

高等学校“十二五”规划教材

JISUAN CAILIAOXUE

计算材料学

坚增运 刘翠霞 吕志刚 编



化学工业出版社

高等学校“十二五”规划教材

JISUAN CAILIAOXUE

计算材料学

坚增运 刘翠霞 吕志刚 编



化学工业出版社

·北京·

计算材料学以计算机技术为工具和手段,运用数值预测方法解决材料学中遇到的复杂问题。本书介绍计算材料学的内容,主要包括:材料研究中数学模型的基本概念以及建立数学模型的基本步骤、原则和方法;常用于数值分析的有限差分方法和有限元方法;计算机模拟过程中涉及的系综;适用于随机事件的蒙特卡罗方法;分子动力学方法;势函数理论及模型;固体的扩散相变模型即相场动力学模型;能够处理复杂系统在离散空间-时间上演化规律的元胞自动机方法。还附有各种模拟方法在材料科学中的典型应用和代表性的例子。

本书可作为材料科学与工程学科研究生和高年级本科学生的教材,也可供相关领域科技工作者参考。

图书在版编目(CIP)数据

计算材料学/坚增运,刘翠霞,吕志刚编. —北京:化学工业出版社,2012.5

高等教育“十二五”规划教材

ISBN 978-7-122-13784-5

I. 计… II. ①坚…②刘…③吕… III. 材料科学-计算-高等学校-教材 IV. TB3

中国版本图书馆CIP数据核字(2012)第046492号

责任编辑:杨菁
责任校对:洪雅姝

文字编辑:王琳
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)

印刷:北京市振南印刷有限责任公司

装订:三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张9¼ 字数235千字 2012年7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:22.00元

版权所有 违者必究

前 言

计算材料学 (computational materials science) 是一门新型交叉学科, 是材料科学、物理学、计算机科学、数学、化学以及机械工程学相结合的产物。计算材料学以计算机技术为工具和手段, 运用数值预测的各种方法解决材料学中遇到的复杂问题, 从而弥补了实验科学的不足。

本书可作为材料科学与工程学科研究生和高年级本科学生的教材使用, 也可供相关领域科技工作者参考。在内容编排上采用以基本理论作指导、以研究方法作辅助的深入浅出的叙述手段, 不但让读者了解理论知识, 同时还可掌握具体实施方法。

本书共分八章。第 1 章介绍材料研究中数学模型的基本概念, 建立数学模型的基本步骤、原则和方法。第 2 章主要介绍常用的两种数值分析方法 [有限差分方法 (finite difference) 和有限元方法 (finite element)]。第 3 章对计算机模拟过程中涉及的系综进行了阐述。第 4 章分析适用于随机事件的蒙特卡罗 (Monte Carlo) 方法, 包括蒙特卡罗方法的起源、随机数的产生、随机数的误差以及不同系综下的情况。第 5 章介绍分子动力学方法, 分析其运动方程和求解方法。第 6 章介绍势函数的理论以及涉及的模型。第 7 章对固体的扩散相变模型即相场动力学模型进行分析, 阐述其基本原理, 并以连续体和微观相场动力学为重点讨论对扩散相变进行时间、空间离散化描述的先进办法。第 8 章描述能够处理复杂系统在离散空间-时间上演化规律的一种算法, 即元胞自动机方法。作为补充, 每章还讨论了各种模拟方法在材料科学中的典型应用, 并给出了一些具有代表性的例子。

本书主要是作者在其计算材料学教学、科研实践的基础上, 结合对文献资料的理解编写而成的。在本书编写过程中, 西安工业大学张建贵、俞康、王向博、李鹏、牛辰参加了部分资料的整理和绘图工作, 在此一并表示感谢!

本书绪论由坚增运编写, 第 1 章~第 3 章由吕志刚编写, 第 3 章~第 8 章由刘翠霞编写, 全书由坚增运统稿。由于计算材料学的发展日新月异, 新方法、新应用层出不穷, 加之编者水平有限, 书中可能会有不当之处, 敬请读者批评指正。

本书的出版得到了西安工业大学教材出版基金的资助。

编 者
2012 年 2 月

目 录

绪论	1
第 1 章 材料科学中的数学模型	4
1.1 数学模型	4
1.1.1 数学模型的概念	4
1.1.2 数学模型分类	5
1.2 建立数学模型的步骤	6
1.2.1 自变量	6
1.2.2 态变量	6
1.2.3 运动学方程	6
1.2.4 状态方程	6
1.2.5 结构演化方程	7
1.2.6 各种参数	7
1.2.7 模型的建立	7
1.3 数学建模方法	8
1.3.1 理论分析方法	8
1.3.2 模拟方法	9
1.3.3 类比分析方法	12
1.4 系列检验法	14
参考文献	14
第 2 章 数值分析方法	15
2.1 微分方程的数值解法	15
2.2 微分方程的数值解法	17
2.2.1 努梅罗夫法	17
2.2.2 龙格-库塔法	18
2.2.3 高阶微分方程和一阶微分方程组的龙格-库塔求解法	19
2.3 偏微分方程的解法	20
2.4 有限差分方法的基本原理	20
2.4.1 差分方程的建立	21
2.4.2 差分方程的求解方法	23
2.4.3 差分方法的数值误差	26
2.5 有限元方法的基本原理	27
2.5.1 离散化与有限元方法的基本步骤	27
2.5.2 加权余量法	30
2.5.3 变分原理和里茨方法	32
参考文献	33
第 3 章 系综原理	35
3.1 微正则系综 (NEV)	35

