

多尺度材料计算方法

施思齐^{1,2}, 徐积维¹, 崔艳华³, 鲁晓刚², 欧阳楚英⁴, 张艳姝⁵, 张文清²

1. 上海大学材料科学与工程学院, 上海 200444
2. 上海大学材料基因组工程研究院, 上海 200444
3. 中国工程物理研究院电子工程研究所, 绵阳 621000
4. 江西师范大学物理系, 南昌 330022
5. 机械科学研究总院先进制造技术研究中心, 北京 100083

摘要 在材料基因组科学研究中,多尺度集成材料计算占有不可或缺的地位。本文以微观-介观-宏观材料计算方法中具有代表性的第一原理、分子动力学、计算热力学/动力学及有限元方法为重点,介绍多尺度材料计算方法的基础和应用。

关键词 材料基因组;集成材料计算;材料设计

中图分类号 TB3

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2015.10.002

Multiscale materials computational methods

SHI Siqi^{1,2}, XU Jiwei¹, CUI Yanhua³, LU Xiaogang², OUYANG Chuying⁴, ZHANG Yanshu⁵, ZHANG Wenqing²

1. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China
2. Materials Genome Institute, Shanghai University, Shanghai 200444, China
3. Institute of Electronic Engineering, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621000, China
4. Department of Physics, Jiangxi Normal University, Nanchang 330022, China
5. Advanced Manufacturing Technology Center, China Academy of Machinery Science & Technology, Beijing 100083, China

Abstract Multiscale models and simulations play a significant role in the "Materials Genome Initiative". This article reviews computational methods at spatial scale from quantum to microscopy, mesoscopy, and macroscopy, and at temporal scale from picosecond to nanosecond, and microsecond. The corresponding techniques ranging from first-principles calculation to molecular dynamics, macroscopic thermodynamics/kinetics models and simulations, and finite element methods are introduced.

Keywords materials genome; integrated materials computation; materials design

“材料基因组”旨在突破传统材料科学研究中单一学科的以大量经验积累和简单循环试错为特征的“经验寻优”方式,建立“实验-理论-计算-智能数据”集成和循环提升的系统研究模式,理性开展材料研发,促进材料科学研究的创新。20世纪80年代以来,材料科学-物理学-计算科学的交叉融合,发展了微观-介观-宏观尺度,包括第一原理计算、分子动力学和蒙特卡罗(Mont-Carlo)模拟、计算热力学/动力学、微结构演变模拟、跨尺度材料模拟以及工程仿真等多种材料和系统的计算方法。“材料基因组计划”直接面向应用需求,期望将高通量材料计算设计和高通量实验技术以及数据

库技术相结合,缩短材料从发现到走向市场的时间,降低研发成本,从而促进制造业升级。

因此,发展高通量高效的多尺度材料计算方法和软件是材料基因组研究的重要内容之一。图1给出了计算材料学在空间和时间尺度的对应关系。从图1可以看出,在不同空间/时间尺度范围内所用的计算材料学方法包括了从量子力学第一性原理计算、分子动力学、蒙特卡罗模拟、计算热力学/动力学和连续介质力学等。不同空间/时间尺度范围的计算方法常常是交叉和联合的,常见的有 concurrent 多尺度和 sequential 的多尺度问题。

收稿日期:2015-04-02;修回日期:2015-04-16

基金项目:国家自然科学基金项目(51372228);上海浦江人才计划项目(14PJ1403900);中国工程物理研究院科学与技术发展基金项目(2013A030214);中国工程物理研究院超精密加工与制造技术重点实验室基金项目(ZZ13007)

作者简介:施思齐,教授,研究方向为电化学能量储存材料的第一性原理计算,电子信箱:sqshi@shu.edu.cn

引用格式:施思齐,徐积维,崔艳华,等.多尺度材料计算方法[J].科技导报,2015,33(10):20-30.

