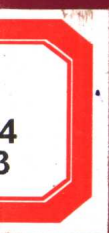


精细化学品配方设计与制备工艺丛书

新型功能材料设计与 制备工艺

赵九蓬 李 焱 刘 丽 编
强亮生 主审



化学工业出版社

化学与应用化学出版中心

精细化学品配方设计与制备工艺丛书

新型功能材料设计与制备工艺

赵九蓬 李 焱 刘 丽 编
强亮生 主审

化学工业出版社
化学与应用化学出版中心
· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

新型功能材料设计与制备工艺/赵九蓬, 李焱, 刘丽编.
北京: 化学工业出版社, 2003.5
(精细化学品配方设计与制备工艺丛书)
ISBN 7-5025-4398-8

I. 新… II. ①赵…②李…③刘… III. ①功能材料-设计②功能材料-制备 IV. TB34

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 029645 号

精细化学品配方设计与制备工艺丛书

新型功能材料设计与制备工艺

赵九蓬 李 焱 刘 丽 编

强亮生 主审

责任编辑: 路金辉

文字编辑: 颜克俭

责任校对: 李 林

封面设计: 潘 峰

*

化学工业出版社 出版发行
化学与应用化学出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

化学工业出版社印刷厂印刷

三河市延风装订厂装订

开本 787 毫米×1092 毫米 1/16 印张 18 字数 446 千字

2003 年 6 月第 1 版 2003 年 6 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4398-8/TQ·1702

定 价: 39.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

编 审 委 员 会

主 任：强亮生

副主任：王慎敏 徐崇泉

委 员（以姓氏汉语拼音为序）：

郭亚军	郭艳丽	郝素娥	黄玉东
李家和	强亮生	乔英杰	唐冬雁
王慎敏	徐崇泉	许 越	杨春晖
赵九莲	周德瑞		

前 言

材料、能源、信息和生命是现代社会的四大支柱，其中材料是基础。具有优异的力学、热学、声学、光学、电光、磁学、化学及生物等功能的新功能材料是当前高新技术领域中备受青睐的一类精细化学品。在材料的性质、组成与结构、合成与加工、使用性能四要素中，合成与加工是关键，直接影响到材料的组成与结构、性质和使用性能。合成与加工是研究如何将原子、分子聚合起来并最终转变为有用产品的一系列连续过程，是提高材料质量、降低生产成本的关键，也是开发新材料和新器件的中心环节。科技的发展，对材料提出了更高更严格的要求，迫切地要求逐渐将材料的研究从配方方式向科学设计转移，即根据预定性能设计新材料。材料设计中的关键是组成与结构的设计，而合成和加工则是保证组成与结构的主要手段，是材料设计开发的一个重要环节。为此，我们编写了本书，系统地介绍材料设计的途径和不同类型的功能新材料的制备工艺，本书力求重点突出、深入浅出、理论联系实际。

本书由赵九蓬博士、李垚博士和刘丽博士编写。全书共分8章，第1章、第4章、第5章、第6章由赵九蓬编写；第2章、第3章、第8章由李垚编写；第7章由刘丽编写，参加编写的还有哈尔滨工业大学徐志伟、张贺新、张春芳、谢颖等。全书由哈尔滨工业大学应用化学系强亮生教授主审，哈尔滨工业大学徐崇泉教授审阅了部分书稿，并提出多条宝贵意见，在此表示深深的谢意。

本书介绍给读者的是目前比较成熟的内容，由于所涉及的范围广，而且材料科学的进展日新月异，可能忽略或遗漏了某些新生长点和新方向。另外由于编者时间匆忙和水平有限，书中错误和不足之处在所难免，希望读者批评指正。

本人联系方式如下，E-mail: jpzhao@hit.edu.cn

赵九蓬
于哈尔滨工业大学
2003年3月

内 容 提 要

本书系统地介绍材料设计的途径和超细粉体、功能陶瓷、功能薄膜、人工晶体、非晶态材料、功能高分子材料、功能复合材料不同类型的功能新材料的制备工艺。重点突出，深入浅出，并注意理论联系实际。

