

文章编号: 1000-2278(2004)02-0069-06

计算材料学与材料结构的层次

高力明

(陕西科技大学材料科学与工程学院, 咸阳: 712081)

摘 要

首先从系统论的角度指出材料系统是一个复杂系统, 接着分析了材料结构的尺度和层次问题及其影响, 并介绍了计算材料学的产生和发展, 最后讨论了这些认识和进展所提供的启示。这些启示可能会对材料科学家和材料工程技术人员今后的工作有一定的参考价值和促进作用。

关键词: 计算材料学, 微结构, 尺度, 系统论

中图分类号: TQ174.1 文献标识码: A

COMPUTATIONAL MATERIALS SCIENCE AND GRADATION OF MATERIALS STRUCTURE

Gao Liming

(Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an: 712081)

Abstract

It is noted that a material system is generally complicated. Firstly, the scale gradation of materials structure and its effects are analyzed, then the generation and development of "Computational Materials Science" are introduced in this paper. And, some corresponding revelations are discussed, which could be used for scientists' and engineers' reference in this field.

Keywords computational materials science, micro-structure, scale, systematology

1 前 言

长期以来, 材料科学一直还只是一门试验科学。要想获得一种有预定性能的材料, 则必须主要地, 甚至全部通过试验去寻求。但由于材料的性能不仅依赖于(化学的、矿物的、颗粒的)组成, 而且更与材料的微结构密切相关。其微结构不仅受制于组分, 而且受制于(热力学的、动力学的)工艺条件, 对于微结构的观测研究和控制又是如此的重要和困难; 因而也就成为当代材料学的主要追求目标。

上世纪中叶以来, 随着系统论、控制论和信息论的诞生与发展, 计算机的发明和广泛应用, 各种新的测试仪器和研究手段的不断涌现, 使得材料科学理论蓬勃发展, 并产生了一门新的学科分支——计算材料学。现在, 理论分析、试验研究、数值模拟或数字仿真已成为三种并行的研究手段。这些手段相互补充, 共同促进了材料科学与工程的发展。同时, 人们对于材料微结构的尺度与层次有了更深的认识, 在一些新的尺度与层次上取得了突破性的进展, 更由于计算材料学的发展, 使得材料科学家和工程师们千百年来梦想——材料设计将有可能变为现实。

本文就是想在更大的认识领域范畴中,从系统论的角度来考察材料系统,分析材料结构的尺度和层次以及在材料科学与工程问题中的影响和意义,并介绍计算材料学的产生和目前的发展现状,最后希望与读者共同来领悟以上进展带给我们的一些启示,以加深对当代材料学发展前景的认识,并一起为促进材料学的进步而努力。

2 材料系统

通常,把“系统”定义为:由若干要素以一定结构形式联结成具有某种功能的有机整体。在这个定义中,包含了要素、结构和功能等概念。

所谓“材料系统”,包含的要素有材料的性能、价格、组分、微结构、工艺条件、空间坐标(位置)和时间等,该系统的结构关联主要是以性能、价格作为一组变量群,而以组分、微结构、工艺条件、空间坐标和时间作为另一组变量群,两组变量群之间的相关关系。我们研究材料系统的目的是为了解两组变量群之间及各群内部的关联,从而对材料的某些行为表现做出工艺解释,并进一步进行材料设计。希望能以较低廉(至少是不过分高昂)的成本,较易实现和控制的工艺条件,制备或生产出具有预定的微结构和性能的材料。应该说,这是材料系统的功能,也是当代材料学的目标。材料系统的复杂性则主要表现在:

首先,该系统包含了众多的变量。这些变量中,有许多(例如结构参数)是难于测度和量化的;有的相互之间还是不可比拟的,甚至是不相容的。这往往需要通过模糊统计映射等方法进行量化和数据预处理。

而且,这些变量(群)之间的关联极为错综复杂,不但“因变量”与“自变量群”之间关联,而且在自变量群内部常有强耦合,并发生交互作用(超加和效应或牵制效应)。这些关联常常都是非线性的,带有不确定性(随机性)和动态的(即与时间有关,而不是静态的)。为了描述这些关联,常常不得不进行简化,然后用数学模型来模拟。这些模型因此就是非线性、随机的、动态的、灰色的。在控制理论中,这都属于复杂控制模型。

