专辑: 材料基因组计划 评述



《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

计算热力学、计算动力学与材料设计

鲁晓刚^{①*}, 王卓², CUI YuWen³, 金展鹏^④

① 上海大学材料科学与工程学院, 上海 200072;

② 钢铁研究总院,北京 100081;

③ Computational Alloy Design Group, IMDEA Materials Institute C/Eric Kandel 2, 28906-Getafe, Madrid, Spain;

④ 中南大学材料科学与工程学院,长沙 410083

* 联系人, E-mail: xglu@shu.edu.cn

2013-08-25 收稿, 2013-11-14 接受

摘要 自 20 世纪 50 年代发展起来的计算热力学从早期的计算机耦合相图和热化学性质	关键词
(CALPHAD-CALculation of PHAse Diagram, 或 Computer Coupling of Phase Diagrams and	计算热力学
Thermochemistry),逐渐向动力学领域扩展,建立起有机集成了计算热力学理论的以多元扩 散相变模拟、形核析出模拟和相场模拟为特色的计算动力学方法.同时,结合实验数据、第 一性原理计算、统计学方法及经验半经验理论,运用 CALPHAD 优化评估技术,建立适用于 多元多相材料的热力学、动力学以及物理性质的材料设计基础数据库.这种面向多元多相 材料体系的计算热力学、动力学方法和专用数据库的结合,使模拟真实材料的相变过程和 显微组织结构演化成为可能.进一步以计算热力学、动力学为桥梁,将电子、原子和分子等 微观尺度和宏观层次的计算模拟联系起来,构建多尺度集成计算平台,建立多元多相材料 的成分工艺-组织结构-性能之间的定量关系,加速材料的开发和应用.这是新材料理性设计 和定制的崭新手段,也是集成计算材料工程(ICME)和材料基因组计划(MGI)的目标.本文 将介绍计算热力学和计算动力学的基本理论、应用、发展现状及前景展望.	计算动力学 CALPHAD 第一性原理计算 数据库 材料设计

www.scichina.com

1875年, Gibbs^[1]发表了题为"On the equilibria of heterogeneous substances"的论文,引入了化学势 (chemical potential)的概念,提出了将势及其共轭容 量性质联系起来的热力学基本方程式(fundamental equations),奠定了多相平衡的热力学基础.而此时 的相图研究主要是借助热分析、金相分析、X 射线结 构分析等实验手段,测定二元相边界、三元等温截面 和垂直截面等.30年之后,van Laar^[2,3]运用 Gibbs 自 由能模型,进行了二元相图的计算.在20世纪50年 代,Meijering^[4,5]将 van Laar 的工作推广到三元及更 高元体系.1956年,Kaufman和Cohen^[6]运用规则溶液 模型计算了 Fe-Ni 相图,标志着相图计算(CALPHAD) 方法的诞生.从 1959年开始,Kaufman^[7]系统地研究 了晶格稳定性(lattice stability,即纯元素的稳定结构 与其他亚稳或不稳定结构之间的 Gibbs 自由能之差, 反映各种结构的相对稳定性).晶格稳定性的概念为 其后热力学计算方法成功地向二元及多元体系扩展 奠定了基础.随后,Kaufman 和 Bernstein^[8]在他们合 著的"Computer Calculations of Phase Diagrams"—书 中阐明了如何从实验相图和第一性原理计算的结果 推导热力学模型参数,以及如何根据参数计算相图. Hume-Rothery,Kubaschewski,Hillert和 Ansara 等学 者在 20世纪 60,70年代共同努力,同Kaufman的工 作—道,推动了CALPHAD方法的发展.1973年,第 —届 CALPHAD 会议在美国 Cambridge 召开.1977年 第一期 CALPHAD 杂志出版.

引用格式: 鲁晓刚, 王卓, Cui Y W, 等. 计算热力学、计算动力学与材料设计. 科学通报, 2013, 58: 3656–3664 Lu X G, Wang Z, Cui Y W, et al. Computational thermodynamics, computational kinetics and materials design (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2013, 58: 3656–3664 理论方法的突破和计算机硬件的发展为热力学 和相图计算创造了条件. 1977年, Lukas^[9]公布了其相 图计算及优化程序,用于计算溶体相的相平衡并对 二元和三元体系进行热力学优化评估.在此之前, Eriksson^[10]开发了多组元相平衡计算软件 SOLGAS, 该软件适用于气相和具有化学计量比的固相的热力 学计算. 1981年,更加通用的多组元热力学计算软件 包 Thermo-Calc 开始发布,它集成了更多的热力学模 型和功能强大的模型参数优化模块. Sundman 等人^[11] 在其 1985年的文章中对 Thermo-Calc 进行了详细介 绍.稍后Ågren等人^[12]开始研究非平衡过程,主要是 扩散控制的相变过程的模拟,并逐步开发了模拟软 件 DICTRA(DIffusion-Controlled TRAnsformations).

随后开发并广泛应用的商业软件还有热力学计 算程序 MTDATA, PANDAT 和 FactSage 等, 析出动 力学模拟软件 MatCalc, TC-PRISMA, 以及能进行 热、动力学计算和提供物理性质数据的 JMatPro.

近年来,国际上一些长期从事热力学建模和计算的专家倡导开发开源共享的热力学计算软件,如 Open Calphad(www.opencalphad.com).其目的是为了 让更多的学者自由高效地发展新模型,而不必在算法 和程序开发上花费过多的精力.开源软件也符合材料 基因组计划倡导的共享、合作、透明、交流精神.