本书主要供从事功能新材料研究、开发、生产及应用的科技人员使用，也可供高等院校相关专业师生参考。

目 录

第1章 材料设计	1
1.1 材料设计概述	1
1.1.1 材料设计的含义	1
1.1.2 材料设计的范围和层次	1
1.1.3 材料设计的发展阶段	2
1.1.4 现代材料设计的几个环节	3
1.1.5 材料设计的发展趋势及反思	4
1.2 材料设计的途径	5
1.2.1 材料知识库和数据库技术	5
1.2.2 材料设计专家系统	7
1.2.3 材料设计中的计算机模拟	7
1.3 材料计算的主要方法	8
1.3.1 局域密度近似	8
1.3.2 密度泛函理论的离散变分方法	10
1.3.3 准粒子方程, GW 近似	11
1.3.4 第一性原理分子动力学方法	12
1.3.5 量子化学计算方法	12
1.3.6 范数不变势势	15
1.3.7 紧束缚方法	16
1.3.8 蒙特卡罗方法	17
1.3.9 分子动力学方法	19
1.3.10 有限元法	21
第2章 超细粉体制备工艺	23
2.1 机械粉磨法	23
2.1.1 普通机械粉磨法及其原理	23
2.1.2 其它机械粉磨方法	23
2.2 固相合成法	24
2.2.1 固相反应法	25
2.2.2 固相热分解法	27
2.2.3 固态置换法	27
2.2.4 自蔓延高温合成法	27
2.2.5 机械合金化法	29
2.3 气相法	30
2.3.1 气相化学反应法	30
2.3.2 激光诱导化学气相沉积法	32
2.3.3 等离子体法	34
2.3.4 化学蒸发凝聚法	35
2.3.5 物理气相沉积法	35
2.4 液相法	37
2.4.1 沉淀法	37
2.4.2 溶胶-凝胶法	41
2.4.3 微乳液法	47
2.4.4 水热法	50
2.4.5 低温燃烧合成	54
2.5 溶剂蒸发法	56
2.5.1 酒精干燥法	56
2.5.2 冷冻干燥法	57
2.5.3 热煤油干燥法	58
2.5.4 喷雾干燥法	58
2.5.5 喷雾热分解法	59
2.5.6 喷雾反应法	60
2.6 凝胶固相反应法	61
第3章 功能陶瓷制备工艺	63
3.1 功能陶瓷设计的基本框架	63
3.2 原料粉体的处理	63
3.2.1 粉料颗粒尺寸和比表面测定	63
3.2.2 粉料混磨	64
3.3 成型	64
3.3.1 粉体成型的添加剂	64
3.3.2 模压成型	67
3.3.3 等静压成型	68
3.3.4 可塑成型	72
3.3.5 胶态成型	74
3.3.6 原位凝固胶态成型	82
3.4 坯体的干燥	90
3.4.1 干燥的目的	90
3.4.2 干燥机理	91
3.4.3 干燥方法	93
3.4.4 干燥参数的确定	95
3.4.5 坯体干燥与烧结的收缩率	96
3.5 烧结	96
3.5.1 烧结方法	97
3.5.2 烧结的影响因素	101
3.6 陶瓷显微结构的变化	102
3.7 烧结后材料的加工处理及几何检测	105

3.7.1 加工处理	105	4.9.1 制膜工艺	147
3.7.2 几何检测	105	4.9.2 溶胶-凝胶镀膜方法的应用 前景	149
第4章 功能薄膜制备工艺	106	4.10 脉冲激光沉积法	150
4.1 所用基片及其处理方法	106	4.10.1 基本原理及相关物理过程	150
4.1.1 基片类型	106	4.10.2 技术特点与优势	151
4.1.2 基片的清洗	108	4.10.3 制膜工艺	152
4.1.3 基片的表面处理	112	4.11 离化团簇束成膜	153
4.2 真空蒸镀法	115	4.11.1 基本原理	153
4.2.1 蒸发过程	115	4.11.2 薄膜生长机理	154
4.2.2 蒸发源	116	4.11.3 ICB方法的应用	156
4.2.3 化合物的蒸镀方法	119	4.12 有机薄膜生长——朗缪尔-布洛 吉特法	156
4.3 溅射成膜	120	4.12.1 膜层展开操作	157
4.3.1 溅射方法的基本原理	120	4.12.2 叠积操作	157
4.3.2 二极辉光放电型溅射	120	4.13 薄膜材料的设计	160
4.3.3 二极磁控溅射	123	第5章 人工晶体的生长方法	161
4.3.4 三极或四极等离子体溅射	125	5.1 晶体成核理论	161
4.3.5 离子束溅射镀膜	125	5.1.1 相变的基本条件	161
4.4 分子束外延生长法	126	5.1.2 相变驱动力	163
4.4.1 分子束外延生长的特点	126	5.2 晶体生长理论	167
4.4.2 分子束外延法的装置	127	5.2.1 晶核的形成	167
4.4.3 分子束外延生长法制备Ⅲ-V A 族半导体薄膜	127	5.2.2 晶体生长过程和形态	168
4.4.4 分子束外延生长法制备Ⅲ-V A 族以外半导体薄膜	128	5.2.3 完整晶面生长	169
4.5 薄膜的生长过程及分类	130	5.3 溶液中生长晶体	170
4.5.1 核生长型	130	5.3.1 饱和与过饱和	170
4.5.2 层生长型	131	5.3.2 降温法	171
4.5.3 层核生长型	132	5.3.3 恒温蒸发法	172
4.6 液相外延	133	5.3.4 循环流动法	173
4.6.1 倾浸法	133	5.3.5 温差水热法	173
4.6.2 滑浸法	133	5.3.6 凝胶法	177
4.6.3 顶浸法	133	5.3.7 溶液中生长晶体的一般步骤	180
4.7 影响薄膜结构的因素	134	5.4 熔体中生长晶体	181
4.7.1 蒸发速率的影响	134	5.4.1 提拉法	181
4.7.2 衬底温度的影响	134	5.4.2 坩埚下降法	186
4.7.3 蒸发原子入射方向的影响	135	5.4.3 焰熔法	189
4.7.4 真空度的影响	136	5.4.4 导模法	191
4.8 化学气相沉积	136	5.4.5 冷坩埚法	194
4.8.1 CVD反应原理	136	5.4.6 熔盐法	194
4.8.2 影响CVD薄膜的主要参数	139	5.4.7 区熔法	197
4.8.3 CVD设备	140	5.4.8 浮区法	198
4.8.4 等离子体强化CVD方法	142	5.4.9 基座法	199
4.8.5 有机金属化学气相沉积	143	5.5 气相生长法	199
4.9 溶胶-凝胶方法	147	5.6 固相生长法	199

