟	177	11.2.1 FACET 模型及模拟分析	217
9.2.4 铸件微观组织的模拟	178	11.2.2 薄膜岛状结构形成的动力学	
9.3 材料连接成型过程模拟	181		
9.3.1 焊接热循环主要参数的数学 模型	181		

Monte Carlo 模拟	220	12.1.1 ab initio 分子动力学模拟	
11.2.3 基于 Wolf-Villain 模型的薄膜		模型	239
生长模拟	222	12.1.2 高压下材料结构的鉴别	240
11.3 表面涂覆层制备的数值模拟	224	12.1.3 高压化学反应	240
11.3.1 PVD 法和 CVD 法的数值		12.1.4 熔化温度的计算	241
模拟	224	12.2 高分子材料设计的新方法	241
11.3.2 等离子热喷涂数值模拟方法	226	12.3 纳米晶金属的形变	243
11.3.3 等离子喷涂温度场数值		12.3.1 金属纳米晶形变机理模拟	243
模拟	228	12.3.2 纳米压痕(刻痕、压坑)的原子	
11.4 表面涂覆残余应力的模拟计算	231	模拟	244
11.4.1 热喷涂残余应力分析及		12.4 材料模拟设计应用进展实例	247
模拟	231	12.4.1 新材料开发	247
11.4.2 高温梯度复合涂层残余应力		12.4.2 新理论研究	250
数值分析	234	12.4.3 新材料制备技术	253
本章小结	237	本章小结	259
习题与思考题	237	习题与思考题	259
参考文献	237	参考文献	259
第 12 章 材料模拟设计研究进展	239		
12.1 极端条件下的 ab initio 模拟	239		

第1章

材料设计概述

材料设计是材料科学发展的必然趋势,材料设计的提出是材料科学方法论的一次革命。材料设计使材料科学方法论由“选择”(select)转为“设计”(design),从而大为降低了新材料开发成本,缩短了新材料的研制周期,而且使材料科学的发展进入了一个新的台阶。早期的一些名词有:数量冶金学、计算金属学、合金设计、计算机模拟、计算机分析与模型化等。目前在国际上基本都认可了“计算材料学”、“材料设计学”。对金属来说,更多的是采用“合金设计”。有人给材料设计下的定义是“按照科学原理制备预先确定性能目标的材料”,该定义显得很苛刻。目前,人们所进行的工作离此定义距离太远了。谢佑卿等^[1]认为对待材料设计,也要和对待材料科学一样,应以历史的发展的观点来看待。为此给材料设计下了一个比较宽容的定义:材料设计是依据积累的经验、归纳的实验规律和总结的科学原理制备预先确定目标性能材料的科学。

1.1 材料设计发展的历史与作用

1.1.1 材料设计的发展阶段

长期以来,材料研究在大多数情况下是先试制出系列材料,然后根据用途选择材料。这种研究要依赖于大量的实验,进行大面积的筛选才能得到比较好的材料。这种研究方法有很大的盲目性和偶然性,并且要消耗大量的人力、物力和时间。采用计算机辅助设计或模拟仿真试验进行材料设计,可以用比较少的实验获得比较理想的结果。例如:Hachiro Ijuin等利用相图分析了三元合金的液相外延生长机理,在此基础上利用计算机进行辅助设计,结果与实验吻合得很好。东京大学 Makishima 等利用玻璃材料的数据库和知识库开发了一个玻璃材料计算机辅助设计系统。利用计算机技术,材料科学的发展走材料设计之路,从理论到实际两方面向人们提供了材料研究由必然王国到自由王国的可能。

任何一门科学的发展,在不同历史时期的内涵是不同的,它决定于该时期社会生产力和科学技术的水平。材料科学的发展也不例外。金属、陶瓷、塑料等各种材料的发展都经历了简单到复杂、宏观到微观、表面到本质、盲目到理性、偶然到必然、经验到理论的过程。如果把它们的发展历程和研究开发都认为是具有材料设计的内涵,那么,可将材料设计分为以下几个阶段^[1]。

1.1.1.1 材料的经验设计阶段

这一阶段人们是根据积累的经验来研究和制备材料的,如调整钢中的成分以制造锋利的刀剑等工具;调整矿砂的种类和比例生产各种特性的玻璃等。虽然此时材料作为一门科学还尚未形成,还处于经验积累的阶段,但是这种具有预定性能目标的材料制备,尽管是在很大程度上还带有盲目性和朦胧的意识,也可以认为是具有了材料设计的初期内涵。