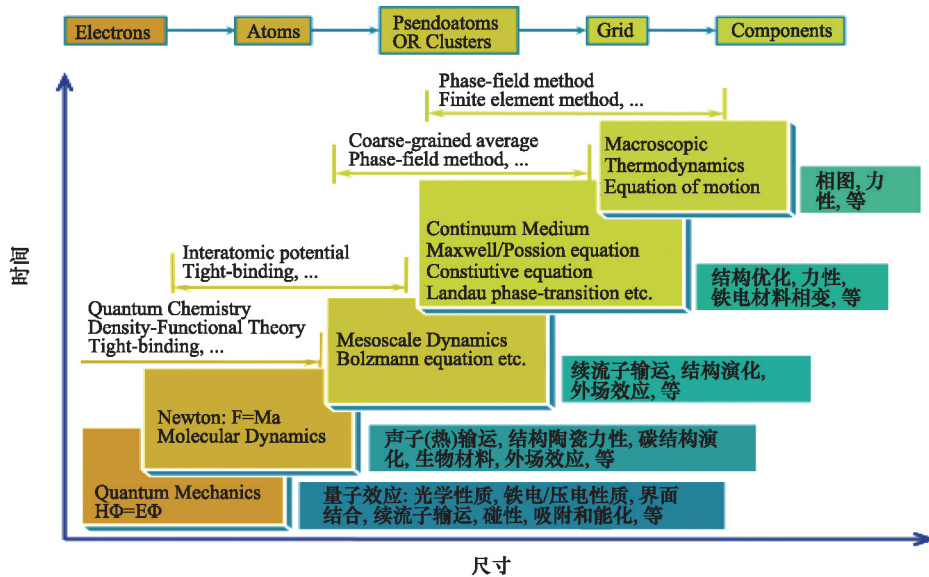


图1 计算材料学方法与空间、时间尺度对应关系

Fig. 1 Spatial and temporal correspondence of computational materials method space and time spans

1 原子-分子尺度的材料计算方法

1.1 第一性原理计算

第一性原理计算原理上不依赖任何经验参数,只需要知道构成微观体系各元素的原子种类,直接通过求解薛定谔方程(Schrödinger equation),即可合理预测材料体系的总能量、稳定性、电子结构和各种物理、化学性质^[1]。例如,图2呈现了应用第一性原理方法计算高压环境下Xe-Ni和Xe-Fe金属间化合物的形成焓(a),预测最稳定化学组成物质的晶体结构(b)并计算了其电子能带结构(c)、电子态密度(d)和电荷密度(e)等结果^[2]。目前,基于密度泛函理论的第一性原理方法是微观尺度材料计算学中最主要和最关键的方法^[1],其出发点便是组成固体的多粒子系统的薛定谔方程:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (1)$$

式中, \vec{r} 表示所有电子的坐标集合, \vec{R} 表示所有原子核的坐标的集合。

但是问题在于很难精确地求解薛定谔方程,只有在极其简单的体系中才有可能获得精确解。为了求解固体材料中的多电子薛定谔方程,需要做一些近似进而把问题简化。密度泛函理论通过绝热近似和单电子近似的简化,把多体问题薛定谔方程转化成单电子有效势方程:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r})\right]\varphi_i(\vec{r}) = E_i\varphi_i(\vec{r}) \quad (2)$$

其中

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = V(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}') - \rho_i^{\text{occ}}(\vec{r}, \vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (3)$$

这样将每个电子的运动行为描述成单个电子在一个有效势场中 $V_{\text{eff}}(\vec{r})$ 的独立运动,而有效势包含了原子核对电子的静电吸引作用、电子与电子的库仑作用和电子与电子的交换作用。其中,不确定项为电子与电子的库仑作用和电子与

电子的交换作用。进一步基于Hohenberg-Kohn定理^[3]对上述基于能量和电荷数密度的方程变分得到Kohn-Sham方程^[4]

$$\left\{-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{KS}}[\rho(\vec{r})]\right\}\varphi_i(\vec{r}) = E_i\varphi_i(\vec{r}) \quad (4)$$

其中

$$V_{\text{KS}}[\rho(\vec{r})] = v(\vec{r}) + V_{\text{coul}}[\rho(\vec{r})] + V_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})] = v(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (5)$$

之后用无相互作用电子系统的动能代替有相互作用粒子系统的动能,而将有相互作用的电子系统的全部复杂性归入交换关联相互作用 $V_{\text{xc}}[\rho(\vec{r})]$ 。因此,基于密度泛函理论的第一性原理计算的主要问题就是如何精确地去描述和求解系统中电子相互作用的交换关联项。目前在局域密度近似自洽从头算框架内用得最多的交换关联势是基于Ceperley和Alder^[5]用目前最精确的Monte-Carlo方法计算电子气的结果。在实际计算中,将多体系统原胞划分为足够细的网格点,在每个网格点上初始化一组试探波函数(通常设为随机数),通过自洽的迭代过程来获得收敛后的这组单电子波函数,从而得到体系总能量和电荷密度分布^[1]。

一般认为,基于局域密度近似的密度泛函理论计算可确定体系基态的能量、波函数和有关物理量的值。其本身具有重要的作用:一方面,是实验的补充,可以使被模拟体系的特征和性质更加接近真实情况;另一方面,也能解释实验的合理性,指导和推进实验的深化,修正理论。1998年,Walter Kohn因其对密度泛函理论(density functional theory, DFT)的发展而获得诺贝尔化学奖。在密度泛函理论中,所有的近似都被集中到称为交换相关能的一项上,所以密度泛函理论的精度直接由交换相关能量泛函的近似形式决定。