5.6.1 形变再结晶理论	200	7.1.2 高分子材料的功能化	227
5.6.2 利用烧结的再结晶	201	7.1.3 特殊加工赋予材料特定的 功能	228
5.6.3 利用退火的再结晶	202	7.2 功能高分子材料的制备	228
5.7 晶体材料的加工技术	203	7.2.1 离子交换树脂的合成与制备	228
5.7.1 晶体的定向	203	7.2.2 高分子液晶的合成与制备	231
5.7.2 晶体的切割	204	7.2.3 导电高分子材料的合成与 制备	238
5.7.3 晶体的研磨	205	第 8 章 功能复合材料制备工艺	244
5.7.4 晶体的抛光	205	8.1 功能复合材料基础	244
5.8 人工晶体的设计	206	8.1.1 复合材料的分类	244
第 6 章 非晶态材料制备工艺	207	8.1.2 功能复合材料的设计	245
6.1 非晶态材料的基本特征和结构 模型	207	8.1.3 功能复合材料类别及应用 情况	247
6.1.1 非晶态材料的基本特征	207	8.1.4 功能复合材料的发展趋势	247
6.1.2 非晶态材料的结构模型	208	8.2 功能复合材料的制备工艺	248
6.2 非晶态固体形成理论	209	8.2.1 化学气相渗透制备功能复合 材料	248
6.2.1 非晶态固体形成的动力学 理论	209	8.2.2 颗粒弥散型陶瓷基功能复合 材料的制备工艺	259
6.2.2 有利于非晶态形成的因素	211	8.2.3 连续纤维增强陶瓷基功能复合 材料的制备工艺	260
6.3 非晶态材料的制备方法	211	8.2.4 纳米陶瓷功能复合材料的 制备工艺	262
6.3.1 传统熔体冷却法	212	8.2.5 有机-无机纳米复合材料的 制备工艺	264
6.3.2 高速熔体冷却法	215	8.3 梯度功能复合材料	271
6.3.3 雾化法	217	8.3.1 梯度功能复合材料概述	271
6.3.4 激光熔凝法	218	8.3.2 梯度功能复合材料的制备 工艺	272
6.3.5 乳化液滴法	218	8.3.3 梯度功能复合材料的设计	274
6.3.6 固态方法	219	主要参考文献	277
6.3.7 电化学方法——阳极氧化	220		
6.3.8 气相急冷技术	220		
6.3.9 其它方法	221		
6.4 非晶态材料的设计	223		
第 7 章 功能高分子材料制备工艺	225		
7.1 功能高分子材料功能化方法	225		
7.1.1 功能基单体的聚合方法	225		

第1章 材料设计

材料的使用和发展是人类文明进步的标志，是发展社会生产和提高人们生活必不可少的物质基础。可以说，没有材料，就没有先进的产品和现代文明。随着科学技术的发展，人们对各种材料的性质有了更多的认识，对材料的加工有了更多更好的办法。新型材料的设计和开发已成为推动世界新技术革命的重要因素，从而使得各种材料都获得较大的发展。但以往采用的设计方法均是配方法或常说的炒菜式筛选法，在不断试验和经过无数次失败后才取得成功。而且直至今日，这一古老的方法仍然是材料设计的主要方法。但这已远远不能适应现代科技和社会发展的要求。近几十年来，由于原子能技术、空间技术、海洋开发和固体电子技术的发展，人们对材料提出了更高更严格的要求，迫切地要求逐渐将材料的研究从配方式向科学设计转移，即根据预定性能设计新材料，向分子、原子、电子等更深层次的设计发展，以便将材料的各种物理及化学性质与材料的内部结构联系起来进行研究。

1.1 材料设计概述

1.1.1 材料设计的含义

材料设计是指通过理论与计算预测新材料的组分、性能，或者说是通过理论设计来“订做”特定性能的新材料。具体来说，材料设计是利用现有的材料、科学知识和实践经验，通过分析和综合，创造出满足特殊要求的新材料的一种活动过程。其目的是改进已有的材料和创造新材料。因此材料设计必须充分地考察材料的性质、组成与结构、合成与加工、使用性能以及它们之间的密切关系，并运用系统的方法来研究材料，寻找设计材料的突破口。目前材料设计已基本形成一套特殊的方法，即根据性能要求确定设计目标，有效地利用现有的资源，通过成分、结构、组织和工艺过程的合理设计制造材料，最后通过对材料行为的评价完成整个设计过程。其关键是成分结构和组织的设计，而合成和加工则是保证成分与组织的主要手段，是材料设计开发的一个重要环节。这当然说的是人们所追求的长远目标，并非是目前就能充分实现的。尽管如此，由于凝聚态物理学、量子化学等相关基础学科的发展，以及计算机计算能力的空前提高，使得材料研制过程中理论和计算的作用越来越大，直至变得不可缺少。