1 CALPHAD 方法

CALPHAD方法基于热力学基础理论,建立热力 学模型描述材料体系中的各组成相(包括气相、液相、 固溶体相以及化合物)的热力学性质,根据由实验、 第一性原理计算、统计学方法及经验半经验公式等获 得的不同类型的数据,优化拟合模型参数,构建适用 于多元多相真实材料并达到工程精度的数据库. 经 过数10年的发展,CALPHAD方法在材料科学研究和 工程应用上受到越来越多的关注,其成功的原因在 于通过 Gibbs 自由能建模及相平衡计算,将以往相对 独立的相图实验和热力学测定统一起来,为进一步 描述材料相变和组织演化过程奠定理论基础. 2008 年美国国家研究委员会在关于增强未来国家竞争和 国防安全的报告中指出(www.nap.edu/catalog/12199. html),在实现集成计算材料工程(ICME)的过程中, CALPHAD软件无疑是最重要的,也可能是唯一的通 用工具(…CALPHAD software is arguably the most important (and perhaps the only) generic tool available for ICME practitioners...).

CALPHAD 方法的大部分工作集中于优化评估在 一定温度、压力条件下多组元体系中每一相的 Gibbs 自由能、焓、熵、热容、活度和化学势等热力学数据, 以及实测的相图和相平衡数据.建立 CALPHAD 数据 库的首要任务是确定能被广泛接受、包含主要晶体结 构的纯元素热力学数据库,即晶格稳定性参数数据 库.目前 CALPHAD 领域普遍采用 1991 年公布的标 准晶格稳定性参数^[13].在此基础上优化评估二元系、 三元系,直至构建多组元体系.

对于二元及多组元体系, CALPHAD 方法通常采 用 Redlich-Kister 多项式描述偏离理想状态的超额热 力学性质. 多项式的系数, 即模型参数, 需通过对实 验和理论数据的拟合评估得到. 这些数据既有直接 测量的相图和热力学数据,也有第一性原理、分子动 力学等理论计算和模拟的数据,还有经验、半经验方 法或公式的估算数据(如 Miedema 模型、基于元素周 期表的物质物理性质变化规律总结等)以及由稳定相 区向亚稳或非稳定相区外推、由实验可测相区向难测 区域外推、由高元体系向低元体系外推的数据.优化 评估人员要了解各种实验设备和实验过程的优缺点 及精度、理论计算的误差,并根据个人判断、反复尝 试决定数据的取舍和权重,得到一套能够重现所选 实验数据的自洽的模型参数. 所谓自洽就是发现和 避免两种或多种理论之间,以及多种类实验数据之 间的自相矛盾, 而这些矛盾在孤立的相图或热力学 实验测定中并非显而易见. 对于自相矛盾的数据, 并 不是简单地采用折中的方式进行拟合, 而是根据对 实验误差、可信度等因素的判断,加大某一组数据的 权重. 这个过程就是 CALPHAD 优化评估. 这样一方 面 CALPHAD 方法能够对已有的纷繁复杂、良莠不 齐的实验数据进行甄别、整理和评估;另一方面可以 通过模型的内插和外推,在一定程度上对材料的各 种性质进行合理预测.

尽管 CALPHAD 优化评估技术采用了多项式的 数学拟合,但并未降低其学术和工程价值.原因如下: 其一是自由能模型具有一定的物理意义,且在不断 地改进模型,例如亚点阵模型能够描述晶体点阵的 物理图像,在此基础之上发展的四亚点阵模型可以 改进在短程有序描述方面的不足;其二,一些模型参 数(如亚点阵模型的亚稳端际化合物的形成能、纯元 素亚稳或非稳结构的物理性质等),可由第一性原理

3657

计算结果确定,避免了拟合的随意性和不确定性;其 三,根据多套模型参数有可能计算得到相同的相图, 但计算的热力学数据则由于模型参数的不同而不同. CALPHAD方法同时拟合相图数据和热力学数据,增 加了约束条件,最大限度地减少模型参数的多解性 和不确定性,同时也弥补了实验数据在数量和质量 上的不足.

CALPHAD 方法的生命力在于其植根于热力学, 但又在热力学范畴之外进行扩展.这种扩展始于 优化拟合原子移动性参数或扩散系数,以及处理扩 散控制的相变过程.近年来 CALPHAD 的研究领域 业已向全温域(包括绝对零度至熔点以上的宽广温 区)和极高压部分扩展,数据库也相应开始涉及体积 (或密度)、弹性模量、黏度、热导率等物理性质. 同热力学数据一样,扩散和物理性质数据均以相为 基本单位,统一在 CALPHAD 的建模和优化框架内, 共同组成集成式的材料设计基础数据库(下文将详细 阐述).

1.1 CALPHAD 的建模方法

(i) 热力学. CALPHAD 方法的建模体系建立 在 Gibbs 自由能的基础上, 以温度、压力和成分作为 基本变量^[14,15]. 对于体系中的每一个组成相, 总的 Gibbs 自由能由常压下的自由能和压力贡献两部分组 成, 即:

 $G(T, P, n_i) = G(T, P_0, n_i) + G(T, P > P_0, n_i)$, (1) 式中, P_0 代表常压, n_i 代表各组元.目前绝大多数的 CALPHAD数据只是常压数据,在没有压力数据的情 况下,忽略第二项就可以独立计算常压下的热力学 性质.下式是描述多元溶体相 α 的表达式,为了表述 方便,这里只考虑二元交互作用.

$$G_{m}^{\alpha} = \sum_{i} x_{i}^{o} G_{i}^{\alpha} + RT \sum_{i} x_{i} \ln x_{i} + \sum_{i} \sum_{j>i} x_{i} x_{j} \left[\sum_{r=0}^{m} {}^{r} L_{i,j}^{\alpha} (x_{i} - x_{j})^{r} \right], \qquad (2)$$

式中, *x_i*和 *x_j*分别是组元 *i*和 *j*的摩尔分数,第一项是 由端际组元线性地组成的参考面(对二元系是参考 线),第二项是理想混合熵.前两项描述了理想溶液 的 Gibbs 自由能,当实际体系偏离理想溶液,必须用 超额能进行修正,也就是式中最后一项.超额能通常 用 Redlich-Kister 多项式表达^[16],式(2)中的 *L* 参数是 二元交互作用参数,可以取 0~*m*级参数.当多项式只 有 0 级参数时(即式中 r 取 0),就是规则溶液模型.对 于多组元体系,一般需要考虑三元交互作用参数,而 四元及以上参数很少用到.