1.1.1.2 材料的科学组织设计阶段

自从金相显微镜被用于观察材料的组织形貌后,发现材料的性质与组织密切相关,宏观热力学和溶液理论成为解释组织与成分和工艺关系的理论基础,这时材料科学进入了金相学阶段。从此,人们有目的地通过调整材料的成分,改进制造生产工艺,以获得特定的组织来保证材料的性质符合预定的要求。式(1.1)表示了组织设计的内涵:

$$Q_k = \sum X_{kp} (Q_{kp} + \Delta Q_{kp}) \quad (1.1)$$

式中, Q_k 是材料的总体性质; Q_{kp} 是材料的各项性质; X_{kp} 是 k 种材料 p 相的浓度百分数; ΔQ_{kp} 是相的形状、大小和分布及组元浓度的函数。

Q_k 并不是性质 Q_{kp} 的简单相加,而是在简单相加式中加入一个相的相关修正函数。要进行定量的组织设计必须知道各相的性质 Q_{kp} 以及各相的相对含量 X_{kp} 和 ΔQ_{kp} 。然而在组织设计的初级阶段,这些条件都不能满足,当时对 Q_{kp} 和 ΔQ_{kp} 只有定性的了解,所以也只能进行定性的材料设计。

1.1.1.3 材料的相结构设计阶段

20 世纪初,英国物理学家 W. H. Bragg 和 W. L. Bragg 父子俩首次应用 X 射线衍射方法测定了 NaCl 的晶体结构,开创了 X 射线晶体结构分析的历史,建立了现代晶体学。使人们对材料的结构认识由组织结构层次向相的结构层次深入。随之,材料设计也进入了相结构设计阶段。

晶体学的形成,使人们对材料相结构认识得到了深化,从而大大丰富了材料科学的内容,也增加了为获得预定性能目标而进行材料设计的手段。例如,为了提高合金的强度可以采用固溶强化、弥散强化、细晶强化等多种方法。位错理论所揭示的现象促进了合金的塑性变形、加工硬化、回复再结晶等理论的建立和发展。合金强度的理论计算获得了很大的进展,材料设计朝着定量化的方向迈出了重要的一步。

在合金相中,组元浓度可在比较大的范围内变化,原子的排列服从一定的统计规律,为了反映合金相中原子排布的特征,促使宏观热力学向统计热力学发展,人们选取适当的原子排布模型求得的 Gibbs 自由能、生成热等热力学性质随浓度的变化。合金统计热力学的建立促使对合金设计具有重要意义的相图由实验测定向理论计算方向发展。

统计热力学、晶体学、位错理论等材料科学中的理论是合金相结构层次设计的理论基础。合金相结构性质的一般关系式:

$$Q_{kp} = \sum X_{pa} (Q_a + \Delta Q_{kpa}) \quad (1.2)$$

$$q_{kp} = \sum X_{kpa} (q_a + \Delta Q_{kpa}) \quad (1.3)$$

式中, Q_{kp} 是 p 相的摩尔性质; q_{kp} 是 p 相的平均原子性质; X_{kpa} 是 p 相中 a 组元的浓度百分数; Q_a 是 a 组元单质的摩尔性质; q_a 是 a 组元单质的平均原子性质; ΔQ_{kpa} 是原子相关修正量,它是原子空间排布的几何特征、化学环境及浓度的函数。

纯单质的性质是由实验确定的,反映了原子相关性影响的能量和体积的修正量,可用由统计热力学导出的关系式来描述,但其中待定的相互作用参数仍需要由实验确定。这表明即使根据科学原理进行材料设计,也并不意味完全不依赖实验,只是减少了实验工作量而已。

1.1.1.4 原子结构层次设计阶段

20 世纪初,原子结构被揭示和量子力学理论的建立使人们对材料结构的认识由相结构层次向原子结构层次深入,材料设计随之向原子结构层次设计发展。

自由原子的电子结构研究揭示了元素周期表的结构本质,从而进一步发挥了元素周期表在新材料设计开发中选择组成元素的指导作用。材料的原子结构层次设计的基础,也是材料

设计走向量化的前提。其主要任务是在自由原子的电子结构已知的情况下预计同类原子聚合时,原子外层相互作用所引起的电子空间分布和能量状态的变化,进而由变化后的电子结构预计纯单质的晶体结构类型、晶体结构参数和性质。最后预计异类原子的电子结构的变化所引起的相结构和性质的变化。