1.1.2 材料设计的范围和层次

从材料制备到材料性能，再到材料使用，都属于材料设计的工作范围，其中包括组成、结构和特性的微观设计。现代材料科学研究应有四个组成要素，即材料的性质、组成与结构、合成与加工及使用性能。这四者是相互联系的整体，材料设计在这四个要素中起重要作用。这里把材料的性质和使用性能分开，前者指材料的固有性质，后者则同材料的应用相联系，包括寿命、速度、能量效率、安全、价格等，它们是衡量使用性能的因素。材料设计在材料的合成与加工过程中起重要作用。尤其是以原子、分子为起始物，采用化学和物理方法进行材料合成，并要求在微观尺度上控制其结构时，离不开理论的指导。如果在配合使用实时传感器和无损检测器的情况下能对微观结构进行优化与控制，还可实现理论设计指导下的智能加工。尽管材料设计贯穿在材料从制备、测试、性能直至使用的各个环节，但其核心部

分仍是在物理、化学原理基础上对材料性能-结构关系进行理论计算与分析,图 1-1 给出了材料设计的范围。

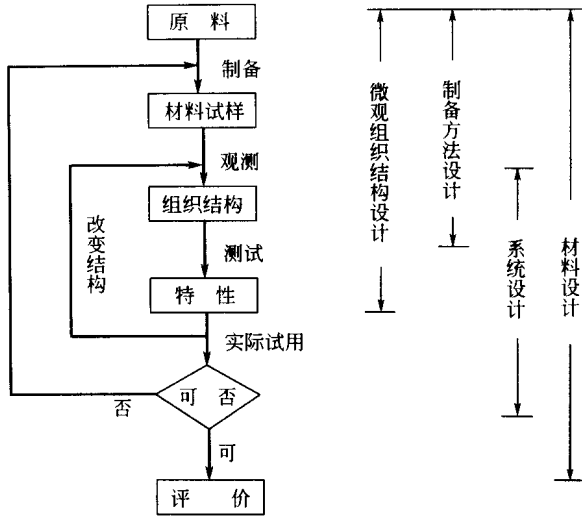


图 1-1 材料设计的范围

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微观设计层次。空间尺度在约 1nm 量级,是原子、电子层次的设计;连续模型层次的典型尺寸约在 1 μ m 量级,这时材料被看成连续介质,不考虑其中单个原子、分子的行为;工程设计层次对应于宏观材料,涉及对大块材料的加工和使用性能的设计研究。这三个层次的研究对象,稍微涉及同连续模型设计的衔接问题,而没有涉及材料的工程设计层次。

微观层次又可分为几个范畴,并同连续模型层次联系起来。在不同层次、不同范畴内所用的理论方法不同,图 1-2

给出了理论方法、空间尺度及相应的时间尺度的对应关系。在不同的时间-空间尺度范畴内所用理论方法是不同的,从量子力学计算到分子动力学模拟,然后是缺陷动力学、结构动力学、再向连续介质力学方法过渡。

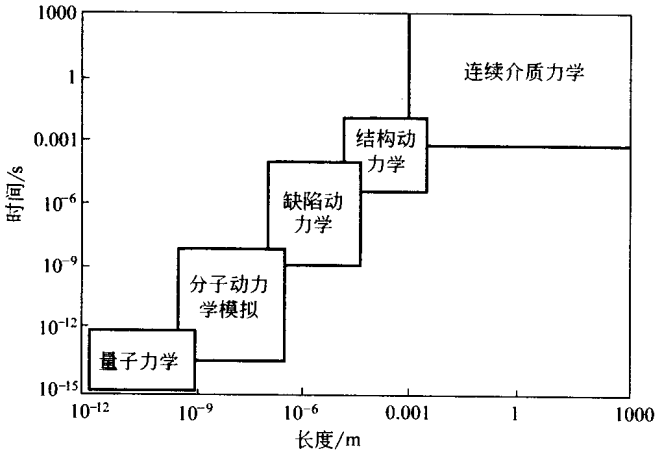


图 1-2 理论方法与空间、时间尺度对应关系

1.1.3 材料设计的发展阶段

“二战”以前,对材料的研究几乎只限于金属。20 世纪 50 年代开始,军事工业的国际竞争加剧,促进了新兴材料的高速发展,而后转人民用,得到了更大的发展。目前正处于一个高速发展的阶段,新的材料不断涌现。这些新型材料具有明显的时代特征:多数是固体物理、固体化学、有机合成、冶金学和陶瓷学等学科的新成就;新材料的发展与新工艺、新技术密切相关;为适应科技发展的要求,更新换代快、试样变化多。

所以,实际上具有真正意义的“材料设计”设想始于 20 世纪 50 年代。在 50 年代初期,前苏联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。到 80 年代,日本材

料科学家们提出了材料在分子和原子水平上混合，构成杂化材料的设想。1985 年日本出版的《新材料开发与材料设计学》一书，首次提出了“材料设计学”这一方向，使得材料设计形成了一门独立的新兴学科。而后，1989 年美国出版的《90 年代的材料科学与工程》报告，对材料的计算机分析与模型化做出了比较充分的论述。近年来，现代理论和计算机技术的进步，使得材料科学与工程的性质发生变化。计算机计算能力的空前提为材料设计提供了理论基础和有力手段，使材料科学从半经验的定性描述逐渐进入定量预测控制的更为科学的阶段。