此外,在材料中发生着多种过程,包括物理的、化学的、物理化学的,甚至有生化过程。而且在多数情况下,是远离热力学平衡状态的。因而材料制备时最终所得到的“成品”,还与过程经历的时间和路径有关。有时,我们正是利用这种历程作为工艺条件加以利用和控制,生产出一些具有特定性能的材料。从本质上

讲,这是在控制材料的微结构。当代材料学的成功之处或重大进步莫过于对材料微结构的认识、设计与控制。这就更进一步增加了材料系统的复杂性。

进一步的研究还发现,材料系统并不是在任何时候都是可控的。个别情况下,会因为某些化学的、热力学的或动力学的因素的微小变化而导致系统的跳跃性突变,出现混沌现象。

针对材料系统的高度复杂性,仅仅靠传统的、简单的试验研究方法显然是难以应付的。因此,人们不但根据实验现象归纳并建立唯象的理论,也从自然科学的若干基本原理出发,应用所谓的“第一性原理”直接推演出适用于材料科学的理论。与此同时,又开始利用计算机进行计算机分析与模型化的研究,以作为对试验研究和理论分析的补充,并在发展中逐渐形成了一门新的、独立的学科分支——计算材料学。

3 结构的尺度与层次

现在,人们通过大量的科学研究和工程实践,已经充分认识到物质结构的尺度和层次是有决定性意义的。

在不同的尺度下,主要的,或者说起决定性的问题现象和机理都有很大的差异,因此需要我们用不同的思路和方法去研究解决这些问题。更值得注意的是空间尺度与时间尺度还紧密相关,不同空间尺度下事件发生及进行的时间尺度也很不相同。一般地讲,空间尺度越大的,则描述事件的时间尺度也应越长。

不同的学科关注不同尺度的时空中发生的事件。佛祖把自然界和人类社会的一切事物的总和称作“世界”,并且更按其包含的范围,也就是尺度向上聚合,分别称作小千、中干和大千世界。现代科学则按人眼能否直接观察到,且是否涉及分子、原子、电子等的内部结构或机制,而将“世界”粗略地划分为宏观(Macroscopic)世界和微观(Microscopic)世界。之后,又有人将可以用光学显微镜观察到的尺度范围单独分出,特别地称作“显微结构(世界)”。随着近年来材料科学的迅速发展,材料科学家中有人将微观世界作了更细致地划分。而研究基本粒子的物理学家可能还会把尺度向更小的方向收缩,并给出另外的命名。对于宏观世界,根据尺度的不同,或许还可以细分为“宇宙尺度”、“太阳系尺度”、“地球尺度”和“工程及人体尺度”等。人类的研究尺度已小至基本粒子,大至全宇宙。但到目前为止,关于“世界”的认识还在不断深化,因而对其划分

也就还处于变动之中。即使是按以上的层次划分, 其各“界”之间的边界也比较模糊, 有许多现象会在几个尺度层次中发生。但有层次的概念总比没有要强得多, 在用系统论的观点去认识、管理、控制现实世界提出的种种材料与工程问题时, 总是有益的。

在材料科学与工程领域中, 对于材料结构层次的划分尚不统一, 可以列举出许多种划分方法, 例如: 有的材料设计科学家按研究对象的空间尺度划分为三个层次:

(1) 工程设计层次: 尺度对应于宏观材料, 涉及大块材料的加工和使用性能的设计研究。

(2) 连续模型尺度: 典型尺度在 $1\mu\text{m}$ 量级, 这时材料被看作连续介质, 不考虑其中单个原子、分子的行为。

(3) 微观设计层次: 空间尺度在 1nm 量级, 是原子、分子层次的设计。

国外有的计算材料学家, 按空间和时间尺度划分四个层次^[1], 即

(1) 宏观

这是人类日常活动的主要范围, 即人通过自身的体力, 或借助于器械、机械等所能通达的时空。人的衣食住行, 生产、生活无不在此尺度范围内进行。其空间尺度大致在 0.1mm (目力能辨最小尺寸) 至数万公里 (人力跋涉之最远距离), 时间尺度则大致在 0.01 秒 (短跑时人所能分辨的速度最小差异) 至 100 年 (人的寿命差不多都在百年以内)。现今风行的人体工程学就是以人体尺度 1m 上下为主要参照的。