为了描述式(1)中的第二项(即压力的贡献),需 要确定压力、温度、体积以及其他相关参数之间的关 系,即确定状态方程(equation of state, EOS),如 Murnaghan模型^[17]、Birch-Murnaghan模型^[18]、Vinet 模型^[19]等.根据状态方程建立Gibbs自由能函数,即 所谓的压力模型^[20-23].依据高压范围的实验数据(包 括热力学和相图数据),优化拟合压力模型中的所有 参数.一般来说,压力模型中的参数拟合和常压下的 热力学数据确定是分开进行的.

(ii)扩散动力学.进行扩散动力学模拟计算的 关键参数是扩散系数.在多组元合金体系里,扩散系 数随着组元成分和温度的不同而变化,在不同结构 的相中扩散系数也不同.考虑到各组元之间的扩散 耦合效应,扩散系数矩阵的非对角线系数是不可忽 略的,大多数实际情况下不能简单地用稀溶液模型 或所谓的"有效扩散系数"来近似.为此,CALPHAD 方法根据体系中组元的原子移动性参数(atomic mobility)提供了以下解决方案^[24].

体系中组元 k 的原子移动性参数可以表达如下:

$$M_{k} = M_{k}^{0} \exp\left(\frac{-Q_{k}}{RT}\right) \frac{1}{RT} {}^{\text{mg}}\Gamma, \qquad (3)$$

其中, $M_k^0 \neq k$ 组元的频率因子, $Q_k \neq j$ 激活能, ^{mg} Γ 描述磁性的贡献.考虑到建立数据库的便利性, 式(3) 变换成以下形式:

$$M_{k} = \exp\left(\frac{RT\ln M_{k}^{0}}{RT}\right) \exp\left(\frac{-Q_{k}}{RT}\right) \frac{1}{RT} {}^{\mathrm{mg}}\Gamma .$$
 (4)

在 CALPHAD 方法的框架里,式(4)中的 $RT \ln M_k^0$ 和 Q_k 可用 Redlich-Kister 多项式表达如下:

$$\boldsymbol{\varPhi}_{k} = \sum_{i} x_{i} \boldsymbol{\varPhi}_{k}^{i} + \sum_{i} \sum_{j>i} x_{i} x_{j} \left[\sum_{r=0}^{m} {}^{r} \boldsymbol{L}_{k}^{i,j} (x_{i} - x_{j})^{r} \right], \quad (5)$$

式中, $\boldsymbol{\Phi}_{k}^{i}$ 代表组元 k 在纯组元 i 中的 RT ln M_{k}^{0} 和 Q_{k} , $L_{k}^{i,j}$ 是组元 i 和 j 的交互作用对组元 k 的原子移动性参数的影响.

如同牛顿力学中选定参照系以便描述运动物体的空间位置和速度,对扩散的描述也需选择一定的参照系,常用的两种参照系是晶格点阵(lattice-fixed frame of reference)和组元扩散流量恒定(number-fixed frame of reference). 在晶格点阵参照系中,扩散组元

相对于晶格点阵运动,在实验测定时往往加入惰性 的固定在晶格中的标记物,测定通过此标记物的扩 散流量.而以组元扩散流量恒定为参照系则是指空 间某处两侧的扩散流量相等.参考系之间可以相互 转化.

在晶格点阵参照系中, k 组元的扩散流量 J_k 与化学势 μ_k 梯度成正比关系:

$$J_{k} = -c_{k}M_{k}\frac{\partial\mu_{k}}{\partial z} = -L_{k}\frac{\partial\mu_{k}}{\partial z}, \qquad (6)$$

其中, z 为距离, c_k是单位体积中 k 组元的摩尔数.

根据链式微分法则,可得:

$$J_{k} = -c_{k}M_{k}\sum_{j}\frac{\partial\mu_{k}}{\partial c_{j}}\frac{\partial c_{j}}{\partial z}.$$
(7)

对比 Fick 第一定律,可得出组元的原子移动性参数 *M*_k 与本征扩散系数 *D*^{*i*}_{ki} 之间的关系:

$$D_{kj}^{I} = c_{k} M_{k} \frac{\partial \mu_{k}}{\partial c_{j}}, \qquad (8)$$

式中 $\frac{\partial \mu_k}{\partial c_j}$ 是热力学因子.如果转化为组元扩散流量恒定参照系,则有:

$$\tilde{J}_{k} = -\sum_{i=1}^{n} L'_{ki} \frac{\partial \mu_{i}}{\partial z}, \qquad (9)$$

$$L'_{ki} = \sum_{j=1}^{n} \left(\delta_{ij} - c_i V \right) \left(\delta_{kj} - c_k V \right) L_J , \qquad (10)$$

式中 δ_{kj} 是 Kronecker 参数,即当j=k时 $\delta_{kj}=1$,否则为 0.这里假设合金组元的偏摩尔体积 V 均相同.进一 步可以推导出互扩散系数 D_{ki} (又称化学扩散系数):

$$D_{kj} = \sum_{i=1}^{n} L'_{ki} \frac{\partial \mu_i}{\partial c_j}.$$
 (11)

这样,对于含 n 个组元的材料体系,考虑到所有 组元的摩尔数总和为 1,根据 n 个组元的原子移动性 参数,可以计算 n×(n-1)个本征扩散系数和(n-1)× (n-1)个互扩散系数.