1.1.4 现代材料设计的几个环节

1.1.4.1 建立材料性质数据库

性质是确定材料功能特性和效用的描述符。如金刚石的耀度和透明度导致它可用作宝石和多性能涂层，而其高硬度和导热性则使它有完全不同的应用，可用作刀削工具和传导体。又如，陶瓷有高的熔点、高的强度和化学惰性，这使它可用于先进热力发动机中的火焰筒或保护涂层，而脆性是它的一种不利的性质，限制了它的广泛使用。也正是人们认识了现有材料的这些特性，才促使人们在设计时取长补短，也才有目前材料设计的发展。

建立材料性质数据库，是材料设计的前提。这就需要根据设计要求，区分材料的特征和制作方法，做成不同的文件。主要有四大文件，即原始数据文件、主资料文件、标准数据文件和材料行为数据文件。如合金设计的过程是：根据设计的目标，检索标准数据文件，确定所开发的合金系列；根据知识库进行推理，进行成分和组织结构的设计；研究主要数据文件是评价实验数据，以及对源数据文件所记载的实验方法或结论进行观察，在此基础上制订实验计划并予以实施；实验结果以实验报告的形式输入到源数据文件及主资料行为数据文件，而对材料的分析结果则输入到材料行为数据文件中；以上的材料设计实验和评价过程几经反复直到能满足性能要求后，将这些设定的特性经过数据处理记入标准数据文件，这就完成了整个材料设计。

1.1.4.2 成分和组织结构设计

成分、组织结构设计是材料设计的基本出发点，因为成分影响其组织，组织、成分决定材料的性质。材料设计的目的是通过控制其成分、结构来制造出一种满足特殊性能要求的材料。每个特定的材料都含有一个原子尺度、电子尺度到宏观尺度的体系，这就决定了材料设计可以通过对不同尺度的控制来实现。早期的材料设计基本上是改善材料的成分、组织。随着对物质结构的了解和实验测试手段的改善，人们已经有可能从原子、电子等深层次来指导材料设计。按照发展的过程和研究的深度可分为下列三种方法。

(1) 经验法 经验法是根据大量的实验数据，分析归纳出一些经验公式、辨别式和相分析法。目前使用的大多数材料都是通过这种方法制造出来的。如钢铁设计，就是材料科学工作者经过长期大量的实验确定了不同元素对钢铁性质的影响。例如，要提高耐热性，可添加 Cr、Mn 等元素；要保证钢性能不发生恶化，需严格控制 S、P 等的含量；C 含量的增加可提高其强度，但又降低了塑性。又如低碳马氏体型超高强度钢的设计，为了使马氏体这一组织状态获得超高强度水平，必须在合金元素设计上既考虑其强大作用，又要发挥改善韧性的效果，为此通过正交设计和回归分析获得了 Si-Mn-Cr-Mo-V 系列钢中元素成分和性能之间的回归方程；主要元素的选择也是长期经验的应用，其中 C、Si 是强化元素，Mn、Ni、Mo 是韧化元素。

(2) 半经验法 如把价电子结构理论应用到材料成分设计上，即在量子力学、PanLing

理论、能带理论的基础上,通过对不同元素和上千种化合物试验资料的分析、归纳和总结后提出处理复杂体系的“经验电子理论”,以确定晶体内各类原子的杂化状态,并以此为基础描述晶体。近年来这一方法已得到了重要的运用,如 Fe-C 奥氏体低 C 合金超高强度钢已有了很大发展。与此同时,中科院程开甲院士提出的新“TFD”模型理论,尤其是其中的界面电子密度连续这一条件为材料设计提供了有效的方法。它对纳米材料、薄膜材料、复合材料和超导材料等从电子角度作了独到的解释,为新材料设计开辟了一个新的途径。

(3) 基本计算法 基本计算法是应用现代物理知识(经典物理、量子物理、相对论、统计物理和热力学等)和数学知识,从第一性原理出发进行材料设计,如 AB 算法、嵌入原子法、分子动力学法、蒙特卡罗法等。这些都需要大量的计算,而早些时候人们根本不可能求解,即使一个简单的原子间相互作用势的计算也要花费一个人几十年的时间。现代科学技术的发展,尤其是计算机的发展使这一问题得到了圆满的解决。计算机模拟设计材料已经成为或将成为材料设计的主要手段,它可以把人们从大量的实验中解脱出来,进行有目的的设计。

1.1.4.3 合成和加工工艺设计

合成和加工工艺设计是建立原子、分子团的新排列,从微观到宏观尺度对结构予以控制,并高效而有竞争力地制造材料和零件的一个演变过程。这方面近年已取得重大发展,许多新材料的出现往往伴随着合成和加工工艺的突破。如非平衡组织和非晶结构的研究引起了一项新的技术革新——快速凝固技术,包含雾化法、急冷法、激光表面处理等,用这种技术生产的产品比用其它技术生产的产品具有更优、更特别的性质,已广泛地用于金属直接成型、晶态合金和非晶态合金等方面。又如,自蔓延高温合成(SHS)工艺充分利用了物质化合热这一特征,形成了一个独立的领域,已成功地合成了上百种新材料。复合材料的发展,促使了 CVD、PVD 等许多工艺和方法的发展。随着纳米材料的兴起和研究,采用溶胶-凝胶法制备超细粉末得到进一步发展。在陶瓷材料这一领域,过去 20 年出现了许多重大的新动向,例如稳定化处理的氧化锆;用溶胶-凝胶法制取的陶瓷、新型耐火纤维、陶瓷复合材料、高温超导体等。可见,合成和加工是材料设计的一个重要环节,应引起足够的重视。难怪美国国家研究委员会在关于 20 世纪 90 年代的材料科学与工程如何在新的“材料世纪”中拥有竞争力的研究报告中,极力呼吁美国材料界加强材料合成加工这一薄弱环节。