目前基于/使用DFT进行计算的软件非常多,比较

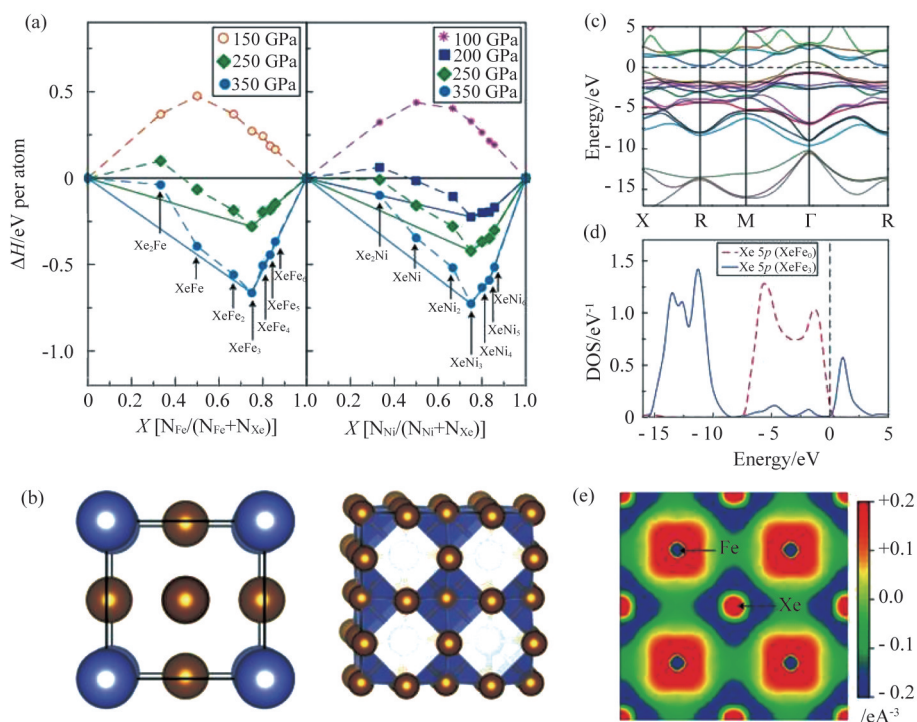


图2 应用第一性原理方法计算高压环境下Xe-Ni和Xe-Fe金属间化合物的形成焓(a), Cu₃Au型结构的XeFe₃的顶视图和多面体图(b), XeFe₃在250 GPa时的电子能带结构(c), XeFe₃和假想的XeFe₀在250 GPa时Xe-5p态的电子态密度(d), XeFe₃在250GPa时(100)面上相对于自由原子的电荷密度差(e)

Fig. 2 Formation enthalpy of various Xe-Ni and Xe-Fe compounds at high pressure calculated by first-principles method (a), top and polyhedral views of XeFe₃ with the structure of Cu₃Au (b), electronic band structure calculated using the HSE hybrid functional for XeFe₃ at 250 GPa (c), projected densities of states (DOS) of Xe-5p states for XeFe₃ and hypothetical XeFe₀ at 250 GPa (d), difference charge density (crystal density minus superposition of isolated atomic densities) of XeFe₃ plotted in the (100) plane at 250 GPa (e)

常见的有基于赝势理论的CASTEP、CPMD、VASP、Quantum ESPRESSO以及ABINIT, 基于全势理论的WIEN2K, 基于分子轨道理论的SIESTA和Gaussian, 基于最新的meta-GGA的ADF和实空间含时的密度泛函软件Octopus等, 虽然各有着眼点和侧重点, 但是这些软件的开发极大地丰富和发展了密度泛函理论内涵和使用范围。更多的密度泛函理论计算软件方面的信息可以访问: http://www.cs.sandia.gov/~paschul/Quest/DFT_codes.html。

目前密度泛函分类在物理和化学界还没有一个统一的标准, Perdew等^[6,7]在2001年提出用“雅各梯”(Jacob's ladder)对密度泛函进行分类。1985年, Car和Parrinello^[8]成功地将分子动力学和DFT方法有机结合起来, 建立了基于第一性原理的分子动力学方法, 即Car-Parrinello方法, 为准确地描述动力学过程提供了极大的方便。当然在目前的固体量子理论中, 还有其他一些方法, 如紧束缚(tight-binding)方法^[9]、有效质量理论^[10]及量子Monte-Carlo^[11]方法等, 它们在材料设计中都具有重要应用。随着密度泛函理论框架和数值方法的发展, 密度泛函理论的应用越来越广泛, 它在物理、化学和生物等多门学科中都成为强有力的研究工具。另外, 密度泛函理

论的研究体系也包括了从零维(如小分子、团簇、量子点)、一维(如纳米管)、二维(如固体表面)到三维(如新型化合物、高温超导)的多种系统。但是应该指出, 所有这些方法和近似仍在根据研究体系的不同, 不断地在完善之中。