材料科学的发展是依赖于实验技术的发展和学科理论水平的提高。材料科学按照从宏观到微观的结构层次顺序不断地深化,材料设计也是沿着相应的四个结构层次顺序而发展的。

材料科学理论和材料实验是材料设计的基础。材料科学的发展方向决定了材料设计的方向。材料科学中现有的理论大多数是从单一的结构层次和单一性质出发建立的。材料中各结构层次间是相互联系的,而结构又决定了性质。因此,不同结构层次和不同性质的理论必将互相沟通,逐步形成有机联系的知识系统。材料科学也必将发展成为材料系统科学。材料单一结构层次的设计也必将向材料设计系统工程发展。

1.1.2 材料设计的发展概况^[2~7]

1.1.2.1 材料设计前期研究的回顾

材料计算设计始于20世纪50年代末60年代初,前苏联开展了关于合金设计及无机化合物的计算机计算预报。前苏联学者于1962年在理论上提出了人工半导体超晶格的概念。在1969年,Easki(江崎)和Tsu(朱兆详)正式从理论和实践结合上提出了通过改变组分或掺杂来获得人工半导体超晶格。20世纪70年代美国首次用计算设计方法开发了镍基超合金。

在20世纪80年代,材料设计在理论和应用上都取得了重大的进展。所涉及的材料范围也日益扩大:无机材料、有机材料、金属材料、核材料、超导材料和各种特殊性能材料等。日本文部省组织了材料设计工作的综合研究软课题。在玻璃、陶瓷、合金钢等材料的数据库、知识库和专家系统方面开展了很多工作,取得了不少成果。1985年日本东京大学三岛良绩编写出版了材料设计的第一部专著《新材料开发和材料设计》,首次提出了“材料设计学”这一专门方向。并在大学里开设了材料设计的课程。这些成果和工作都标志着材料设计进入了一个新的发展阶段。1988年由日本科学技术厅组织功能性梯度材料(functionally gradient materials)的研究任务,提出了将设计-合成-评估三者紧密结合起来,按预定要求做出材料。为此已连续组织有关这方面课题的国际学术讨论会。

在20世纪80年代的中期,大量的材料设计在美国很多的大学和国立实验室进行,并创建了一些材料研究中心,大批的科学家被吸引在一起。比较突出的是,在美国西北大学建立了一个多元的横跨大学/生产企业/政府的钢铁研究协会(SRG)计划项目中心。该SRG中心创立了工程哲学系统,探索普遍的方法,创建了数据库,以高性能钢作为研究对象,开发材料计算设计系统。结合材料用户、供应商和设计者的观点,以材料定量性能为目的,以科学理论模型为基础,设计开发了一些新合金。在1983年的材料设计Gorden研讨会上,该材料设计系统广受好评,在美国被公认为五大权威技术,并将计算材料作为美国主要的发展方向。

1989年,美国组织了一些专业委员会进行调查分析后,编写出版了《90年代的材料科学与工程》的报告。在报告中对材料的计算机分析与模型化作了比较充分的论述,认为材料科学与工程的性质正在发生变化,计算机分析与模型化技术的进展,将使材料科学从定性描述逐渐进入定量科学的阶段。

1990年、1992年召开了以计算机辅助设计新材料开发为主题的第一、第二届国际会议。

同时,有关材料设计的国际性杂志也应运而生。如英国物理学会的“Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering”和荷兰 ELSEVIER 出版公司的“Computational Materials Science”。并且在日本的大学材料系开设了与材料设计有关的课程。美国的橡树岭国家实验室、美国国家标准和试验研究院、美国麻省理工学院、卡耐基-梅隆大学在新材料设计方面作出了重大的贡献。我国虽然比较滞后,但很重视。在“973”中设立了专题研究方向,2000 年作为重大基础研究项目,国家把材料计算设计的研究正式列入了计划。国内很多单位都设立了该研究方向,并招收硕士生、博士生。

材料设计是多学科多技术交叉的研究方向或领域。在以往的十多年中,材料设计与模拟或材料的计算机分析与模型化日益受到大家的重视,材料设计取得了良好的进展,主要是得益于物理、化学、数学、计算机、力学等其他学科的成就和材料科学本身的发展。主要有以下几个方面。