3.2	正则系综 (NVT)	39
3.3	正则系综与微正则系综的区别	41
3.4	等温等压系综 (NPT)	42
3.4.1	恒温方法——热浴	42
3.4.2	恒压方法——压浴	42
3.5	等压等焓系综 (NPH)	44
3.5.1	晶胞结构矩阵与矢量的建立	45
3.5.2	仅有均匀恒压的情况	45
3.5.3	系统受到外都胁强时的一般情况	46
3.6	巨正则系综 (GCE)	47
3.7	吉布斯系综	48
3.8	半巨正则系综	49
3.9	非平衡系综动力学	49
	参考文献	51
第4章	蒙特卡罗方法与应用	52
4.1	蒙特卡罗方法的历史	52
4.2	蒙特卡罗方法的基本思想	52
4.2.1	蒙特卡罗方法思想	52
4.2.2	马尔可夫过程	53
4.3	蒙特卡罗方法的收敛性和基本特点	54
4.4	随机数	55
4.4.1	产生随机数的方法	55
4.4.2	伪随机数的随机性检验	57
4.5	随机变量的抽样方法	58
4.5.1	随机变量的直接抽样法	58
4.5.2	随机变量的舍选抽样法	60
4.5.3	Metropolis 抽样法	60
4.6	不同系综的蒙特卡罗方法	62
4.6.1	微正则系综蒙特卡罗方法	62
4.6.2	正则系综蒙特卡罗方法	63
4.6.3	等温等压系综蒙特卡罗方法	65
4.6.4	巨正则系综蒙特卡罗方法	66
4.7	蒙特卡罗方法的误差	66
4.8	蒙特卡罗方法应用举例——薄膜沉积动力学的模拟	67
	参考文献	70
第5章	分子动力学	72
5.1	分子动力学的基本思想	72
5.2	理论力学原理	73
5.2.1	最小作用量原理	74
5.2.2	拉格朗日方程	75
5.2.3	哈密顿方程	76
5.2.4	哈密顿量与半经典量子化计算	78

5.2.5	牛顿方程	80
5.3	分子动力学主要技术方法	81
5.3.1	分子动力学运行流程图	81
5.3.2	初始体系	81
5.3.3	时间步长和势函数	82
5.3.4	边界条件	82
5.4	粒子与粒子系综	83
5.4.1	相互作用的多子系统	84
5.4.2	粒子相互作用模型的平衡统计性质——热力学性质的时间平均	84
5.5	粒子系综运动方程的数值解法	85
5.5.1	维烈特算法	85
5.5.2	吉尔算法	86
5.6	分子动力学模拟实例	87
	参考文献	88
第6章	势函数	89
6.1	势函数的定义	90
6.2	势函数的简介和分类	90
6.3	经典理论	91
6.3.1	对势	91
6.3.2	多体势——EAM, MEAM	92
6.3.3	共价晶体的作用势	94
6.3.4	有机分子中的作用势	95
6.3.5	分子间作用势	98
6.4	电子理论	99
6.4.1	半经验势	99
6.4.2	经验势	101
6.4.3	赝势模型	101
6.4.4	紧束缚势模型和密度泛函理论	104
6.5	第一性原理分子动力学方法	110
	参考文献	113
第7章	相场动力学	114
7.1	扩散相变理论	114
7.1.1	扩散的唯象定律	114
7.1.2	奥斯特瓦尔德催熟和吉布斯-汤姆逊方程	116
7.1.3	栗弗席兹-斯里沃佐夫-瓦格纳理论	119
7.2	连续体相场动力学模型	120
7.2.1	卡恩-希利阿德模型和艾伦-卡恩模型	120
7.2.2	热涨落	123
7.2.3	朗道能量密度泛函	124
7.3	微观相场动力学模型	124
7.4	弹性应力的影响	126
7.5	材料科学中相场模拟的应用举例	127

7.5.1 亚稳分解模拟过程	127
7.5.2 晶粒生长模拟	128
参考文献	128
第8章 元胞自动机方法	130
8.1 元胞自动机的基本原理	130
8.2 元胞自动机的分类	132
8.3 元胞自动机在材料科学中的表现	132
8.4 概率性元胞自动机	133
8.5 晶格气元胞自动机方法	134
8.6 元胞自动机模拟的网格类型	136
8.7 元胞自动机与蒙特卡罗方法的比较	136
8.8 元胞自动机解法	137
8.8.1 确定性元胞自动机解法	137
8.8.2 概率性元胞自动机解法	138
8.8.3 元胞自动机实例——再结晶模拟	139
参考文献	140