从材料性质模拟和预测的角度, 由于第一性原理(近似)求解了体系的薛定谔方程, 因此可以直接获得材料的基态电子态密度和能量本征值。这样, 从理论上来说, 通过一定的处理方法, 可以获得材料基态的大部分性质, 甚至通过一定的间接处理, 可以预测材料的激发态的性质。比如, 通过分析能量在空间的分布及其梯度, 可以获得材料中粒子的受力, 进而可以优化材料的原子结构、分析材料的结构稳定性等。通过分析整个晶胞中的电荷分布, 可以模拟和研究化学过程和化学反应中的电子转移问题。对于局域化较强的电荷(比如小极化子), 还可以直接通过分析这些电荷的迁移来模拟其对材料电子导电性的贡献, 这对电子结构是绝缘属性的材料来说比较关键。通过发展密度泛函理论并运用线性响应技术, 可以对晶格动力学进行计算, 比如声子色散等。再通过统计物理基本方法, 可以计算晶格振动在不同温度下对自由能的贡献, 进而可以分析材料相变问题、计算相结构

和相图等。因此,第一性原理计算可以从微观尺度直接预测材料的各种物理化学性质。但是,由于计算量大,因此能够处理的体系相对较小。对于结构具有晶体对称性的体系,利用周期性边界条件,能够获得较好的预测。对于对称性差(无定性材料)、空间尺度大的体系,第一性原理计算适用性就比较差。

1.2 分子动力学

分子动力学(molecular dynamics, MD)模拟是通过求解经典的牛顿运动方程来获得原子、分子体系中各粒子运动轨迹的计算机模拟方法。该方法最早由 Alder 和 Wainwright^[12]于 1959 年提出,现已成为物理、化学、材料和生物领域中应用最为广泛的计算机模拟方法之一。在经典的 MD 模拟中,各粒子间的相互作用一般采取经验的函数形式,即势函数。体系在给定的初始条件下,根据已知的相互作用并遵循牛顿运动方程随时间演化。对于平衡的 MD 模拟,体系的宏观物理量是一切可能的微观状态的系综平均。如果让体系到达平衡态后又向前演化足够长的时间,依据统计力学中的各态历经假设,体系将经历一切可能的微观态,因而系综平均就可以相应地用时间平均来代替。受限于计算机的运行速度和存储能力,目前 MD 能模拟的典型体系,以固体为例,一维方向上的线尺度在百纳米左右,不超过 1 μm ,而时间尺度只能达到纳秒量级。然而 MD 模拟方法仍然因其对微观结构和原子尺度过程的成功描述在物理、化学、材料和生物领域的研究中得到了广泛的应用,揭示了微观世界丰富多彩的物理现象^[13]。图 3 显示了应用分子动力学方法模拟单晶铜在冲击载荷下的塑性行为(图中只有缺陷原子可见),结果清晰地表明单晶铜在经历冲击压缩时产生了大量的堆垛层错结构来协调塑性变形^[14]。

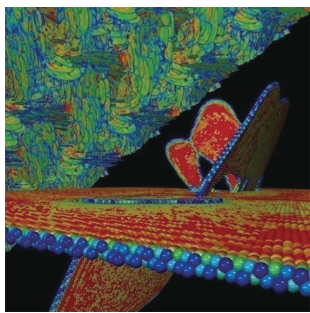


图 3 应用分子动力学方法模拟单晶铜在冲击载荷下的塑性行为
Fig. 3 Molecular dynamics simulations of plasticity in single crystal Cu subjected to shock loading

MD 模拟方法在近 20 年间飞速发展,一方面得益于计算机性能的提高,同时也得益于针对短程相互作用的区域分解的分胞算法,成功地将 MD 模拟的计算量从 $O(N(N-1)/2)$ 降为线性 $O(N)$,从而使得超大规模 MD 模拟成为可能。基于此算法的由 Sandia 持续支持的 MD 模拟开源软件包 LAMMPS 是 MD 模拟软件中最成功、使用范围最广泛的软件之一(<http://lammps.sandia.gov/>)。由此可见计算方法的发展对于材料模拟的影响,也说明学科交叉融合的重要性。目前国际上开发

了许多 MD 模拟的软件包,详见:http://en.wikipedia.org/wiki/List_of_software_for_molecular_mechanics_modeling。