① 固体物理、量子化学、统计力学、计算数学等相关学科在理论概念和方法上都有了很大的发展,为材料的微观结构设计提供了理论基础。

② 现代计算机的运算速度、容量等技术水平有了空前的提高。几年前在数学计算、数据分析方面还难以解决的问题,现在已有可能得到解决。

③ 科学测试仪器的进步提高了试验定量测试的水平,提供了丰富的实验数据,为理论计算设计提供了必要的条件。同时反过来,在这种情况下更需要借助计算机技术将理论和实验沟通起来。

④ 材料研究和制备过程的复杂性增加,许多复杂的物理、化学过程需要用计算机进行模拟和计算,这样就可以部分或全部地替代既耗资又费时的复杂而繁琐的实验过程。特别是有些实验在现实条件下是难以实施或无法实施的,但通过理论和模拟计算却可以在无实物消耗的情况下进行理论分析,从而提供信息。

⑤ 以原子、分子为起点进行材料的合成,并在微观尺度上控制其结构,是现代先进材料合成技术的重要发展方向,如纳米粒子的组合、胶体化学方法等。对于这些微、纳米材料器件的研究对象,材料的微观计算设计是大有用武之地。

1.1.2.2 材料设计研究的热点

1995 年,美国海军科学研究实验室(Naval Research Laboratory, NRL)为制定长期战略计划,组织了专门小组对“材料科学的计算与理论技术”进行调查。调查小组报告的重点是考察原子水平上的材料研究前景。共调查了 13 个领域:新材料、半导体、光学、表面与界面、人工膜、纳米工程、化学动力学、爆燃流体动力学、材料强度与缺陷及高温材料、复合材料、聚合物及陶瓷、合金相图、磁性材料以及强相互作用系统。应该说,报告比较全面地分析了当时这些方面的研究进展。对于材料设计的研究进展和发展趋势,主要有如下几个方面。

(1) 新材料及其理论方法 在材料设计领域重要的理论计算方法有局域密度近似(LDA)、GW 准粒子近似、第一性原理的分子动力学方法,事实证明这些方法在一定的领域有很好的应用。其他方法如新赝势法、紧束缚(TB)总能量法、量子 Monte-Carlo 方法等都有了较好的进展。

应用这些计算方法,在新材料的性能预测等计算方面发挥了关键的作用。如高 T_c 铜氧化物理超导体、 C_{60} 及其衍生物、纳米材料、超硬材料、人工低维量子结构材料等新材料已从基础理论研究对象转化为实际应用对象。

随着计算机计算能力的提高,可以提出展望:将现有的理论方法尽可能移植到大规模并

行计算机上,以扩大应用范围。例如,可望 LDA 方法计算的 Supercells 含 1000 个原子上;用量子分子动力学方法计算自由能,可发展到研究材料的熔点和相变;不仅将现有方法过渡到并行计算,而且要发展更有效的新计算方法,目标是能计算几万个原子的系统;发展处理多电子效应的更好的理论方法。虽然 LDA、GW 方法取得了很好的成功,但是在强关联的磁性材料,这种从头算起的方法仍然不适用。关键问题是如何处理大系统中的电子交换-关联效应。

(2) 表面与界面的研究 在材料设计研究中,关键技术中的一个核心问题就是如何描述不同材料怎样在原子和化学水平上结合而成固体表面。在不同化学介质层之间的界面上,界面结构表现出完全不同于体材料的光、电、磁和力学等性质。那么,揭示发生在表面、界面上的各种现象的物理内涵是计算材料物理的一个任务。材料动力学行为的纳米工程也成为研究的热点,有很多重要技术中的界面问题要求在纳米尺度上和相应的时间尺度上来描述原子水平的动力学行为。例如要求设计特定技术所要求的固-固、固-液界面材料,包括控制其摩擦、磨损、优化润滑和动态接触过程等。如何利用第一性原理的计量化学来了解固体表面化学微观机制,包括氧化、腐蚀、催化等。特别是腐蚀是一个包含表面化学、相变、裂纹扩展、力学性质变化等多个材料转变的复杂过程。这些问题都寄希望于计算机能力和计算理论水平的提高,才能进一步作出科学合理的理论预测。

这里有一个微观层次与连续介质层次在理论计算方法上的相互衔接的问题。这需要从两个方面的共同努力来解决。一方面连续理论要致力于发展细观力学,另一方面要从小尺度的量子力学计算中提取出原子水平的各种参数,并使之延伸到连续理论所用的本构方程模型(constitution models)中去。