绪 论

材料是人类赖以生存和发展的物质基础。20 世纪 70 年代人们把信息、材料和能源誉为当代文明的三大支柱。20 世纪 80 年代以高技术群为代表的新技术革命又把新材料、信息技术和生物技术并列为新技术革命的重要标志。这主要是因为材料与国民经济建设、国防建设和人民生活密切相关。材料除了具有重要性和普遍性以外，还具有多样性。由于材料多种多样，分类方法也就没有一个统一标准。从物理化学属性可分为金属材料、无机非金属材料 and 有机高分子材料。由上述三类材料中的任意两种或三种以上材料复合而成的材料叫复合材料。

材料的组成与结构、合成和制备过程、性质、使用性能是材料研究的四大要素，四者之间的相互关系如图 0.1 所示。随着科学技术的发展，材料科学所研究的体系越来越复杂。计算机科学的发展和计算机运算能力的不断提高，为复杂体系的研究提供了新的手段，以材料这样一个典型的复杂体系为研究对象的新学科——计算材料学 (computational materials science) 也应运而生。计算材料学源于 20 世纪 60 年代，到 80 年代得以迅猛发展。当时，量子力学的广泛应用以及复杂分子如 DNA 双螺旋结构的发现，推动了人们以计算机为工具对大分子结构分子间交互作用及反应机制等动力学行为的模拟研究。美国西北工业大学 J. Pople 教授为了发展和普及现代量化计算方法创建了 Gaussian 原子分子计算软件，因此获得了 1998 年诺贝尔化学奖。1983 年哈佛大学的一个研究小组成功开发了 CHARMM 分子动力学软件，这标志着计算机模拟从无机化学研究推广到药物分子设计等生命科学研究领域。同时，对复杂凝聚态体系行为的计算机模拟研究奠定了其在材料科学领域广泛应用的基础，并由此形成了计算材料学这门相对独立的学科。

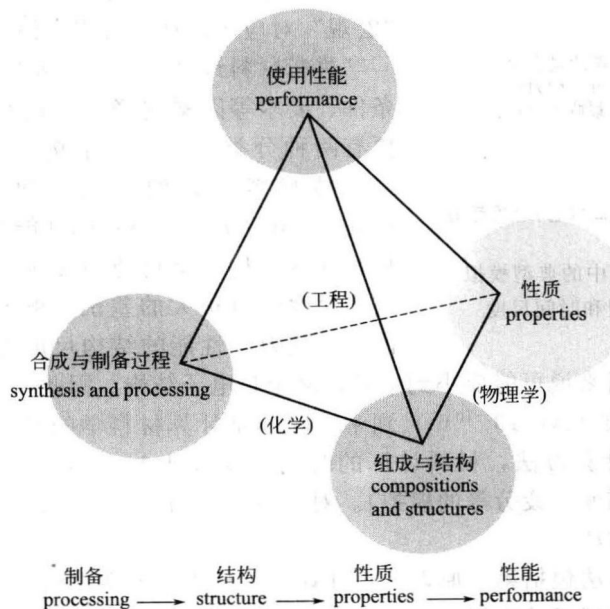


图 0.1 材料科学与工程体系的四元关系

计算材料学是材料科学与计算机科学的交叉学科，涉及材料、物理、计算机、数学、化学等多门学科。计算材料学主要包括两个方面的内容：一方面是计算模拟，即从实验数据出发，通过建立数学模型及数值计算模拟实际过程；另一方面是材料的计算机设计，即直接通过理论模型和计算预测或设计材料的结构与性能。前者使材料研究不只是停留在实验结果和定性的讨论上，而且使特定材料体系的实验结果上升为一般的、定量的理论；后者则使材料的研究与开发更具方向性、前瞻性，有助于原始性创新，可以大大提高研究效率。因此，计算材料学是连接材料学理论与实验的桥梁。

使用性能在材料研究中越来越受到重视，使用性能的研究就是要研究材料与工作环境的相互作用及其对材料性能的影响。随着材料应用环境的日益复杂化，材料使用性能的实验室研究也变得越来越困难，仅仅依靠实验室的实验进行材料研究已难以满足现代新材料研究和发展的要求。计算机模拟技术也可以模拟超高温、超高压等极端环境下的材料使用性能，模拟材料在使用条件下的性能演变规律、失效机理，进而实现材料使用性能的改善和材料设计。因此，在现代材料学领域中，计算机“实验”已成为与实验室的实验具有同样重要地位的研究手段。