运用 CALPHAD 优化技术,从扩散实验数据可 以优化拟合得到组元的原子移动性参数,进而计算 各类扩散系数.由式(8)和(11)可以看出,从热力学数 据库中得到的热力学因子在计算扩散系数的过程中 不可或缺.

(iii) 热物理性质. 目前 CALPHAD 方法涉及到的热物理性质主要是体积(或密度)和热膨胀系数^[25,26],以及黏度、弹性模量等. 类似于式(2)和(5),

摩尔体积可以表达为

$$V_{m} = \sum_{i} x_{x}^{o} V_{i} + \sum_{i} \sum_{j>i} x_{i} x_{j} V_{i,j} .$$
 (12)

体积的实验数据一般由点阵常数或密度转换得 到.体膨胀系数定义为

$$\alpha = \frac{1}{V_m} \frac{\mathrm{d}V_m}{\mathrm{d}T} \,. \tag{13}$$

磁性和压力对体积和热膨胀系数也有很大影响^[20-23,26].

1.2 CALPHAD 与第一性原理计算的结合

材料的众多基本物理性质是由其电子之间的交 互作用决定的, 第一性原理计算通过少数合理近似, 无需借助经验参数,求解多粒子系统的薛定谔方程, 预测材料的化学、力学性质及光、电、磁、热等物理 性质. 第一性原理的理论框架本身在揭示机理、描述 物理现象的本质等方面无可替代,随着计算精度日 趋提高,已成为重要的研究工具,但现有的计算方法 引入了一些假设,使其无可替代的作用尚未完全实 现,而且计算量大耗时、对多组元体系和有限温度下 的计算无法达到工程应用所需要的精度,故将第一 性原理计算直接用于材料(尤其是结构材料)设计尚 需时日.而 CALPHAD 方法的长处在于甄别和拟合、 重现实验结果,建立具备工程精度的实用材料的数 据库.将CALPHAD和第一性原理计算有效结合,既 可最大限度地发挥各自的优势,也有助于 CALPHAD 方法建立深厚的物理基础. Kaufman 等人^[8]在 50 年前 就深知第一性原理的重要作用,并据此创造了晶格 稳定性的概念.

早期的 CALPHAD 方法大多依靠实验数据或是 经验公式的估算数据来优化模型参数,但种种实验 条件的限制,往往造成实验数据的不可靠,而第一性 原理计算的优势显而易见. CALPHAD 方法涉及的数 据库包括热力学、动力学和热物理性质等,如:(1) 化 合物的形成焓和形成熵,或固溶体的混合焓、组态 熵、振动熵;(2) 体积、热膨胀系数;(3) 弹性常数;(4) 玻尔磁矩;(5) 界面结构及界面能;(6) 扩散系数等. 这些数据均可从第一性原理计算获得.对于实验手 段无能为力的亚稳定相和非稳定相,第一性原理计 算是唯一可靠的工具.另外,CALPHAD 方法建模所 需的信息,如相的短程有序、晶体结构及缺陷、亚点 阵中各组元的占位情况等,也可在第一性原理的计 算结果中获得.

与 CALPHAD 方法联系紧密的常用的第一性原 理计算主要是基于密度泛函理论(DFT)的基态电子结 构计算.对于有序化合物,应用 DFT 在绝对零度的 常规计算,能够提供形成能、晶格常数等物理数据, 用于确定室温附近或高压状态下的 CALPHAD 模型 参数.对于无序固溶体相,集团展开法(cluster expansion, CE),相干势近似(coherent potential approximation, CPA),构建特殊准随机结构(special quasirandom structure, SQS)的 DFT 计算等,可以研究相 的化学成分对物理性质的影响.此外,分子动力学 (包括基于经典牛顿力学的和第一性原理的两类)对 固、液相结构和动力学过程的模拟可为 CALPHAD 建模提供信息^[27].

声子谱的计算通过计算晶格振动,结合准谐近 ((quasi-harmonic approximation)引入温度对物理性 质的影响,得到振动熵、热膨胀系数以及扩散系数等 数据.另外,第一性原理计算与统计学方法,如集团 变分法(cluster variation method)或 Monte Carlo 法等 相结合,也常用于计算相图.

1.3 CALPHAD 方法需要解决的几个具体问题

当前通行的 CALPHAD 建模方法得到了广泛 承认,取得了很大成功,但进一步发展和完善 CALPHAD 方法仍需要解决以下一些具体问题: (1) 上述方法虽然可以拟合宽广温度和压力范围内的大 多数实验数据,但往往在高压范围内出现负熵和负 热容、热力学性质随压力的变化异常等现象[22]. 这种 反常没有物理依据,甚至违反物理定律,预测的可信 度也就无从谈起. (2) 采用式(1)的 CALPHAD 建模方 法在描述包含熵、焓、热容和化学势等热力学性质, 以及体积、热膨胀系数和弹性模量等物理性质时,往 往各用一套参数来拟合,各套参数之间没有直接联 系, 拟合过程中也互无约束. 例如: 热力学性质和体 积数据库就是两套独立的参数集合. 而事实上材料 的各种性质间存在着紧密的内在相互约束关系(如状 态方程). 在优化拟合热膨胀系数和弹性模量这类实 验数据少且离散、实验误差较大的物理性质的过程中, 应当充分利用已有的热容、熵和焓等丰富的热力学信 息,避免单独拟合随意性较大的问题.(3)传统的 CALPHAD 方法关注的是室温以上的温度范围, CALPHAD 计算的基础数据——晶格稳定性参数也 没有考虑室温以下的低温范畴^[13].从室温以上的数 据向室温以下温度区间的多项式外推,必然导致错 误的结果.这就限制了 CALPHAD 方法的低温应用, 如钢中低温马氏体相变研究等.(4) CALPHAD 计算 涉及许多亚稳或非稳定相,通常的实验手段很难(或 不可能)测量相关的物理数据.第一性原理能够计算 绝对零度下物质的能量、体积和弹性模量等数据,辅 助 CALPHAD 方法确定室温附近的相关参数.但是 要确定温度对这些参数的影响,由于目前第一性原 理或统计方法对晶格振动能的计算耗时巨大,CAL-PHAD 方法不得不依靠经验公式估算或数学外推等 手段,其数据的可靠性有待提高.