MD 方法作为一种确定性方法,可以直接模拟粒子随时间在空间中的运动轨迹,因此可以直观地处理材料体系的动力学问题和预测材料各种动力学相关的性质。比如,MD 可以直接模拟材料的各类结构问题(包括相变、优化、缺陷、晶体生长等),直接模拟材料中粒子的扩散等。MD 模拟中最关键的因素是势函数的选择,这将直接决定模拟结果的合理性和可信度。对于固相材料而言,特别是具有强关联电子体系的,要获得精确合理的势函数难度较大。通过第一性原理计算来获得材料中粒子间的相互作用力,将可以大大提高分子动力学模拟结果的可信度,因此目前固体材料中的分子动力学都是基于第一性原理的,而第一性原理的计算量大的缺点,也限制了分子动力学的广泛应用。

1.3 蒙特卡罗方法

蒙特卡罗方法也称为随机模拟(random simulation),它的基本思想是:当所求数学、物理、化学及材料等问题是某种随机事件出现的概率,或者是某个随机变量的期望值时,建立一个概率模型或随机过程,以这种事件出现的频率估计这一随机事件的概率,或者得到这个随机变量的某些数字特征,之后通过对模型或过程的观察或抽样试验来计算所求参数的统计特征,最后给出所求解的近似值。一般将 Metropolis 和 Ulam 在 1949 年发表的论文作为 Monte-Carlo 方法诞生的标志^[15]。作为一个最近发表的应用实例,图 4 显示了应用蒙特卡罗方法模拟碳纳米材料从纳米金刚石结构转变为类富勒烯结构的过程示意图及其对应的能量变化^[16]。

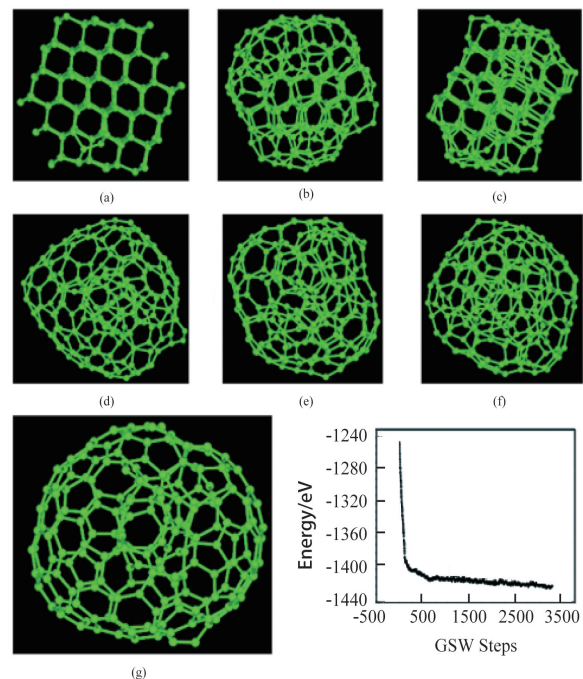


图 4 应用蒙特卡罗方法模拟碳纳米材料从纳米金刚石结构转变为类富勒烯结构的过程

Fig. 4 Transformation of a nanodiamond into a large fullerene simulated by the Monte-Carlo method

蒙特卡罗方法的最大优点是:1)在方差存在的情况下,问题的维数不影响它的收敛速度,而只影响它的方差;2)问题几何形状的复杂性对它的影响不大;3)不像其他数值方法那样对问题一定要进行离散化处理,而时常可以进行连续处理;4)程序结构简单,所需计算机存贮单元比其他数值方法少,这对于高维问题差别显著。蒙特卡罗方法的最大缺点是:1)对于维数少的问题,它不如其他数值方法好;2)误差是概率误差。

分子动力学模拟是一种确定性方法,其模拟轨迹必须在某个哈密顿性成立的超平面上运动,相比而言,蒙特卡罗模拟的目的是有系统势能和温度决定的玻尔兹曼分布中抽取“典型组态”的样本。因为在大系统中“时间平均”会收敛到“状态平均”(态遍历性定理),所以MC模拟产生的估计通常和由MD模拟产生的结果吻合得很好。虽然很多问题都可以用这两种方法中的任一种来处理,但是有时一种方法会比另一种方法更容易实现。另外,在实际应用中,经常把分子动力学方法和蒙特卡罗模拟联合使用。

2 介观和宏观尺度材料计算方法

2.1 CALPHAD方法

1956年,美国学者Kaufman和Cohen运用规则溶液模型计算了Fe-Ni相图^[17],标志着CALPHAD(CALculation of PHase Diagram,或computer coupling of phase diagrams and thermochemistry)方法的诞生。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。经过数十年的发展,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,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,详细内容见:www.nap.edu/catalog/12199.html。

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^[18]。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。作为实例,图5显示了根据四亚点阵模型优化计算的Ni-Al-Pt在1373 K的等温截面相图^[19]。