1.1.4.4 使用性能设计

设计材料的目的在于应用,故对使用性能的考查和实用性的考虑在材料设计中必不可少。以往,由于对市场因素和实用性考虑不够,致使许多新材料由于成本过高而得不到广泛应用,这应引起材料设计和研究者的重视。另外材料成分、组织均匀性、非平衡组织的稳定性等对使用性能的影响也是进行材料设计时必须考虑的。

1.1.5 材料设计的发展趋势及反思

近 10 年来,材料设计或材料的计算机分析与模型化日益受到重视,材料设计今后的发展趋势主要有如下几个方面。

(1) 对原有的材料进行改进和发展新材料。原有的材料(如钢铁等)在未来社会生活中仍然占有重要的地位,充分利用新工艺、新手段来更新旧材料仍然具有很好的前景。另外,新型产业的兴起需要新的材料作为依托。新材料的设计是目前材料研究的热点,如超导材料、纳米材料、高强高温的轻质材料、复合材料、薄膜材料、陶瓷和高分子材料等。

(2) 环境意识加强,材料设计受应用前景支配。脱离应用背景的研究将被抛弃,危害人

类未来处境的材料将被限制和被新材料所代替。

(3) 材料学与生物学相融合, 仿生材料设计将日益受到重视, 基本的研究方向是了解合成物质与生物组织之间的相互作用。

(4) 材料设计趋向量化。随着各学科的相互渗透和电子计算机的发展, 计算材料设计已成为可能。微观层次的材料设计是今后材料设计的主要发展方向, 计算机的应用将加速这一领域的进程。计算机的功能越来越强, 已能进行各种计算来确定某种原子特殊组合和排列的性质。目前各种层次的材料设计的计算机模拟方法得到广泛的应用, 计算机和计算机建模大大缩短了新材料、新工艺和新设计从实验室转移到生产现场所需的时间。

目前, 材料设计仍局限于经验设计, 现代科学技术未能转化成材料设计的有力工具, 许多材料工作者习惯于传统的设计思想, 有意无意地阻碍新思想、新知识的输入。其原因首先是, 新的设计思想是多方面知识的融合, 需要从事者有系统的理论知识(包括现代物理、数学、化学、材料科学等)和材料设计经验, 各学科之间的结构限制了它的运作; 其次是, 现代材料设计思想是数学、物理、材料科学的综合, 理论过于复杂和理想化, 在解决实际问题时仍面临许多困难; 再次是, 现代材料设计趋向于以计算机知识和大型计算机作为依托, 但目前许多研究单位缺乏必须的物质和技术条件。

现有的理论研究往往与材料设计脱节。物理学已经对微观粒子做了深入的研究, 数学也提供了足够的处理问题的计算方法, 但应用这些知识处理实际的材料设计问题往往仍令人不知所措。不可否认, 现代物理学和材料科学对物质的性能、组织和组成已经做了很详细的研究, 即宏观、微观和介观的研究取得了很大的进展, 但对三者之间的关系缺乏系统的研究, 还找不到一个由微观参数到宏观性能指标的定量的科学准则来指导材料设计。

物理学家和材料学家紧密地结合起来是解决和攻克目前材料设计领域重大问题的关键。这样做, 就有可能把物理学所取得的重大成就与材料设计联系起来, 人们就可以通过控制微观粒子(如原子、电子), 按照预先的要求设计和合成材料, 当然这一项工作需要计算机应用技术的帮助。目前在原子尺度上, 利用扫描隧道显微镜和原子分辨率透射电子显微镜等仪器已经能以一个原子的分辨率来显示材料的结构。人们已经能够运用等离子技术、分子束技术以及相应的设备在原子层次上控制物质的形核和生长; 利用第一性原理和统计物理在电子层次上对材料进行设计, 如经验电子理论和改进的 TFD 模型。由于计算机的功能越来越强, 仅仅根据各种组成物的原子数量, 就可以预测其结构及其随时间变化的过程。

1.2 材料设计的途径

目前材料设计的方法主要是在经验规律基础上进行归纳或从第一性原理出发进行计算(演绎), 更多的是两者的相互结合与补充。材料设计的重要途径可分为如下几类。

1.2.1 材料知识库和数据库技术

人们在材料设计中引入了所谓模型的概念, 即将比较接近所要求物性的微观结构作为模型, 并通过改进模型使之满足所要求的物性, 这样一种近似方法就叫模型方法, 如图 1-3 所示。模型必须建立在大量数据积累的基础上, 也就是说, 为使多种实验数据变得有意义, 应当建立数据库, 以供模型方法使用。在材料设计中, 数据库的建立是非常重要的。