以上问题的解决需要建立更有物理意义的 CALPHAD模型,同时也需要更多新的实验数据.

2 计算热力学与计算动力学

一般来说, CALPHAD 和计算热力学方法这两个 名词的涵义基本相同, 在很多场合二者可以通用, 但 也有细微的区别. "CALPHAD"强调的是对实验、第一 性原理计算或经验公式等多种途径得到的数据进行 优化拟合, 获取自洽的模型参数, 进而建立多相多组 元数据库. 以热力学计算软件 Thermo-Calc 的优化模 块 PARROT 为例, 优化人员可以在相图数据及形成 焓、热容、活度等热力学数据中选择可靠信息, 设定 权重, 在一个拟合步骤中同时拟合所有选定的不同 类型的数据. 同样, 扩散系数/原子移动性参数、体积 /密度、体弹模量、热导率等都可以在 CALPHAD 方 法的框架内建立数据库, 均可以在 PARROT 中进行 优化拟合, 也就是说 CALPHAD 方法并不局限于建 立热力学数据库, 而是一种通用的优化评估技术.

计算热力学秉承 CALPHAD 的计算方法,强调 的是运用 CALPHAD 方法优化得到的数据库进行热 力学计算,应用于实际过程的相平衡计算,以及发生 速度很快的相变,如凝固过程、高温扩散相变等.同 时,计算热力学方法本身既作为多尺度模拟的一环, 又为其他尺度的模拟提供热力学数据.

更进一步,计算动力学利用 CALPHAD 技术优 化而来的扩散系数、界面能以及弹性常数、晶格常数 等物理性质数据库,结合计算热力学的相平衡计算 可以模拟材料的相变和组织演变过程.

对动力学过程的模拟是一个复杂的课题.本文

3660

所指的计算动力学是与计算热力学理论有机融合的 一类方法,即采用计算热力学提供的 Gibbs 自由能及 其一阶导数(即化学势)、二阶导数(即热力学因子) 以及相平衡等数据,对扩散和非扩散型相变进行模 拟,是一种集成的适用于工程实践的相变和组织模 拟方法,材料组织性能预报的瓶颈在于模拟多相多 组元材料的相变过程和显微组织演变.对于金属合 金体系的动力学模拟主要有以下几种方法.

2.1 扩散动力学模拟

对于多组元合金及氧化物体系的由扩散控制的 相变动力学模拟,目前最为成功的模拟工具是通用 商业软件 DICTRA(DIffusion-Controlled TRAnsformations)^[28,29]. DICTRA 基于 Fick 第一、二定律以及 Onsager 的多元扩散描述,结合热力学和原子移动性 参数(由此可计算多元体系的扩散系数)数据库,采用 数值算法求解偏微分方程组来模拟单相中的扩散过 程,可得到扩散区空间各处的成分、化学势、流量等 随时间的变化. 对于涉及两相而两相间相界面移动 的相变过程模拟是一个数值迭代过程. 在迭代的每 一步中, DICTRA 首先根据陡直界面(sharp interface) 和局部平衡假设(local equilibrium)计算相平衡以确定 相界面处相邻相中的平衡成分作为边界条件,然后 模拟相邻相中的单相扩散,最后根据流量平衡方程 (flux-balance equation)计算相界面的移动速率. 根据 体系中每一种组元的界面成分和流量平衡方程均可 以计算出一个界面移动速率,只有当相界面取恰当 的界面成分时,各个界面移动速率一致,迭代结束.

DICTRA 模拟适用于可简化为一维扩散的相变 过程,只可处理平面、柱面和球面形态的相界面,尚 不能预测复杂的组织形貌演变.以下为 DICTRA 模 拟的一些应用实例:均匀化热处理;凝固过程模拟, 偏聚分析;渗碳/氮和脱碳/氮过程模拟;钢中铁素体 和奥氏体之间的相变模拟;钢中碳化物的生长和溶解 过程;硬质合金的烧结过程;钢中珠光体生长模拟.

2.2 第二相的形核析出过程模拟

在一定温度下,过饱和合金会发生第二相粒子 形核析出.这个过程的模拟本质上也是扩散控制的 动力学模拟.同DICTRA模拟一样,均基于陡直界面 和局部平衡假设.对每个假定为球状的析出物粒子 而言,其长大或消溶过程的模拟类似于上述扩散动 力学模拟,仍属于一维模拟.不同的是形核析出模拟 根据经典形核理论计算的形核率,在形核期每一段 足够小的时间段里,加入一定数量的球半径略大于 临界尺寸的球状第二相颗粒.由于形核率和临界尺 寸均随时间变化,故每时间段加入的粒子的数量和 尺寸均不同,且已形成的粒子在不断长大,于是形成 一个离散的粒子尺寸分布(PSD),用于模拟真实的 PSD.这就是 Kampmann-Wagner 数值模拟方法 (KWN)^[30].不同尺寸的粒子由于曲面的 Gibbs-Thomson 效应,导致生长速率不同.KWN 方法跟踪 所有粒子的生长过程,模拟体系的析出过程.