(3) 各种薄膜材料的研究开发 人工生长薄膜的过程也是原子水平上的物理学和化学所主宰的。生长过程中发生的许多现象都涉及到非平衡过程的问题。目前常用的理论分析或模拟的手段是分子动力学模拟和蒙特-卡洛模拟。关于薄膜材料的设计,要求理论和计算比实验省时省钱,能了解微观机制,并能设计和预测新材料。一般来说,按照空间尺度可分为四个计算范围,相应的理论方法分别为量子力学、经典分子动力学、多原子缺陷动力学和连续介质力学。目前,这四种方法各有自己的局限,相互之间还存在“间隙”,还无法统一,构成一体化。

(4) 复合材料的设计 复合材料有金属基、高分子聚合物基和无机非金属材料基三大类。在理论上首先应设计好作为构建单元(building block)的介观实体(entities)。这种介观实体由几十个原子至几千个原子组成,它们的结构和特性是多变的,有很强的可装配性。虽然复合材料是最具可设计性的材料,但是复合材料的设计仍然是很复杂的,目前还有赖于经验模型。在原子水平计算的介观实体的电子结构,目前可做到原子数达到 1000,但加入基体后,特别是有应力场时,情况就很复杂。当原子间势足够简单时,用分子动力学模拟,可以做到包含数百万个原子的系统,并开始用于模拟陶瓷的应力与裂纹生长之间的相互作用。复合材料在原子水平上的设计研究是富有挑战性的。

(5) 从理论上预报和计算设计材料 一般来说,在平衡态下材料的许多性能预测与实验结果符合得很好,包括力学、运输性质、热学关系等。但是实际材料大部分都是处在非平衡状态,显然,必须要解决非平衡态下材料性能预测和各种转变过程预报的各种材料计算设计的问题。更具挑战性的研究任务是,根据材料加工历史预报材料使用性能,尤其是当材料涉及表面、界面反应时这类预报则更为困难。随着先进材料的最优化使用,这种预测的必要性正在增强。

1.1.2.3 材料设计研究的挑战

美国在计算材料科学方面处于世界领先地位。十多年以前在美国已有一些公司开发了材料方面的计算软件,如 Biosym/MIS 公司,较早地在世界上推销原子水平上的有关材料光、电、磁、热等性能的计算软件。美国 Motorola 公司专门成立了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。美国惠普公司也宣称,到 2010 年,现有的微处理器都将不再被采用。因此,要加紧在理论和计算指导下,设计和开发新的材料和器件。

层次结构的设计需要有层次结构的模型。在 SRG 研究中,实用的以材料设计为目的的量子物理学已经建立了具有层次的模型,那些模型可用来设计超高强度的马氏体钢等新材料。例如,在 SRG 系统中,整合了材料科学、应用力学和量子物理等理论,在热力学角度能准确描述杂质偏聚晶界而诱发脆化的现象,采用精确的晶界原子结构进行量子物理学的计算,以表述在亚原子水平下的钢铁工程学。美国 NRL 对材料科学计算设计领域的发展趋势进行了分析,提出了所面临的以下几个方面的机遇。

① 软件并行化将有利于现有理论方法的相互结合,并可使软件发展得到商业的支持。

② 处理复杂问题的能力增强,从而使理论计算与实验配合的可能性大为提高。材料计算的精度可能提高到热化学的精度。

③ 处理电子关联效应的理论方法可望得到进步。可望实现各种材料的线性和非线性光学性质的计算。从电子结构计算中可获得原子间相互作用的唯象势。

④ 在材料动力学特性研究方面,可以覆盖从原子尺度到介观尺度的范围。计算材料强度的软件可能大为改善。相图计算设计和相变热力学与动力学方面计算预测的精度将大为提高。

1999 年美国能源部发表了关于材料部件的战略模拟计划 (strategic simulation initiative, 即 SSI 计划)。他们认为,太拉 (10^{12}) 级计算机的出现,为材料科学带来了空前的机遇。计划提出,新建立的“计算材料科学中心”要加快建设国家级的设施,组成多学科研究人员的队伍,以迎接材料模拟计算设计的革命性大发展。