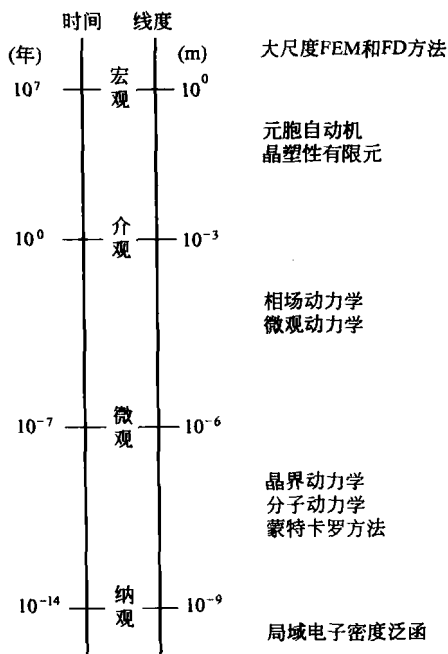


图 0.2 计算材料学中的典型模拟方法所对应的空间和时间尺度

随着对材料性能的要求不断提高，材料学研究对象的空间尺度不断变小，只对微米级的显微结构进行研究不能揭示材料性能的本质，纳米结构、原子像已成为材料研究的内容，对于功能材料甚至要研究到电子层次。因此，材料研究越来越依赖于高端的测试技术，研究难度和成本也越来越高。计算机模拟技术可以根据有关的基本理论，在计算机虚拟环境下从纳观、微观、介观、宏观尺度（图 0.2）对材料进行多层次研究。这里的“纳观”一词指原子层次，“微观”对应小于晶粒尺寸的晶格缺陷系综，“介观”对应于晶粒尺寸大小的晶格缺陷系综，“宏观”对应于试样的宏观几何尺寸。

进行材料计算时，首先要根据所要计算的对象、条件、要求等因素选择适当的计算方法。目前，主要有两种分类方法：一是按理论模型和方法分类，二是按材料计算的特征空间尺寸（characteristic space scale）分类。材料的性能在很大程度上取决于材料的微结构，材料的用途不同，决定其性能的微结构尺度会有很大的差别。例如，对于结构材料来说影响其力学性能的结构尺度在微米以上，而对于

电、光、磁等功能材料来说可能要小到纳米，甚至是电子结构。因此，计算材料学的研究对象的特征空间尺度从埃（ \AA ， 10^{-10} m ）到米。时间是计算材料学的另一个重要的参量。对于不同的研究对象或计算方法，材料计算的时间尺度可从 10^{-15} s （如分子动力学方法等）到年（如对于腐蚀、蠕变、疲劳等的模拟）。对于具有不同特征空间、时间尺度的研究对象，均有相应的材料计算方法。

目前常用的计算方法包括第一原理从头计算法、分子动力学方法、蒙特卡罗方法、有限元分析等。材料物理领域里的模拟，可借助分子动力学和蒙特卡罗方法在原子尺度上预测微结构的一些现象。在机械工程学方面，可以利用有限元方法模拟解决大尺度的结构问题。材

料科学最早的研究领域是在介观尺度上晶格缺陷系综的相关问题，与原子层次上的分子动力学方法和蒙特卡罗方法不同，大多数介观层次的模拟方法都是连续体模型，但在处理晶格缺陷时常看作是分立的，亦即进行离散化处理。无论确定性元胞自动机解法还是随机性元胞自动机解法，均要考虑短程（局域化）和长程（整体化）相互作用。

不同尺度之间又具有关联性。例如，有限元方法是通过给定合理边界条件和初始值提供一种近似求解耦合偏微分方程组的途径。传统上讲，在计算材料学中，这种方法限于在宏观层次借助平均性质定律和平衡条件及相容性条件求解弹性和简单塑性的一些问题，而且通过引入改进的性质（本构）定律（亦即晶体塑性要素）使有限元法（FEM）或有限差分法（FD）可以用于在介观层次处理有关材料的不均匀性，这种趋势表明有限元法可以用来模拟处理从宏观尺度到介观尺度的相关问题。另外蒙特卡罗方法又可以处理界面问题，因此可以用于微观尺度到介观尺度的模拟。

本书主要介绍材料模拟计算的数学模型、数值方法、计算模拟系综、蒙特卡罗方法、分子动力学方法、势函数理论、相场动力学模型和元胞自动机方法。

第 1 章 材料科学中的数学模型

科学研究的根本目的在于认识世界、改造世界。然而，现实世界的绝大部分规律既不那么显而易见也不那么简单，以至于如果人们不借助抽象概念就难以把握世界的本质规律。科学抽象意味着借助模型研究现实世界某一方面的规律，通过设计和建立模型将真实情况简单化处理，建立一个反映真实情况本质特性的模型，并进行公式化描述。换句话说，模型就是用非常相似而简单的结构描述所研究的现实系统，所以，抽象化建立模型可以认为是提出理论的开始。