不同于 DICTRA 模拟, 形核析出模拟在每个时间段需要计算所有尺寸粒子的生长速率. 故生长速率的计算即要求满足多组元扩散动力学诸方程, 又需要做一定的简化以保证计算速度足够快^[31]. 这里所说的生长速率,确切地说应该是第二相粒子与基体相之间的相界面移动速率. 由于基体的平均成分在析出过程中趋近平衡成分,即过饱和度减小,故析出物的临界尺寸增大, 以至于部分粒子的尺寸小于临界尺寸,界面移动速率为负值,即粒子开始消溶直到消失. 而界面移动速率为负值,即粒子开始消溶直到消失. 而界面移动速率为负值, 即粒子开始消溶直

结合热力学、原子移动性参数及物理性质(主要 是界面能、体积)数据库,该方法可以模拟第二相析 出物在形核、长大和粗化过程中,析出物的尺寸大 小、分布、形核率、体积分数及基体成分等随时间的 变化,以及计算温度-时间-转变(TTT)和连续冷却转 变曲线(CCT).

2.3 相场模拟

与上述两种方法假设的陡直界面不同,相场理 论假设相界面是渐变界面(diffuse interface),引入描 述微观结构的连续变化的场变量,如成分、序参数、 相分布、磁畴等,通过数值求解保守场变量(如成分) 和非保守场变量(如晶体取向、长程有序等)的演化方 程,来模拟多相组织演化.该方法无需假设微观结 构、形貌,无需追踪界面的位置,而是由随着总的自 由能最小化过程而演变的场变量的空间分布决定. 用于各种扩散和非扩散型相变的研究,如凝固、析出 反应、粗化过程、脱溶分解、晶粒生长、马氏体相变、 铁电相变、铁磁转变、位错动力学及裂纹扩展模拟等. 更详细的介绍可参阅综述文章[32~34]及其引用的 文章.

2.4 半经验拟合

完全从形核析出、粗化和扩散动力学理论出发, 对材料在各种工艺和服役条件下的相变过程进行计 算机模拟,进而预测其组织结构演变,现有的科学认 知水平还无法胜任.故需结合大量的实验数据,总结 规律,寻找经验或半经验公式进行计算.其中 Johnson-Mehl-Avrami模型就是常用的方法之一.

3 材料设计基础数据库

材料数据库体系可分为以下两大部分: (1) 材料 设计基础数据库: 材料热力学、动力学、物理性质(如 体积/密度、体弹模量、弹性常数、热导率等)、力学 性能等数据库是材料设计必不可少的基础数据,可 以称为"材料设计基础数据库". 其基本要求是: 多组 元(可达 20 组元甚至更多),目前的商业数据库,如 Fe 基、Ni 基、Al 基等, 均包含 20 个以上的合金元素; 随温度、压力、成分变化;随晶体内部点缺陷浓度变 化;精确拟合、甄别实验数据;模型具有物理背景, 可外推,具备预测功能.(2)材料信息数据库:利用 信息技术,对大规模材料数据进行收集整理,这些数 据包括现有工程材料的加工工艺、材料的常规力学性 能(如断裂、抗拉强度、硬度、冲击等)、服役性能(如 持久强度、记忆、蠕变、疲劳、腐蚀、磨损)等.新 一代材料信息数据库将材料性能数据、材料文献库、 标准库、图书、专利与行业应用信息库、实验数据追 溯系统进行无缝集成,在此基础上完成智能化的跨 数据库、跨数据结构间的统一数据挖掘和分析,发现 规律和趋势.

材料信息数据库是新材料设计开发的出发点, 根据材料的服役条件和对性能的要求,用系统、智能 的方法在已有材料库中选取一种或几种候选材料, 运用实验和理论计算相结合的新方法高效、理性地开 发新材料.在此其间材料设计基础数据库将发挥越 来越重要的作用,它是计算热力学和动力学方法关 注的重点,是计算模拟的专用数据库,可以在 CALPHAD框架内集成从而发挥更大效能.下面将重 点讨论该类数据库.

CALPHAD 方法通过建立多种热力学、动力学和物理模型来描述材料体系的各类性质.这些以解析

式表达的模型中与材料相关的未知数就是模型参数, 它们需要根据实验测定等获取的大量数据,经过计 算软件的分析、甄别、优化、拟合得到.它们是知识 的科学凝练,而非简单的数据收集积累.材料设计基 础数据库中只需存储这些关键的模型参数,经过热 力学、动力学计算,用户可以获得任意设定条件下的 材料性质.由此可见,采用不同的模型会得到不同的 数据库;没有计算软件的解析,数据库也没有价值. 故这类数据库是计算热力学和动力学的专用数据库, 同模型开发等理论研究和计算模拟程序的开发密不 可分.

CALPHAD 方法从建立标准的纯组元数据库开始,按照二元、三元直到多元体系的数据库优化、构建顺序,合理地解决了化学成分、温度、压力与材料性质的相关性问题.这样得到的数据库可以准确地描述在宽广成分和温度、压力范围的热力学、动力学和物理等性质.这些性质不是常数,也没有稀溶液的假设,是温度和成分(甚至压力)的函数,且能够根据亚点阵中各组元的点阵分数,区分同一成分下的有序态和无序态,描述合金的有序—无序转变.