SSI 计划的目标是实现可靠地计算预报实际材料性能的能力。其基本构想是:当前的计算机能力已达到可以对包括几千个原子的大系统进行求解,因此已有可能开展介观尺度上的模拟计算。介观尺度上的模拟计算结果将被输入到连续介质模型中,从而实现材料的宏观工程设计。在计算方法上必须取得突破,要做到可靠地模拟不同空间和时间尺度上的物理现象,发展所谓的“统一的多尺度模拟”(unified multiscale simulation)。关键的任务是,模拟发生在不同空间和时间尺度上的现象和过程,揭示这些层次之间的联系,探明主宰材料性能(如材料力学性能、磁学性能等)的复杂规律性。

SSI 计划提出了用计算机模拟来发展所谓的“粗粒化”(coarse graining)的数学模型和参数。“粗粒化”是指对大系统进行适当的平均化(averaging)或集团化(aggregating),各集团块中的力场将精确地用新的“重整化的”(renormalized)相互作用模型来描述。图 1.1 是适用于材料力学性能模拟计算的“粗粒化”概念示意。

“粗粒化”设想的关键问题是建立起系统的数学模型。为了建立完善的模拟计算机体系,SSI 计划提出了必须事先具备的至少五种不同的模拟模式:①发现复杂特性的新关系、新模式;②提供检验数学模型结构的基准点;③直接为数学模型计算输入参数;④与实验比较,以确认模型的适用性;⑤预报复杂材料难以进行观测的适用性。

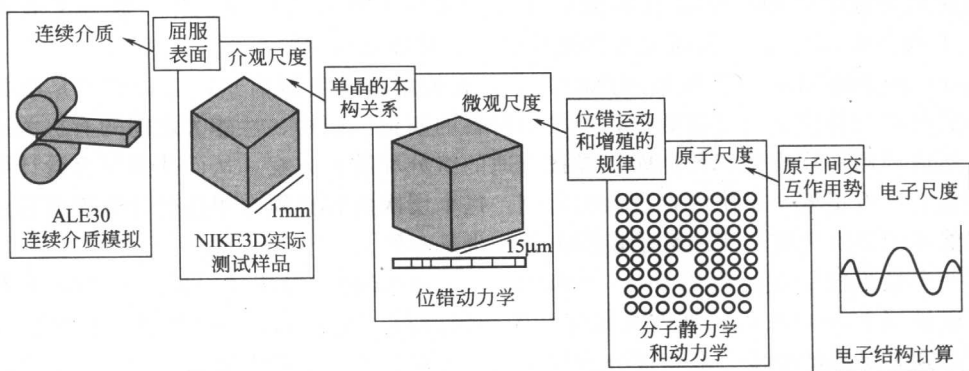


图 1.1 材料力学性能模拟计算的“粗粒化”概念示意

1.2 材料设计范围与内容^[5,8]

在材料设计的范围方面，有不同的看法。日本三岛良绩等撰写的《新材料开发和材料设计学》一书中勾画了材料设计的目标和内容，即从材料制备到使用的全过程都应是材料设计的研究范围。但也有认为单纯利用理论物理、理论化学进行从头计算的研究工作才算是材料设计。计算和模拟也是交织在一起的，常常对材料性能等参数或数值进行计算而满足材料设计要求的方法或过程称为材料计算，而对材料的各制备加工过程采用多种方法、途径进行设计以达到过程控制和预测目的的研究称为材料模拟设计或模拟仿真。

材料设计应包括理论、模型、计算、实验和统计等几个部分，因此材料设计的系统研究需要各个学科学者和专家的合作，如材料科学家、材料工程专家、化学家、数学家、物理学家、计算机专家等。一般认为材料设计的范围应该包含了从材料制备到应用的全过程，如材料的制备、材料的组织与性能、材料的使用、材料的评价与寿命预测等，如图 1.2 所示。材料

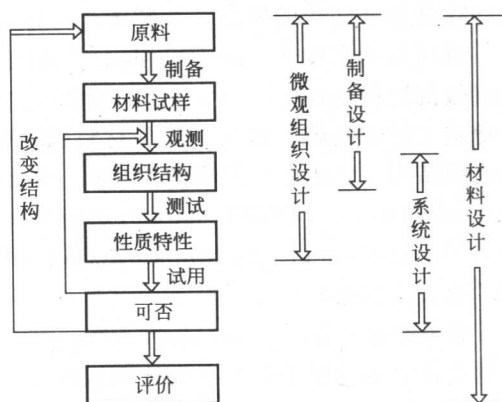


图 1.2 材料设计的范围

料计算、材料制备、特性评价和性能检测的过程基本上完成了一个材料设计周期。材料计算、材料制备、特性评价和性能检测之间的快速重复是材料发展的主要手段。材料设计要求这些步骤统一在一个系统过程中，即所谓的一体化设计。