(2) 介观

“介观”的由来是说它介于“宏观”与“微观”之间。其尺度主要在毫米量级。在材料学中其代表物是晶粒, 也就是说需要注意微结构了, 如织构, 成分偏析, 晶界效应, 孔中的吸附、逾渗、催化等问题都已开始显现。现在, 介观尺度范围的研究成果在材料工程领域, 如耐火材料工业、冶金工业等行业中有许多直接而成功的应用。

(3) 微观

其尺度主要在微米量级, 也就是前面所说“显微结构(世界)”。多年以来借助于光学显微镜、电子显微镜、X-衍射分析、电子探针等技术对于晶态、非晶态材料在这一尺度范围的行为表现有较多的研究, 许多方法已成为材料学的常规手段。在材料学中, 这一尺度的代表物有晶须、雏晶、分相时产生的液滴等。

(4) 纳观

其尺度范围在纳米至微米量级, 即 $10^{-6} \sim 10^{-9}\text{m}$, 大致相当于几十个至几百个原子集合体的尺寸。在这一尺度范围已经显现出量子性, 已经不再能将研究对象作为“连续体”, 不能再简单地以其统计平均量作为表征, 微结构中的缺陷、掺杂等所起的作用明显加大。由此, 许多过去不曾被注意的问题都摆到面前, 但也给材料学家带来许多惊喜。例如二元协同纳米界面材料对油和水可以同时疏拒与亲和, 材料呈色与微结构的关系等就是几个精彩的例子。相信今后会有更多、更奇的材料出现。

国内的物理学界和材料学界, 近年来更多地是使用“介观物理”(Meso-scope physics)、“介观世界”及“纳米材料”等术语。所谓“介观”也是指介于宏观与微观之间的意思, 也有人将之称作“亚微观”。这是 20 世纪 80 年代才明确提出的新概念。研究对象是介于宏观凝聚态与微观原子、分子等之间的超微粒或团簇一维线、二维薄膜以及由这些单元组成的无序或有序材料。典型尺度在 1nm 量级, 这是一个比微观尺度 (原子大小约为 0.1nm) 大, 又比宏观尺度 (严格地讲是显微尺度, 即光学显微镜的分辨极限尺度, 约 $1\mu\text{m}$) 小的世界。在介观体系中, 表面和界面问题随着几何尺寸的缩小而变得至关重要。这一尺度范围的纳米材料进入了物质世界的一种新的状态——纳米态。它的性质将不主要取决于物质体内的原子或分子, 而是主要取决于物质表面或界面上的分子排列的状态, 且由于它们具有量子力学的强关联性而表现出完全不同于宏观或微观世界的性质。这一尺度范围的孔, 也被特别地称为“介孔”(Meso-porous), 孔径约在 $2 \sim 50\text{nm}$ 。一些介孔材料, 正成为当今国际上的一个研究热点。

4 计算材料学的产生与发展

计算材料学的产生直接源于“材料设计”的想法。所谓材料设计是指通过理论与计算来预报新材料的组分、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。“材料设计”的想法始于 20 世纪 50 年代初, 到 80 年代提出了“材料设计学”这一专门方向。正是由以上的这些关于材料设计的要求、想法和做法, 又由于数值预测方法在材料科学与工程领域所取得的进步, 近年来已发展成为一个新兴的、令人激动的跨学科的分支, 这就是“计算材料学”。它是综合材料科学、物理学、计算机科学、数学、化学与化工以及机械工程等学科而发展起来的, 并已逐渐形成了自己