材料设计基础数据库是在 CALPHAD 统一的建 模框架内开发的,集成了热力学、动力学和物理性质 数据.热力学计算在利用热力学数据库计算多元多 相体系的相平衡,得到各组成相的相分数、相成分和 点阵分数的同时,根据相成分和点阵分数计算各组 成相的物理性质,将各组成相的性质以各相相分数 为加权系数进行线性加权平均,最终得到体系总的 热力学及其他物理性质.

基础数据库的开发需要大量实验数据的支持,需 要设计专门的实验和实验方法:(1)根据 CALPHAD 方法构建数据库的要求,在建立高元数据库之前必 须优化低元子体系数据,比如 A-B-C 三元合金体系 数据库依赖于 A-B, B-C 和 A-C 3 个子二元体系的数 据.故实验的设计需要安排精确的二元、三元等体系 的热力学、扩散和物理等性质的测定,实验样品必须 采用高纯度原材料.为了保证数据的可靠性和自洽 性,还需要设计不在材料服役的温度、压力区间的实 验.(2)实验手段几乎涵盖了材料研究领域的所有测 试、表征方法.除了充分利用现有仪器设备,还需自 主组建新型高效的实验设备.例如:以"扩散多元 节"、"组合材料芯片"等技术为代表的高通量快速物 理性能测量系统,为开发数据库快速积累实验数据.

4 集成计算材料工程(ICME)与材料基因组 计划(MGI)

集成计算材料工程(Integrated Computational Materials Engineering, ICME)^[35]是 20世纪末至 21世纪初发展起来的一门学科,其目标是将材料模拟计算、工程产品性能分析和工业制造过程模拟集成为一个整体.材料的性能不是作为一个输入常数参与产品的设计过程,加工工艺的制定将改变材料的性能,进而影响产品的设计,产品的最初设计有可能因为材料性能的改善而改变.这种集成式设计的优势在于可以使工业产品和材料性能的设计达到最优组合.

美国总统奥巴马于 2011 年 6 月宣布实施"材料基 因组计划"(Materials Genome Initiative, MGI). 对材 料基因组的理解可谓见仁见智.不同的理解并不妨 碍科学研究的开展,因为材料研究已经不可避免地 发展到了一个新阶段,即高通量实验、高通量计算和 数据库的有机结合. MGI 的核心问题是系统地寻找材 料组分/工艺-组织结构-性能的定量关系,以便借助 集成计算模拟和关键实验理性地设计材料,从而大 大加快材料研发和应用速度,促使新材料开发更好 地服务于工业制造.可见, MGI 的目标和研究思路与 ICME 一脉相承.

材料的种类多种多样,或许不存在类似于生物 基因的实体"材料基因".但建立多元多相材料的组 分/工艺-组织结构-性能之间的定量关系一直是材料 工作者探索的终极目标.这种定量关系是贯穿材料 从发明发现、设计表征、制备生产、服役回收整个周 期的主线,是我们所理解的"材料基因".它可以细分 为在微观、介观和宏观各个尺度上的"基因".计算热 力学与动力学就是在微观-介观尺度上探寻多组元工 程材料的"基因",试图用 Gibbs 自由能这个能量表征 来描述材料的各种性质和行为.

计算热力学与动力学在工程应用上的成功与否, 在很大程度上取决于与其配套的专用数据库的可靠 性.而数据库的可靠性又基于大量准确的实验数据 以及第一性原理计算等理论工具的预测.故计算-实 验-数据库的结合一直是计算热力学和动力学方法的 关键所在. 计算热力学与动力学在理论上有很强的包容性, 在方法上是开放的.前文已经阐述了第一性原理计 算和计算热力学、动力学的结合与集成.要建立一个 完整有机的材料组织性能预报体系用于材料设计, 还需要与宏观的有限元模拟分析以及材料力学计算 方法结合起来.材料在生产中的组织演变过程非常 复杂.首先温度影响相变过程,而相变过程往往伴随 着相分数的改变和相变潜热的释放,又反过来影响 温度的变化.再者工业生产中的产品的温度分布往 往是不均匀的,故材料中各部位的相变过程也不同, 由此不但会引发温度场的变化,还会导致体积变化 诱发应力分布不均.这就要求将有限元模拟分析、计 算热力学和动力学等软件通过编程接口有机地集成 起来,引入材料设计基础数据库,进行真实材料的模 拟计算.

在可见的将来,包括计算热力学和动力学在内 的多尺度集成计算模拟配合专业数据库,完全可能 实现在材料设计阶段,模拟材料生产制备和服役的 全流程,从而预测材料的组织结构演变和最终性能, 并在材料生产制备过程中实现对材料组织和性能的 精确调控.

5 总结

ICME 和 MGI 均以建立材料成分/工艺-微观组织/ 机理-性能之间的定量关系为目标,试图从看似完全 不同的材料表象,找到最底层的要素和共性,或者说 找到一根(或多根)贯穿始末的主线,这就是我们理解 的"材料基因".先进的实验方法及表征手段始终是 居于第一位的真理的获取手段和检验标准.但在当 今材料科学理论和计算技术突飞猛进的背景下,融 合第一性原理计算、分子动力学模拟、热力学计算、 动力学模拟以及有限元分析等方法的集成计算,结 合由实验数据提炼得到的精确数据库,将会极大地 推进新型材料从概念到设计研发直至应用的进程, 这是 ICME 和 MGI 实施的初衷.集成为一体的计算 热力学和动力学作为从微观尺度到宏观尺度计算模 拟的桥梁,承上启下,是目前模拟多元多相材料体系 组织演变、进行材料理性设计的有效方法.

致谢 鲁晓刚感谢上海市特聘教授(即"东方学者")引进计划和上海市教委 085 工程-"材料基因组"项目对本工作的资助.