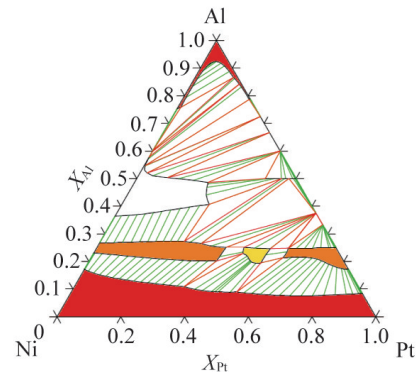


图5 根据四亚点阵模型优化计算的Ni-Al-Pt在1373 K的等温截面相图

Fig. 5 Isothermal section of the Ni-Al-Pt system at 1373 K calculated by the four-sublattice model

CALPHAD方法的建模体系建立在Gibbs自由能的基础上,以温度 T 、压力 P 和成分 n 作为基本变量^[20,21]。对于体系中的每一个组成相,总的Gibbs自由能 G 由常压下的自由能和压力贡献两部分组成,即

$$G(T, P, n_i) = G(T, P_0, n_i) + G(T, P > P_0, n_i) \quad (6)$$

式中, P_0 为常压, n_i 为各组元。

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。式(7)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。

$$G_m^\alpha = \sum_i x_i^\alpha G_i^\alpha + RT \sum_i x_i \ln x_i + \sum_i \sum_{j>i} x_i x_j \left[\sum_{r=0}^m L_{ij}^r (x_i - x_j)^r \right] \quad (7)$$

式中, x_i 和 x_j 分别是组元 i 和 j 的物质的量分数,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^[22],式(7)参数 L 是二元交互作用参数,可以取 $0 \sim m$ 级参数。当多项式只有 0 级参数时(即式中 $r=0$),即为规则溶液模型。

为了描述式(6)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),比如Murnaghan模型^[23], Birch-

Murnaghan 模型^[24], Vinet 模型^[25]等。根据状态方程建立 Gibbs 自由能函数,即所谓的压力模型^[26~29]。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。

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)、热膨胀系数、弹性常数、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。

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。与 CALPHAD 方法联系紧密的第一性原理计算主要是基于 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,cluster expansion (CE), coherent potential approximation (CPA), 构建 special periodic 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^[30]。声子谱的计算通过计算晶格振动,结合准谐近似(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。

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。在 CALPHAD 框架内的动力学模拟主要有以下两种方法。

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,目前最为成功的是基于 Fick 第一和第二定律以及 Onsager 的多元扩散描述的 DICTRA (diffusion-controlled transformations)^[31,32]方法。该方法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。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。以下是 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等。

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,它们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)^[33]。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。

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 TTT 和 CCT 图。

除此之外,对于相变及组织结构演变模拟,还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。

2.2 有限元方法模拟

有限元方法(finite element method, FEM)是一种求解偏微分方程边值问题的近似解的数值方法^[34]。该方法最早源于应用弹性理论进行结构分析,Hrennikoff^[35]和 Courant^[36]于 20 世纪 40 年代提出了将连续域离散为许多个有限大小的子域(即有限元)的近似求解思想。值得一提的是,冯康于 20 世纪 50 年代独立提出了有限元的思想^[37]。在各类物理问题中,场的概念是一个最基本的假设并且被广泛使用,工程技术领域尤其如此,因此连续函数的使用和偏微分方程的求解具有普遍性。有限元方法求解物理问题的基本思路是,首先针对物理问题的控制方程,选择特定的变分形式建立其易于求解的弱形式。进而针对弱形式选择离散化策略进行离散化,包括网格的形状和划分、形函数的选择等。最后确定求解算法,一般是一个线性代数问题的求解,通过极小化误差函数来获得原问题的近似解。由于受偏微分方程形式的限制较小,同时离散化的网格又可以处理各种复杂的几何形状,线性代数问题的求解也很成熟,该方法可以作为求解各类物理场问题的通用算法。经过几十年的发展,有限元方法目前已成为工程技术各领域进行结构、流体力学、热传导、电磁场分析中采用的最广泛和最成熟的数值方法。

近 30 年来,随着计算机技术的发展和工程技术各领域对计算仿真需求的增长,有限元仿真软件的发展也呈蓬勃之势。这其中比较有代表性的是 Ansys (<http://www.ansys.com>)

和 Abaqus (<http://www.3ds.com/products-services/simulia/>) 等软件,图6分别给出了应用 Ansys 对温布利体育馆旋转拱的支架结构和刚构桥进行完整性和结构分析的结果(<http://qaansys.ansys.com/Industries/Construction/Structural+Building+Design.>)。除了传统的结构分析模块外,Ansys 还同时提供了流体力学、热传导、电磁场分析以及多物理场耦合分析等模块。Abaqus 则在求解动态问题方面颇有特色。除了求解部分,前处理(即网格划分)和后处理(图形可视化等)软件也在需求的刺激下有了长足的进步。目前国际上开发的一些主流的有限元仿真软件包详见:http://en.wikipedia.org/wiki/List_of_finite_element_software_packages。