材料知识库和数据库就是以存取材料知识和性能数据为主要内容的数值数据库。计算机化的材料知识和性能数据具有一系列优点: 存储信息量大、存取速度快、查询方便、使用灵活; 具有多功能, 如单位转换及图形表达等; 已获得广泛应用, 并可以与 CAD、CAM 配套

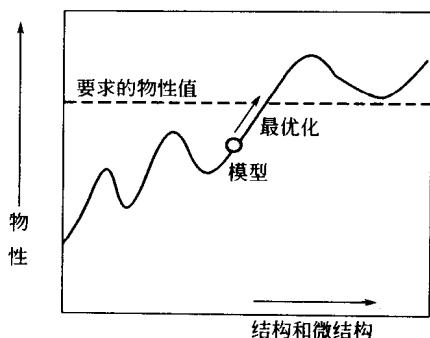


图 1-3 材料设计中的模型方法

使用,也可与人工智能技术相结合,构成材料性能预测或材料专家系统等。与早期数据的自由管理方式和文件管理方式相比,计算机的材料库知识和性能还具有数据优化、数据独立、数据一致、数据共享和数据保护等优点。

在数据库系统中,还有一个负责数据库管理和维护的软件系统,称为数据库管理系统,它负责数据库的建立、操作和维护。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。

除了数据库管理软件外,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与评价等。

当前,国际上的材料数据库正朝着智能化和网络化的方向发展。智能化是使材料数据库发展成为专家系统;网络化是将分散的、彼此独立的数据库相连而成为一个完整系统。

利用大型知识库和数据库辅助进行材料设计的一个典型例子是日本三岛良绩和岩田修一等建立的技术及辅助合金设计(Computer Aid Alloy Design,简称CAAD)系统。在大型计算机中储存了各种与合金设计有关的信息,其中包括各种元素的基本物理化学数据,合金物性的各种经验方程,各类合金体系的实验数据,各种合金的性能、用途以及有关文献目录等。他们以元素的含量(百分数)为坐标,构筑以70多种元素的含量为坐标的多维空间,将上述各种信息记录在该多维空间中,然后按下列步骤实现计算机辅助合金设计。

(1) 输入对材料性能的要求 要给出定量数据、性能的上限(P_U)和下限(P_L),以及使用条件 C :

$$C = (c_1, c_2 \cdots c_k) \quad P_U = (a_1, a_2 \cdots a_r) \quad P_L = (b_1, b_2 \cdots b_r)$$

(2) 检索材料信息寻找符合要求的资料 材料 M 由一系列变量(元素组成、热处理条件等)表征: $M = (m_1, m_2 \cdots m_p)$

检索合乎要求 i 的材料,构成集合 $S_i (i = 1, 2 \cdots r)$, 根据对材料的全面要求,求各 S_i 的交集 D , 即

$$D = S_1 \cap S_2 \cap \cdots \cap S_r$$

若 D 不是空集,说明现有资料已可提供全面满足要求的材料,即可输出有关信息给用户。若 D 是空集,说明必须寻找新材料,此时将 M 有关的性质分为两段,即仅由成分决定的性质(如核性质、密度、比热容等)和与显微结构有关的性质。对满足前一类性质的材料的集合 S'_i 仍取交集

$$D_s = S'_1 \cap S'_2 \cap \cdots \cap S'_r$$

对满足其余性质的材料的集合 S''_i , 则取并集

$$D_t = D_s \cup S''_1 \cup S''_2 \cup \cdots \cup S''_r$$

(3) 计算所选材料的性质 对前一步骤选得的 D_t 集合,根据理论、经验式、内插、外推等各种方式估计其性质。

(4) 初步选定材料 在计算性质的基础上寻找指标高的未知材料,将预报点规定为初步

选定材料。

(5) 改善初选材料性能 应用演绎法、归纳法和数据库中的资料, 试图改善初步选定材料的性能, 以推荐最终选定的材料。

(6) 计算最终选定材料的性能。

1.2.2 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。在一定范围和一定程度上, 它能为某些特定性能材料的制备提供指导, 以帮助研究人员进行新材料的开发。专家系统的研究开始于 20 世纪 60 年代中期, 近年来应用范围越来越广。最简单(原始)的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(或包括)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。

最理想的专家系统是从基本理论出发, 通过计算和逻辑推理, 预测未知材料的性能和制备方法。但由于制约材料结构和性能的因素极其复杂, 在可以预见的将来, 这种完全演绎式的专家系统还难以实现。目前的专家系统是以经验知识和理论知识相结合(即归纳与演绎相结合)为基础的。

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 由于材料科学研究需要的知识面广, 有关资料极其庞杂, 任何一位专家都不可能记住全部有关资料, 所以单靠个人就会丧失许多灵活运用这些资料的机会。利用计算机则可以弥补这个缺陷。

(2) 以计算机模拟和运算为基础的材料设计专家系统 材料研究的核心问题之一是材料的结构与性能关系。在对材料的物理、化学性能已经了解的前提下, 有可能对材料的结构与性能关系进行计算机模拟或用相关的理论进行运算, 以预测材料性能和制备方案。

(3) 以模式识别和人工神经网络为基础的专家系统 模式识别和人工神经网络是处理受多种因子影响的复杂数据集、用于总结半经验规律的有力工具。材料设计中两个核心问题是结构-性能关系和制备工艺-性能关系。这两类关系都受到多种因素的制约, 故可用模式识别或人工神经网络(或两者结合), 从已知实验数据集中总结出数学模型。