数学模型是数学科学连接其他非数学学科的中介和桥梁，它从定量的角度对实际问题进行数学描述，是对实际问题进行理论分析和科学研究的有力工具。数学建模是一种具有创新性的科学方法，它将现实问题简化，抽象为一个数学问题或数学模型，然后采用适当的数学方法求解，进而对现实问题进行定量分析和研究，最终达到解决实际问题的目的。材料科学作为 21 世纪的重要基础科学之一，通过建立适当的数学模型对实际问题进行研究已成为材料科学研究和应用的重要手段之一，从材料的合成、加工、性能表征到材料的应用都可以建立相应的数学模型。

本章主要介绍数学模型的基本概念，建立数学模型的基本原则、步骤和方法，同时给出一些与材料科学有关的建模实例。

1.1 数学模型

1.1.1 数学模型的概念

关于模型，尽管已有很多论文和专著，但只有很少几位作者涉及模型的基本概念和本质特征。例如 Rosenblueth 和 Wiener 于 1945 年在其著述中对这一方面做出了引人注目的贡献；1986 年，Koonin 对模型的哲学问题进行了讨论；1995 年，Bellomo 和 Preziosi 对模型概念给出了一个简明的数学定义。

科学的发展离不开数学，数学模型在其中又起着非常重要的作用。无论是自然科学还是社会科学研究都离不开数学模型。人们所接触到的数学模型，在物理学中最典型的莫过于力学中的牛顿三定律。此外在社会科学领域也存在着大量的数学模型，如马尔萨斯的人口模型、马克思描述生产基本规律的数学模型。这些反应某一类现象客观规律的数学式子就是这些现象的数学模型。

那么，怎样给数学模型下一个定义呢？

通常把客观存在的事物及其运动形态统称为实体，模型是对实体的特征及其变化规律的一种表示或抽象。数学模型就是利用数学语言对某种事物系统的特征和数量关系建立起来的符号系统。

数学模型有广义理解和狭义理解。按广义理解：凡是以相应的客观原型（即实体）作为背景加以一级抽象或多级抽象的数学概念、数学式子、数学理论等都叫做数学模型。在应用数学中所指的数学模型通常是按狭义理解的，而且构造数学模型的目的仅在于解决具体的实际问题。

数学模型是为一定的目的对客观实际所做的一种抽象模拟，它用数学公式、数学符号、程序、图表等刻画客观事物的本质属性与内在联系，是对现实世界的抽象、简化而本质的描述。它源于实践，却不是原型的简单复制，而是一种更高层次的抽象。它能够解释特定事物的各种显示形态，或者预测它将来的形态，或者能为控制某一事物的发展提供最优化策略。它的最终目标是解决实际问题。

1.1.2 数学模型分类

数学模型按照不同的分类标准有多种分类。

(1) 按照人们对实体的认识过程分 可以分为描述性数学模型和解释性数学模型。

描述性模型是从特殊到一般，从分析具体客观事物及其状态开始，最终得到一个数学模型。客观事物之间量的关系通过数学模型被概括在一个具体的抽象的数学结构之中。

解释性模型是由一般到特殊，从一般的公理系统出发，借助数学壳体对公理系统给出正确解释。

(2) 按照建立模型的数学方法分 可以分为初等模型、图论模型、规划论模型、微分方程模型、最优控制模型、随机模型、模拟模型等。

初等模型指采用简单且初等的方法建立问题的数学模型。该模型容易被更多人理解、接受和采用，更有价值。包括代数法建模、图解法建模等。

图论模型指的是根据图论的方法，由以点和边组成的图形为任何一个包含某种二元关系的系统提供一个数学模型，并根据图的性质进行分析。如物质的结构都可用点和边连接起来的图模拟，有机化合物的分子结构、同分异构体的计算问题均可用图论中的树研究。

微分方程模型指的是在所研究的现象或过程中取一局部或一瞬间，找出有关变量和未知变量的微分（或差分）之间的关系式，从而获得系统的数学模型。微分方程模型在材料研究中应用很广泛，如材料中的扩散问题、材料电子显微分析中的衍衬运动学、衍衬力学理论等。

随机模型是根据概率论方法讨论描述随机现象的数学模型。例如描述炮弹的运动轨迹和着弹点的数学模型，描述高分子材料链式化学反应的数学模型，多晶材料晶体生长模拟中基于蒙特卡罗（Monte Carlo）方法的 Ising、Q-State Potts 等模型。

模拟模型是用其他现象或过程描述所研究的现象或过程，用模型的性质代表原来的性质。例如可用电流模拟热流或流体的流动、用流体系统模拟车流等，在材料科学中的应用如采用非牛顿流体力学和流变学描述高聚物加工过程、建立液晶高分子材料本构方程。