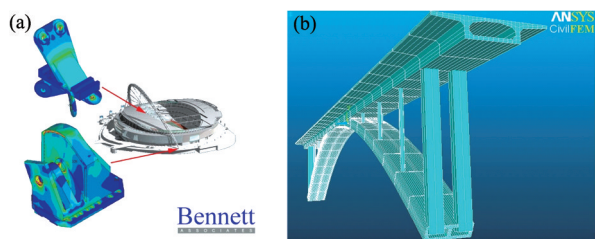


图6 应用有限元软件Ansys的结构分析模块对温布利体育馆旋转拱的支架结构进行完整性分析(a)以及对刚构桥进行结构分析(b)

Fig. 6 Structural integrity analysis of arch rotation brackets used in Wembley Stadium (left panel) (a) and rigid frame bridge modeling (b) using finite element software Ansys

随着“数字化制造”时代的来临,对产品、器件或构件的研发及工程化应用周期提出了越来越苛刻的要求。有限元数值模拟在优化产品、器件或构件结构性能,缩短产品、器件或构件研发周期,预测产品、器件或构件实际使用性能特别是极端苛刻环境下的服役性能方面将发挥越来越大的作用。

具体涉及到宏观材料及器件或构件在多物理场耦合条件下,包括温度场、应力场、电磁场、流场等多因素作用下的材料的行为分析。有限元方法能够求解在复杂的非线性初始条件和边界条件下材料或器件(构件)在外场作用下的响应问题,包括温度场分布、应力场分布、电磁场分布、流场分布、材料或器件的失效问题等。

工程上的经验进一步表明,有限元模拟方法在处理连续介质的场效应问题上是非常有效的,在对于具有处理不规则的连续介质模型以及复杂的非线性边界问题,它能够克服求解非常系数偏微分方程或方程组带来的一系列困难,能够具体到求解出模型的每个细节的场分布。此外,对于动态的变化的非线性边界条件以及随着外部场变化及时间变化的演化的物理模型,采用解析的方法基本上是无能为力的,而有限元模拟则能发挥出它独特的优势。有限元方法是一类广义的方法,包括有限差分法、有限单元法、有限体积法、边界元法。目前以有限单元法和有限体积法使用最为普遍。采用有限元方法基本上能够涵盖结构力学、接触力学、断裂力

学、非线性动力学、传热学、电磁场分析、各种谐振谱分析、流固耦合分析、多物理场耦合分析等各类复杂的非线性问题。尽管目前借助一些商业软件,如 Ansys、Abaqus、COMSOL、CFX 等软件能够解决一些相对复杂的连续介质力学问题,然而对于一些复杂的材料本构、复杂的外部条件、极端苛刻的材料外部场变量问题,仅凭商业软件已经无法驾驭,这种情况下,二次开发显得尤为重要。采用包括用户材料子程序(UMAT)、自适应网格技术、高级优化技术等对于更精确求解材料、器件或构件在外部场变量的真实响应问题已经显得不可或缺。

2.3 介观尺度的相场模拟

相场法(phase field method)是描述不同外场条件下材料介观尺度形貌和微组织结构随时间演化的一种方法。以 Ginzburg-Landau 理论^[38]为物理基础,相场法将材料看成是连续体,即采用“场”的物理观点,利用一组场变量来描述材料局域的物理属性,如成分、晶格序、极化和磁化矢量等。将体系自由能构造为场变量的泛函,其中可以包含局域合金成分、弹性、电磁等作用的能量贡献,之后以体系自由能减小为驱动力,通过求解动力学方程来演化场变量,由此可以获取各物理机制下元素扩散、微观组织形貌、磁畴和电畴等结构的动力学演化行为。相场模拟是基于扩散界面模型的,即认为材料的物理属性在界面附近是连续变化的。常见的相场模型是基于20世纪50年代 Davidovich 和 Ginzburg^[39]提出的用于处理超导性的模型,该模型采用了复杂的序参量及其梯度向量;随后 Cahn 和 Hilliard^[40]基于热力学方程,引入非均匀性体系中扩散界面,构造了今天普遍使用的瞬态微观结构演化模型。随着计算机技术的快速发展以及材料热力学数据和动力学理论的逐渐完备,相场法迅速发展起来,并成为微观组织模拟的有效方法,已应用到枝晶生长^[41]、马氏体相变^[42]、多晶晶粒粗化^[43]、位错反应^[44]、合金沉淀析出^[45]、薄膜微结构演化^[46]、多组分互扩散^[47]、电畴和磁畴演化动力学^[48]等多个研究领域。图7显示了位错环与析出相颗粒相互作用的相场模拟结果与TEM实验照片的对比,再现了 Ashby 和 Johnson^[49]提出的位错环形成与发射的 prismatic punching 机制^[50]。