表 1 材料模拟中的各种方法与空间尺度(纳观至微观层次) 的对应关系
Table 1 Several simulation methods vs space scale(nano- scopic µ- scopic)

空间尺度/m	模拟方法	典型应用
$10^{-10} \sim 10^{-6}$	Metropolis 蒙特卡罗	热力学、扩散及有序化系统
$10^{-10} \sim 10^{-6}$	集团变分法(或称为团簇变分法)	热力学系统
$10^{-10} \sim 10^{-6}$	伊辛模型	磁性系统
$10^{-10} \sim 10^{-6}$	Bragg- Williams- Gonsky 模型	热力学系统
$10^{-10} \sim 10^{-6}$	分子场近似	热力学系统
$10^{-10} \sim 10^{-6}$	分子动力学方法(包括嵌入原子、壳模型势、经验对势、键序模型、有效介质理论与次极矩势等)	晶格缺陷的结构与动力学特性
$10^{-12} \sim 10^{-8}$	从头计算(即第一性原理) 分子动力学方法 (包括紧束缚势和局域密度泛函理论)	简单晶格缺陷的结构与动力学特性, 以及材料的各种常数计算

表 2 材料模拟中的不同方法与其空间尺度(微观至介观层次) 的对应关系
Table 2 Several simulation methods vs space scale(micro- scopic &meso- scopic)

空间尺度/m	模拟方法	应用举例
$10^{-10} \sim 10^0$	元胞自动机	再结晶, 晶粒生长, 相变现象, 流体动力学, 结晶组织, 晶体塑性
$10^{-7} \sim 10^{-2}$	弹簧模型	断裂力学
$10^{-7} \sim 10^{-2}$	顶点模型, 拓扑网格模型, 晶界动力学	子晶粗化, 再结晶, 二次再结晶, 成核, 再生复原, 晶粒生长, 疲劳
$10^{-7} \sim 10^{-2}$	几何模型, 拓扑学模型, 组分模型	再结晶, 晶粒生长, 二次再结晶, 结晶组织, 凝固, 晶体构造
$10^{-9} \sim 10^{-4}$	位错动力学	晶体塑性, 再生复原, 微结构, 位错分布图, 热活化能
$10^{-9} \sim 10^{-5}$	动力学金兹堡—朗道型相场模型	扩散, 界面运动, 脱溶物的形成与粗化, 多晶及多相晶粒粗化现象, 同构相与非同构相之间的转变, 第 II 类超导体
$10^{-9} \sim 10^{-5}$	多态动力学波茨模型	再结晶, 晶粒生长, 相变, 结晶组织

表 3 材料模拟中的不同方法与空间尺度(介观至宏观层次) 的对应关系
Table 3 Several simulation methods vs space scale(meso- scopic ¯o- scopic)

空间尺度/m	模拟方法	典型应用
$10^{-5} \sim 10^0$	大尺度有限元法, 有限差分法, 线性迭代性, 边界元素方法	宏观尺度下差分方程的平均求解 (力学、电磁场、流体动力学、温度场等)
$10^{-6} \sim 10^0$	晶体塑性有限元模型, 基于微结构平均性质定律的有限元法	多元合金的微结构力学性质, 断裂力学, 结构, 晶体滑移, 凝固
$10^{-6} \sim 10^0$	Taylor- Bishop- Hill 模型, 弛豫约束模型, 弗赫特(Voigt) 模型, 萨克斯(Sachs) 模型, 罗伊斯(Reuss) 模型, Hashin- Shtrik- man 型, 厄谢拜型及克隆纳自洽模型	多相或多晶体的弹性和塑性, 微结构均匀化, 结晶组织, 泰勒因子, 晶体滑移
$10^{-8} \sim 10^0$	集团模型	多晶体弹性
$10^{-10} \sim 10^0$	逾渗模型	成核, 断裂力学, 相变, 塑性, 电流传输, 超导体