参考文献

- 1 Gibbs J W. On the equilibrium of heterogeneous substances. Transactions of the Connecticut Academy, III, 1875 Oct-1876 May, 108-248
- 2 van Laar J J. Melting or solidification curves in binary system, part I. Z Phys Chem, 1908, 63: 216-253
- 3 van Laar J J. Melting or solidification curves in binary system, part Π. Z Phys Chem, 1908, 64: 257-297
- 4 Meijering J L. Segregation in regular ternary solutions, part I. Philips Res Rep, 1950, 5: 333–356
- 5 Meijering J L, Hardy H K. Closed miscibility gaps in ternary and quaternary regular alloy solutions. Acta Metall, 1956, 4: 249–256
- 6 Kaufman L, Cohen M. The martensitic transformation in the iron-nickel system. Trans AIME J Metals, 1956, 206: 1393-1401
- 7 Kaufman L. The lattice stability of metals-I. Titanium and zirconium. Acta Metall, 1959, 7: 575-587
- 8 Kaufman L, Bernstein H. Computer Calculation of Phase Diagrams. New York and London: Academic Press, 1970
- 9 Lukas H L, Henig E T, Zimmermann B. Optimization of phase diagrams by a least squares method using simultaneously different types of data. Calphad-Comput Coupling Ph Diagrams Thermochem, 1977, 1: 225–236
- 10 Eriksson G. Thermodynamics studies of high temperature equilibria. III. SOLGAS, a computer program for calculating the composition and heat condition of an equilibrium mixture. Acta Chem Scand, 1971, 25: 2651–2658
- Sundman B, Jansson B, Andersson J O. The Thermo-Calc databank system. Calphad-Comput Coupling Ph Diagrams Thermochem, 1985, 9: 153–190
- 12 Ågren J. Numerical treatment of diffusional reactions in multicomponent alloys. J Phys Chem Solids, 1982, 43: 385-391
- 13 Dinsdale A T. SGTE data for pure elements. Calphad-Comput Coupling Ph Diagrams Thermochem, 1991, 15: 317-425
- 14 Saunders N, Miodownik A P. CALPHAD—A Comprehensive Guide. Oxford: Pergamon Press, 1998
- 15 Lukas H L, Fries S G, Sundman B. Computational Thermodynamics-The Calphad Method. London: Cambridge University Press, 2007
- 16 Redlich O, Kister A T. Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions. Ind Eng Chem, 1948, 40: 345–348
- 17 Murnaghan F D. The compressibility of media under extreme pressures. Proc Natl Acad Sci USA, 1944, 30: 244-247
- 18 Birch F. Elasticity and constitution of the Earth's interior. J Geophys Res, 1952, 57: 227-286
- 19 Vinet P, Ferrante J, Rose J H, et al. Compressibility of solids. J Geophys Res, 1987, 92: 9319–9325
- 20 Guillermet A F, Gustafson P, Hillert M. The representation of thermodynamic properties at high pressures. J Phys Chem Solids, 1985, 46: 1427-1429
- 21 Jacobs M H G, Oonk H A J. Influence of thermal treatment on the structure of calcium hydroxyapatite. Phys Chem Chem Phys, 2000, 2: 2641–2650
- 22 Lu X G, Selleby M, Sundman B. Implementation of a new model for pressure dependence of condensed phases in Thermo-Calc. Calphad-Comput Coupling Ph Diagrams Thermochem, 2005, 29: 49–55
- 23 Brosh E, Makov G, Shneck R Z. Application of CALPHAD to high pressures. Calphad-Comput Coupling Ph Diagrams Thermochem, 2007, 31: 173–185
- 24 Ågren J. Thermodynamics and diffusion coupling in alloys—Application-driven science. Metall Mater Trans A, 2012, 43: 3453–3461
- 25 Guillermet A F. Critical evaluation of the thermodynamic properties of cobalt. Int J Thermophys, 1987, 8: 481
- 26 Lu X G, Selleby M, Sundman B. Assessments of molar volume and thermal expansion for selected bcc, fcc and hcp metallic elements. Calphad-Comput Coupling Ph Diagrams Thermochem, 2005, 29: 68–89
- 27 Liu Z K. First-principles calculations and calphad modeling of thermodynamics. J Phase Equilib Diff, 2009, 30: 517-534
- 28 Borgenstam A, Engstrom A, Hoglund L, et al. DICTRA, a tool for simulation of diffusion transformations in alloys. J Phase Equilib, 2000, 21: 269
- 29 Andersson J O, Helander T, Hoglund L, et al. Thermo-Calc and DICTRA, computational tools for materials science. Calphad-Comput Coupling Ph Diagrams Thermochem, 2002, 26: 273
- 30 Wagner R, Kampmann R. Homogeneous second phase precipitation. In: Haasen P, ed. Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment. Weinheim: Wiley-VCH, 1991
- 31 Chen Q, Jeppsson J, Ågren J. Analytical treatment of diffusion during precipitate growth in multicomponent systems. Acta Mater, 2008, 56: 1890
- 32 Moelans N, Blanpain B, Wollants P. An introduction to phase-field modeling of microstructure evolution. Calphad-Comput Coupling Ph Diagrams Thermochem, 2008, 32: 268
- 33 Wu K, Chen S, Zhang F, et al. Integrating CALPHAD into phase field simulations for practical applications. J Phase Equilib Diff, 2009, 30: 571
- 34 Qin R S, Bhadeshia H K. Phase field method. Mater Sci Technol, 2010, 26: 803-811
- 35 Committee on Integrated Computational Materials Engineering, National Research Council. Integrated Computational Materials Engineering: A Transformational Discipline for Improved Competitiveness and National Security. Washington DC: The National Academies Press, 2008