(3) 按照模型的应用领域分 可以分为如人口模型、交通模型、环境模型、生态模型、水资源模型、再生资源利用模型、电气系统模型、传染病模型和污染模型等。

(4) 按照模型的特征分 可以分为静态模型和动态模型、确定性模型和随机模型、离散模型和连续模型、线性模型和非线性模型等。

在许多系统中，由于受到一些复杂而尚未完全搞清楚的因素的影响，系统在有确定的输入时得到的输出是不确定的，该系统称为随机系统，它的数学模型为随机模型。反之，系统有确定的输入时系统的输出也是确定的，这样的系统称为确定系统，它的数学模型为确定性模型。

如果系统的有关变量是连续变量，则称其为连续系统，它们的数学模型为连续模型。如果系统的有关变量是离散变量，则称其为离散系统，其模型为离散模型。离散系统及离散模型描述客观世界中很广泛的一类系统。计算机只能对离散数值进行运算，所以离散模型在应用上非常重要，连续性模型有时也要转化成离散模型。当采用有限单元法和有限差分法研究材料的某些性质时（如材料的稳态、瞬态热传导问题），连续性模型转化成离散模型。

如果系统的输入与输出呈线性关系，则该系统称为线性系统，线性系统的数学模型称为线性模型。与之相反，如果系统的输入与输出呈非线性关系，则该系统称为非线性系统，非

线性系统的数学模型称为非线性模型。

(5) 按照对模型结构了解的程度分 可以分为白箱模型、灰箱模型和黑箱模型。它们分别代表人们对模型的内在机理了解得很清楚、不太清楚和不清楚。

1.2 建立数学模型的步骤

数学模型的建立, 简称数学建模。数学建模 (mathematical modelling) 是构造刻画客观事物原型的数学模型并用以分析、研究和解决实际问题的一种科学方法。运用这种科学方法时, 必须从实际问题出发, 紧紧围绕建模的目的, 运用观察力、想象力和逻辑思维对实际问题进行抽象、简化, 反复探索、逐步完善, 直到构造出一个能够用于分析、研究和解决实际问题的数学模型。因此, 数学建模不仅是一种定量解决实际问题的科学方法, 而且还是一种从无到有的创新活动过程。

在建立数学模型之前, 需要了解一些概念。

1.2.1 自变量

根据定义, 自变量可以自由选取。在近来发展起来的高级微结构模型中, 一般把时间 t 和空间坐标 $x = (x_1, x_2, x_3)$ 作为自变量。例如, 通过计算系统中所有原子 i 在每一时刻的位置 x_i 和速度 \dot{x}_i , 就可根据分子动力学方法模拟预测系统在相空间中的确定性演变轨迹。在离散位错动力学模拟方法中, 把原子之间的直接相互作用简化为线性连续体弹性问题, 采用对材料中的原子性质求平均值的办法计算所有位错 (对二维情况而言) 或位错节 (对三维而言) j 在每一时刻的准确位置 x_j 和速度 \dot{x}_j , 这样就可以描述材料的行为和特性。

1.2.2 态变量

态变量是自变量的函数。态变量也称为因变量, 其取值决定系统在任一时刻所处的状态。在经典热力学中, 态变量分为广延变量 (与质量成正比) 和强度变量 (与质量无关)。

在微结构力学中, 还经常做进一步的区分。例如分为显含态变量和隐含态变量。显含态变量表示占有空间的微结构性质的一类量, 诸如粒子或晶粒大小; 隐含态变量表示介观平均值或宏观平均值。在用有限元方法计算微结构的性质时, 后一类态变量特别实用。

材料模型中的态变量常被看作是依赖时间和空间的张量态变量。例如, 位移 $u = (u_1, u_2, u_3) = u(x, t)$ 是一阶张量, 应变 $\epsilon = \epsilon(x, t)$ 是二阶张量。此外, 标量态变量也必须考虑在内。在对复杂的合金、聚合物及复合材料的行爲特性进行预测时, 唯象模型常需要采用大量的态变量。例如, 在对金属基复合材料或高温合金的屈服强度进行描述时, 可能要考虑各组分的浓度、各相中的位错密度、界面厚度以及粒子大小和分布。这种为给出详细唯象描述而必须考虑众多变量的做法带来了诸多弊端, 从根本上背离了寻找简明物理模型的原意。换句话说, 由于使用了太多的态变量, 一个物理模型变成了一个其态变量仅仅作作为各种拟合参数的经验性的多项式模型。增加态变量的数目常会损害这些态变量的物理意义。

1.2.3 运动学方程

对于固体来说, 运动学方程常用于用计算机对一些相关参数进行计算, 例如应变、应变率、刚体自转以及在考虑到外部与内部约束条件时的晶体重新取向率。运动学约束条件常常是由样品制造过程和研究时的实验过程所施加的, 例如在旋转时材料中任何近表面的部分不容许有垂直于旋转平面的位移。