的独立完整的理论体系,现已有许多专著出版。计算材料学不仅可用作材料设计,而且也同样重视材料学中各种过程的计算机分析。

计算材料学在用统一的观点和方式处理涵盖从土木工程结构、机械窑炉设备至仅有几十个原子大小的电子、光子或光子元件的问题时,其空间尺度和时间尺度所跨越的范围之宽是可以想见的。因此,在计算材料学中通常都是先将材料按其结构的尺度划分为若干层次,再在每个层次中按其问题选择适宜的模型,然后进行数值模拟或数字仿真。表1至表3(转引自文献[1])列出了各个层次上材料模拟时所用的各种模型及方法与空间尺度的对应关系。这可以让我们对解决这一类问题的方法有一个全貌的了解。由表可以看出:有些方法(如分子动力学方法、位错动力学、大尺度有限元法等)可能只适用于某一些尺度范围,而另外一些方法(如逾渗模型、元胞自动机模型等)却并无“内禀标度”,几乎可以适用于任何尺度和结构层次。

在材料科学中,经常要处理“正”“反”相错、复杂的机理,因而引入与理论和试验相补充的第三种有效手段和方法,对于诠释和检验我们对材料结构的理解是非常有用的。目前,甚至是诸如相平衡图这一些基本原理都可以完全由计算得到,而这些计算方法并非是唯一象的,亦即不需要实验证明^[2]。现在,令人激动的是一些我们感兴趣的材料微结构问题,同连续介质方法成功用于传热与传质、流体流动和机械受力——变形方面的研究一样,微结构及其所呈现的性能的预测也获得了巨大的成功。看来,计算材料学的前景是很好。

当然,可以列入计算材料学的方法和研究领域远不止文中表上所列的那几种。我们在对陶瓷釉中的析晶和分相微结构的分析研究中,就采用了另外的一些方法^[3-4]。而对于材料配方及其配制过程的研究^[5-6],对于建筑卫生陶瓷的生产过程中的缺陷分析和产品使用情况的调查研究^[7-8]等工作虽然不是研究材料的微结构,但采用了多元统计分析方法进行模型化,并对模型的空间构形进行研究,也属于材料学的范畴,亦可列入计算材料学的研究领域。由此可见,计算材料学涵盖的范围是相当宽泛的。我们尽可以充分地利用它、发展它。

5 几点启示

5.1 材料设计的迫切性

通过理论分析和计算来设计材料的微结构,预测其性能,是当代材料学最重要的目标和任务。其中,对材料微结构的认识、设计和控制更是当代材料学的显著特征。

5.2 材料系统的复杂性

材料系统由于所包含的要素,即变量众多,关联错综复杂,又涉及多种过程,而且常常远离热力学平衡状态,因而极为复杂。虽然材料系统一般不见得是巨系统、大系统,但肯定是一个复杂系统。材料科学家和工程师对于材料系统须高度重视,对其复杂性和材料设计时将会遇到的困难要有充分的思想准备。

材料系统的复杂性常常要求我们对其进行简化。模型化就是一种常用的方法。但由于材料系统及其机理的复杂性,因此到目前为止,许多情况下尚不能完全由基础理论的基本原理,即按“第一性原理”用推演的方法给出模型的形式。人们更多地是由实验现象,按“唯象性”用归纳的方法给出模型形式。但是唯象模型并不总是可靠的。模型的失真、失拟仍然常常困扰着研究者。所以,在模型化及随后的模型工作中,须小心谨慎行事。

5.3 辨识并分清材料结构的尺度与层次的重要性

不同的尺度将材料的微结构分为若干个层次。尽管到目前为止,层次的划分与命名还没有统一,但人们已经普遍认识到某些尺度(如纳米量级)对微结构和性能的重大影响,而且认识到不同的尺度和层次上,发生的现象、提出的问题和任务、需要给出的解决方法都各不相同,因此需要辨识尺度,分清层次,逐一去解决。现在,材料设计和计算材料学中都被按分层次的思路进行研究和介绍。

5.4 三种研究手段的互补性

当代许多学科都同时采用理论(特别是数学)分析、试验研究与数值或数字模拟等三种研究手段。这三种手段都已发展成独立的学科分支。人们发现它们相互之间不能完全取代,但却可以互相补充。我们不应过分偏爱,甚至固守某一种或几种方法,也不应排斥、苛求另外一些方法。