(4) 以材料智能加工为目标的材料设计专家系统 材料智能加工是材料设计研究的新发展, 其目标是通过在位传感器在材料制造过程中采集信息, 并输入智能控制以实现控制决策, 使制备中的材料能循着最佳途径成为性能优良、稳定以及成品率高的材料。材料智能加工研究始于 20 世纪 80 年代中期, 已在大直径砷化镓单晶制备、碳纤维增强碳素复合材料制备、粉末热压与喷射成形等方面得到应用并取得良好效果。

1.2.3 材料设计中的计算机模拟

当今材料科学的发展面临着两大问题: ①由于研究对象的复杂性, 现有理论手段很难处理一些极为复杂的问题, 例如求解一个比较复杂的分子的薛定谔方程很难实现; ②新的实验手段、仪器、设备虽然不断涌现, 在一定范围内为实验提供了新的方法, 但大都极为昂贵, 只为个别或少数研究者所拥有, 研究的问题也极为有限。

当传统研究方法不能满足新材料制备要求时, 人们的目光转向理论辅助的材料设计。随着计算机技术的发展, 计算材料学正成为材料研究领域的重要分支。除日益增多的流程参数的计算机控制外, 通过计算机模拟, 深入研究材料的结构、组成及其在各物理、化学过程中微观变化机制, 以达到材料成分、结构及制备参数的最佳组合, 即以材料设计为目的已成为

材料设计科学发展的前沿热点。这是由于：①计算机可以模拟进行现实中不可能或很难实现的实验，如材料在极端压力、温度条件下的相变；②计算机可以模拟目前实验条件无法进行的原子及其以下尺度的研究等；③计算机模拟可以验证已有理论和根据模拟结果修正或完善已有理论，也可以从模拟研究出发，指导、改善实验室实验。因此，计算机模拟已成为除实验和理论外解决材料科学中实际问题的第三个重要组成部分，使材料研究跳出了传统的“炒菜法”而发展为基于原理的方法。

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逐渐深入，可以利用计算机精确模拟的对象日益增多。在许多情况下，用计算机模拟比真实的实验要快要省，因此可根据计算机模拟结果预测有希望的方案，以提高实验效率。

计算材料学的研究范围极为广泛，从纳米量级的量子力学计算到连续介质层次的有限元或有限差分模型，可划分为四个层次：电子层次、原子层次、微观层次和宏观层次，如图 1-4 所示。

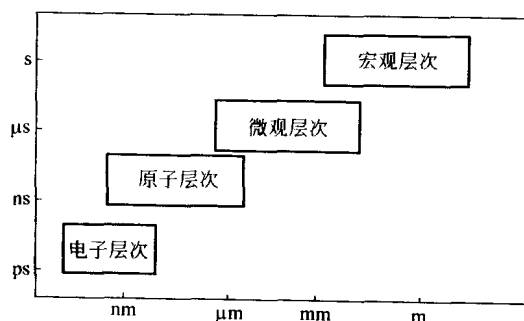


图 1-4 材料模型的层次划分

在进行各层次模拟的过程中，不同的模拟方法得到了长足的发展。对原子层次及其以下的空间范围，分子动力学法、蒙特卡罗法是最有力的研究工具。分子动力学法应用极为普遍，它根据粒子相互作用势，计算多粒子系统的结构和动力学过程。原则上，可用这些方法计算各种物系的结构和性质。对于微观层次的

模拟计算，以连续介质概念为基础。例如，在研究梯度材料过程中可以用计算机模拟方法计算热应力分布，为寻找合理的结构提供依据。以及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，也属于此类方法研究范畴。对宏观问题，有限元法能有效地处理实际问题。但是，由于各模拟层次之间的结合并不紧密，在研究过程中常常只能针对特殊现象对材料的某一局部进行研究，这使计算材料学的发展受到很大限制。所以，如何发展一种新型的模拟方法，使四种不同模拟层次相耦合，建立计算机模拟的统一模型，成为计算材料学发展的关键。本书从下一节开始，就对一些主要的材料计算方法作以介绍。

1.3 材料计算的主要方法

1.3.1 局域密度近似

量子力学描述 n 粒子体系的波函数包含 $3n$ 个坐标，相应的薛定谔方程是含 $3n$ 个变量的偏微分方程，当 n 比较大时是非常复杂的。密度泛函理论用离子密度而不是用波函数来描述体系。不管粒子数目是多少，离子密度分布只是三个变量的函数，用它来描述体系显然比波函数描述要简单得多，特别是在处理大的体系时，问题可以得到极大简化。量子力学刚建立，Thomas 和 Fermi 就试图建立密度泛函理论，但只取得了有限的成功。化学家在对实验结果的分析中选择电子密度分布函数来描述分子体系的状态，可以认为是经验的“密度泛函”方法，但没有严格的理论基础。1964 年，Hohnberg 和 Kohn 证明了一个定理：体系基态的电子密度分布完全决定体系的性质，从而奠定了现代密度泛函理论的基础。如果能够找到密度函数满足的方程，求解该方程可以得到体系的粒子密度函数，从而计算体系的各种性