1.2.4 状态方程

通过状态方程可以把所感兴趣的物性与态变量的实际取值联系起来, 诸如电阻、屈服强

度、自由焓等。态变量通常是自变量的函数，所以状态方程的值也依赖于自变量。在离散化的材料模拟方法中，材料的状态可以通过求解自变量加以描述。总的说来，状态方程是与路径无关的函数。这就意味着，在不计态变量初值和演化历史时，状态方程提供了根据恰当的态变量值计算材料性质的基本方法。由此还可以看出，可以通过模拟和实验导出状态方程的基本参数值。通常，微结构状态方程可以把材料由于态变量取值引起的内部和外部变化的响应定量化。这就是说，不同的状态方程表示材料的不同特性。例如，对于液体、弹塑性刚体 (elastic-rigid-plastic body)、黏塑性材料和蠕变固体，其屈服强度对位移的依赖关系完全不同。

状态方程的典型例子有：分子动力学中互相作用原子间的势函数，位错动力学中的弹性胡克定律，聚合物力学中的非线性弹性定律，本征塑性定律中的屈服强度与位错密度之间的关系，相关的微结构相场模型中的自由能函数。

1.2.5 结构演化方程

接下来讨论所谓“结构演化方程”或“演化方程”。这些方程可以不断地更新其态变量作为自变量函数值，实现对结构演化的模拟。当其处于热力学非平衡态时，决定结构演化方程的因素与路径有关，因而不可能是状态方程支配结构演化方程。

典型的结构演化方程有：分子动力学和位错动力学中的牛顿运动定律；经典速率方程，诸如热方程和扩散方程。

1.2.6 各种参数

状态方程的态变量具有以各种参数为基础的加权平均性质，并要求具有一定的物理意义和经得起实验或理论的检验。

无论哪一种模拟方法，要确定各种恰当的参数并具体给出它们的正确取值都是非常艰难的事情，尤其是对于介观尺度上的材料模拟来说更是如此。在介观尺度上，各参数的取值还将依赖于其他参量，并且与态变量本身有关。这就意味着在构成状态方程的要素中包含有非线性因素，并与其他状态方程组成耦合方程组。此外，许多材料参数对状态方程都具有较强的直接影响，比如在热激活情况下其参数与变量之间是指数函数。例如，晶（粒边）界运动的活化能出现于指数项中，并强烈地依赖于与近邻晶粒之间的取向偏差、晶界平面的倾角和晶界处杂质原子浓度。根据所要求的精度，可以把各种参数合并为较为明确而详细的形式。例如，对于各向同性性质，其弹性常数可以表示为标量型腊梅 (Lamé) 常数；对于各向异性介质，其弹性常数可以表示为依赖于各温度系数的四阶弹性张量；其扩散系数可以用标量体积参数形式给出，也可以表示为张量形式，这时其张量分量因平行于不同晶轴而有不同的取值。

1.2.7 模型的建立

在上面讨论了模型中涉及的概念和术语，现在建立数学模型。数学建模没有固定的模式，一般采用的建模基本步骤见表 1.1。

表 1.1 材料科学中数学模型的建立步骤

步骤	内 容
1	定义自变量,例如时间和空间
2	定义态变量,亦即强度和广延态变量或隐含和显含态变量,例如温度、位错密度、位移及浓度等
3	建立运动学方程,亦即在不考虑实际作用力时确定描述质点坐标变化的函数关系。例如在一定的约束条件下建立根据位移梯度计算应变和转变的方程
4	确立状态方程,亦即从态变量的取值出发确定描述材料实际状态且与路径无关的函数
5	给出结构演化方程,亦即根据态变量值的变化给出描述微结构演化且与路径有关的函数关系
6	相关物理参数的确定
7	边界条件和初值条件的确定
8	确定用于求解由步骤 1~7 建立方程组的数值算法或解析方法

1.3 数学建模方法

1.3.1 理论分析方法

理论分析方法是指应用自然科学中的定理和规律对被研究系统的有关因素进行分析、演绎、归纳,从而建立系统的数学模型的方法。理论分析方法是人们在一切科学研究中广泛使用的方法。在工艺比较成熟、对机理比较了解时可采用此法,根据问题的性质可直接建立模型。

例:在渗碳工艺过程中通过平衡理论找出控制参量与炉气碳势之间的理论关系式。

模型假设钢在炉气中发生如下反应:



式中, C_{Fe} 为钢中的碳。

可求出平衡常数 K_2 为

$$K_2 = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2} a_{\text{C}}} \quad (1.2)$$

式中, a_{C} 为碳在奥氏体中的活度, $a_{\text{C}} = w_{\text{C}}/w_{\text{C(A)}}$, $w_{\text{C(A)}}$ 为奥氏体饱和碳含量, w_{C} 为奥氏体中的实际碳含量; p_{CO} 和 p_{CO_2} 为平衡时 CO 和 CO_2 的分压。

$$\lg a_{\text{C}} = \lg \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} - \lg K_2 \quad (1.3)$$

$$\lg [w_{\text{C}}/w_{\text{C(A)}}] = \lg \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} - \lg K_2 \quad (1.4)$$

$$\lg w_{\text{C}} = \lg \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} + \lg w_{\text{C(A)}} - \lg K_2 \quad (1.5)$$