1974 年由 M. Cohen 教授主持的 COSMAT 研究就第一次确立了材料设计研究的范围、特性和对社会的影响，强调了材料结构-性能相互关系的基本规律，描述了该领域的交叉学科的知识背景、工程实践的意义和材料整个生命周期对社会的影响。1980 年后各高校和研究所开展了大量的材料设计研究工作。美国科学基金会 (NSF) 支持的 Workshop on Material Design Science and Engineering 认为，应将 SRG 的设计工作推广到其他种类材料的设计研究上，材料的计算设计已经成为最主要的机遇。

因为材料系统分析需要确切地了解结构-性能和工艺-结构之间的关系，关键是建立它们

之间较精确的数学模型。SRG 在钢的研究方面进行了有效的研究工作,取得了有效的成果^[6]。下面介绍 SRG 在钢的研究方面设计层次及其研究内容。

Olson 领导的 SRG 首先收集用户的需求、有关材料的发展前景,更重要的是收集了大量的各类材料计算模型与试验数据,再根据材料的制备、结构、性能等之间的有机关系进行分析,然后利用计算模型和数据库,寻找合适的组分和制备方案,从而获得符合设计要求的合金。他们进行了五个层次内容设计的研究,每个层次内容必须有相应的计算模型和试验数据,当然不同层次内容所用的数学模型和方法也是不同的。

第一个最粗的层次是凝固设计 (solidification design)。采用了 Thermo-Calc 热力学程序,可以模拟 10~100 μm 尺度内金属合金的凝固过程。在过去的十多年里,材料热力学的数据已达到了足够的精度。液相成分变化预测已可包含通常的凝固缺陷。

第二个层次内容是相变设计 (transformation design)。在以往研究成果的基础上,研究了材料淬火时的动力学过程,高温下原子扩散所引起的相变规律,建立了 Thermo-Calc 平台以预测相变驱动力。目的是确定和控制加工温度等工艺参数,得到所要求的组织结构及其形态和所要求的断裂韧性等力学性能。

第三是微观力学的设计 (micromechanics design)。能计算模拟在 0.1nm 范围内的微观形变与断裂过程,以适用于连续介质模型下的应用力学原理上的计算。例如,在高温条件下晶粒容易长大而产生脆性,要控制其过程使晶粒细化。采用有限元力学分析方法,建立一定的模型准确地模拟在材料变形和断裂情况下微观结构的演化过程。现在关心的是要解决材料科学与力学的交叉问题,即所谓的相变塑性规律的计算模拟,以提供定量计算设计的依据,再转化到相变韧化的模拟,开发所谓的自适应类型的高性能钢。

第四为纳米设计 (nano design)。传统的钢回火工艺,在基体上产生了均匀分布的 1nm 数量级沉淀析出粒子,使钢的强度和塑性同时得到了提高,而位错理论的创立为强韧化设计奠定了科学基础,这是大部分材料强韧化定量计算设计的可能性。如 Hall-Petch 公式就是组织结构与性能之间典型的关系式。由于高分辨率测量仪器的进步,如 transmission electron microscopy (TEM)、atom-probe field-ion microanalysis (APFIM)、X-ray diffraction (XRD)、small-angle neutron scattering (SANS) 等先进仪器的诞生,使纳米级设计能力得到了很大的发展。

第五是量子设计 (quantum design)。量子设计是材料电子水平上的设计,SRG 也需要用量子力学在亚原子水平上设计钢材料。可研究材料杂质引起的材料晶界脆性、晶界原子结构的精确模型,以满足工业应用钢的实际设计需要。

在当今信息时代,新材料的研发能力主要取决于信息技术的巨大进步。扩展的计算能力和材料科学最新的数字设备成为主要的研发工具。宽广的材料计算的发展趋势使得未来的设计成为可能。开发描述材料连续统一体的不同类型的模型,并且在亚原子水平上可以用来修正概率密度函数理论,可以形成一个有效地联结长度尺寸的途径,建立更多的多元尺度行为下的模型是很有可能。

1.3 材料设计的层次与特点

1.3.1 材料设计的层次

材料设计的主要工作及其相互关系如图 1.3 所示。

材料计算设计是多学科交叉结合、相互渗透的新兴领域。一般认为,材料设计可分为微