当代科学技术的发展可能会在一段时间内更多地促进数值或数字模拟方法的发展和应用,但它也绝不会成为主流,或取代其它二种方法。在材料学领域中,这种进程来得可能要迟些,但也终究是要到来的。我们应该做一些思想准备,并以科学求实的心态迎接这些潮涨潮落。

5.5 计算材料学的促进性

计算材料学虽然源于材料设计的想法,但它更完整的内涵应包括计算机分析与模型化两部分内容。目前计算材料学已经构建自己的独立完整的理论体系,并已有了长足的发展,其前景是很好的,它对于材料学的发展有较大的促进作用。从目前已经能看到的情形,它至少促进了以下几个“统一”。

(1) 关于三大材料的理论上的统一

计算材料学对于金属、无机非金属和高分子材料都适用,因此其成果在理论层面上更促进了统一的材料科学的发展。特别要指出的是计算材料学在金属材料研究领域取得了更多、更突出的成果。这些成果对于从事无机非金属材料研究的科学家和工程师有很多的启发和很大的借鉴作用。这一点希望能引起人们的注意和重视。

(2) 不同尺度、不同结构层次材料结构研究的统一

在计算材料学中,对于不同尺度、不同层次微结构的研究,虽然采用了不同的具体方法,但模型化的程式和模拟的基本步骤却又基本上都是一致的。这种形式上的统一为构建计算材料学的理论体系和运作框架奠定了良好的基础。这种和谐与统一的、程式化的运作方式使人们更容易掌握它、利用它。这也就为计算材料学的推广应用铺平了道路。

(3) 使三种研究手段在应用中统一

过去,在材料学领域中更多地依赖试验研究。现在,计算材料学的产生与发展补全了三种研究手段,也促进了材料学理论的发展。这样就使材料学跻身于当代科学诸多学科的前列。

(4) 促进了材料科学与材料工程的统一

过去有一些学科和领域相互之间总是很难沟通与协调。例如材料工程领域的窑炉、机械装备的研究工作者与材料科学研究者就一直不十分融洽,而最近一些材料科学工作者已将窑炉、机械中的力学、传热与传质、流体力学等问题及其所用的方法,如有限差分法(FDM)、有限元法(FEM)及边界元法(BEM)等列入计算材料学的宏观尺度范畴。这样就促进了材料学界与材料工程界的沟通。另外,在工程界的各行业之间,如传统陶瓷(日用陶瓷、建筑卫生陶瓷、电瓷、化工瓷等)与特种陶瓷(功能陶瓷、结构陶瓷)行业之间也架起了联络的桥梁。相信这种统一与融合将会促进材料科学与工程的全方面发展,并将带来更大的科学与技术进步。

参 考 文 献

- 1 D·罗伯. 计算材料学. 北京: 化学工业出版社, 2002
- 2 柳平英, 郭景康. 用热力学函数计算相图主要方法的综述. 中国陶瓷, 2003. 39(5): 8—11, 30
- 3 孙洪巍, 高力明, 陈显求. 锌系硅酸盐熔体相变的调和趋势分析. 全国性建材科技期刊——陶瓷, 1994(1): 3—6, 49
- 4 孙洪巍, 高力明, 陈显求等. 锌系硅酸盐熔体分相的分形学特征. 玻璃与搪瓷, 1994. 22(2): 1—4
- 5 高力明. 元配料之概念. 陶瓷学报, 2003. 24(1): 25—30
- 6 高力明等. 广义杠杆规则及其在配方计算中的应用. 陶瓷学报, 1996. 17(1): 12—19
- 7 游恩溥, 高力明. 多元统计分析方法在陶瓷缺陷分析中的应用. 中国陶瓷, 1989(3): 1—5
- 8 张丽娜, 高力明. 对若干城市住宅卫生间及卫生洁具调查资料的空间构形分析. 全国性建材科技期刊——陶瓷, 2002(6): 14—18