将 $w_{\text{C(A)}}$ 和平衡常数 K_2 的计算公式代入式(1.5), 可求得碳势与炉气 CO、 CO_2 含量与温度之间的关系式。

在理论分析的基础上, 根据实验数据进行修正, 可以得出实用的碳势控制数学模型。

下面介绍单参数碳势控制数学模型的建立。

甲醇加煤油气氛渗碳中, 炉气碳势与 CO_2 含量关系的实际数据见表 1.2。

表 1.2 甲醇加煤油渗碳气氛 (930℃)

序号	$\varphi_{\text{CO}_2}/\%$	炉气碳势 $c_{\text{C}}/\%$	序号	$\varphi_{\text{CO}_2}/\%$	炉气碳势 $c_{\text{C}}/\%$
1	0.81	0.63	4	0.38	0.85
2	0.62	0.72	5	0.31	0.95
3	0.51	0.78	6	0.21	1.11

由前面炉气的化学反应得知:

$$K_2 = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2} a_{\text{C}}} = p \frac{\varphi_{\text{CO}}^2}{\varphi_{\text{CO}_2} a_{\text{C}}} \quad (1.6)$$

式中, p 为总压, 设 $p = 1 \text{atm}$ ($1 \text{atm} = 101.325 \text{kPa}$); p_{CO} 、 p_{CO_2} 分别为 CO、 CO_2 气体的分压; φ_{CO} 、 φ_{CO_2} 分别为 CO、 CO_2 的体积分数。

$$a_C = \frac{1}{K_2} \frac{\varphi_{CO}^2}{\varphi_{CO_2}} \quad (1.7)$$

又

$$a_C = \frac{c_C}{c_{C(A)}} \quad (1.8)$$

式中, c_C 表示平衡碳浓度, 即炉气碳势; $c_{C(A)}$ 表示加热温度 T 时奥氏体中的饱和碳浓度。

同样, 可得

$$c_C = \frac{c_{C(A)} \varphi_{CO}^2}{K_2 \varphi_{CO_2}} \quad (1.9)$$

在温度一定时, $c_{C(A)}$ 和 K_2 均为常数, 如不考虑 CO 及其他因素的影响, 将等视为常数, 可得出

$$c_C = A \frac{1}{\varphi_{CO_2}} \quad (1.10)$$

式中, A 为常数。

对式(1.10)取对数, 得

$$\lg c_C = \lg A - b \lg \varphi_{CO_2} \quad (1.11)$$

设 $\lg c_C = Y$, $\lg A = a$, $\lg \varphi_{CO_2} = x$, 系数为 b , 可得

$$Y = a - bx \quad (1.12)$$

利用表 1.2 中的实验数据进行回归, 求出回归方程为

$$Y = -0.02278 - 0.3874x$$

$$c_C = \frac{0.5918}{0.3874 \varphi_{CO_2}} \quad (1.13)$$

式(1.13)即为碳势控制的单参数数学模型。

1.3.2 模拟方法

已经了解了模型的结构和性质, 但其数量描述及求解却相当麻烦。如果有另一种系统, 其结构和性质与上述系统相同, 而且构造出的模型也类似, 就可以把后一种模型看成是原来模型的模拟, 而对后一个模型进行分析或实验并求得其结果。

例如, 研究钢铁材料中裂纹在外载荷作用下尖端的应力、应变分布时, 可以通过弹性力学的手段完成分析。首先, 根据一定比例, 采用模具将环氧树脂制备成具有同样结构的模型, 并根据钢铁材料中的裂纹形式在环氧树脂模型中加工出裂纹。随后, 将环氧树脂模型放入恒温箱内, 对环氧树脂模型在冻结温度下加载, 并在载荷不变的条件下缓慢冷却到室温卸载。将已冻结应力的环氧树脂模型在平面偏振光场下进行观察, 环氧树脂模型中将出现一定分布的条纹, 这些条纹反映了模型在受载时的应力、应变情况。用照相法将条纹记录下来, 并确定一定的比例系数, 将计算出的应力换算成钢铁材料中的应力, 从而获得裂纹尖端的应力、应变分布。

以上是用实验模型模拟理论模型, 分析时也可用相对简单的理论模型模拟、分析较复杂的理论模型, 或用可求解的理论模型分析尚不可求解的理论模型。

例如, 在研究材料相变的微观理论中, 统计理论是发展最早且最为成熟的一个领域。20 世纪 20 年代 W. Lenz 与 E. Ising 提出了一种用以解释铁磁相变的简化统计模型, 称为 Ising 模型。多年来 Ising 模型的研究一直是相变统计理论的核心问题。下面介绍这种模型。

设有晶体点阵, 它的第 i 个格点上的粒子的状态可以用一自旋 σ_i 完全表征出来。为了最