一般地说,相场模型可分为微观相场和连续相场两类,它们均可看做是 Onsager 和 Ginzburg-Landau 理论^[51]的冶金学派生方法。两种模型的主要区别在于场变量的不同,微观相场利用原子在晶格中的配置信息,通过占位几率等参数表示原子在晶格格点的分布,求解合金元素的扩散和界面的迁移行为,既可以获得原子配置的信息,也可以得到微观组织形态。连续相场模型采用局域平衡近似,把组成空间的局部小区域看做具有统一的物理性质,通过不同的序参数取值表示微观组织晶体取向、磁畴方向、液-固两相等的差异。该模型目前在液-固相变和固态相变的应用较为成熟。此外,通过自由能密度泛函中加入弹塑性场、电场、磁场等的作用,可把多场作用下的微观组织演化行为进行模拟。

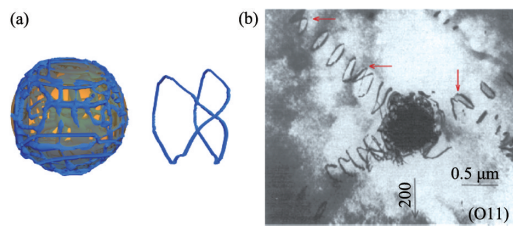


图7 基体/析出相界面产生并发射位错环,及两个棱形位错环连接在一起形成短螺旋位错线的相场模拟结果^[48](a);铌金属中析出的氢化物周围位错形貌的透射电镜照片^[52],位错的螺旋线由箭头指出(b)

Fig. 7 Phase-field method simulating the formation and emission of dislocation loops at the interface between the matrix and precipitate, as well as two prismatic loops linked together forming a short helix^[48] (a) and TEM micrograph of an hydride precipitate in Nb^[52] where helices are indicated by arrows (b)

作为多尺度模拟的一种手段,相场模拟与微观及宏观尺度模拟有着密切的联系。一方面,针对具体体系进行相场模拟需要大量的材料热力学和微观结构参量作为输入参数,如化学自由能、界面能、弹性常数和晶格常数等。之前的参数获得主要依靠实验较为困难。而利用当前最先进的微观模拟手段,特别是第一性原理计算、分子动力学和蒙特卡洛模拟,可以在不依赖任何经验参数的情况下比较方便的获得相场模拟所需的部分参量;对于较为复杂体系,如多元合金,目前通过第一性原理很难获得其全部的热力学性质,此时可以利用CALPHAD相图计算方法,利用现有的热力学数据库来构建相场模拟所需的多元体系自由能等参数。另一方面,相场模拟得到的微观组织结构可以作为输入参数应用到宏观的模拟,如有限元模拟中,来预测材料实际的服役性能;亦可把相场模拟的微观组织演变和其性能计算结合起来获得材料性能随时间变化的规律。

目前已有集成热力学数据信息开发的相场软件MICRESS(www.micress.de)出现,能够计算凝固过程的枝晶生长和计算固态相变下的晶粒生长行为。然而,由于相场法的建模过程复杂,参数获取难度较大,方程数值求解算法尚难

以统一等,目前的研究大多局限于个别体系和个别物理过程,软件开发方面相比微观与宏观模拟仍很不成熟,其作为一种常规易用的材料设计工具仍有待进一步的发展和完善。

3 多尺度材料计算相关的若干问题

3.1 集成计算材料工程

集成计算材料工程(integrated computational materials engineering, ICME)^[53]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。

集成计算材料工程可以分为3个部分。第1部分是计算模型的参数优化。在该部分中,通过基础试验获得材料的力学性能和微观组织演化数据,并建立材料的宏观微观数学模型^[54]。模型的微观参数可以通过反有限元分析的方法进行参数优化,在优化过程中,目标函数是基础试验中材料的微观组织和材料的宏观力学曲线,优化变量是数学模型中各个常量^[55,56]。

第2部分是产品成形的有限元计算分析。将成形工艺和优化后的材料模型导入有限元程序中,在有限元中对实际的成形过程进行仿真分析,通过仿真计算可以获得整个材料成形过程的动态再现,并能数字化显示成形后产品每个局部的成形宏微观变量。

第3部分是基于有限元为基础的产品和工艺优化。材料加工成形工艺中,成形后工件的微观组织决定产品的最终的性能,而影响成形中微观组织分布的关键工艺因素包括成形温度,变形速率和变形量。初步制定的成形工艺参数往往需要改进,并且通过成形过程的动态再现能掌握材料成形的规律,可以对成形材料的外形进行优化,这些需要优化的量都可以设定为优化目标函数,并辅助相应的优化算法,就可以得到理想的工艺参数并获得良好的晶粒分布的产品。图8给出一个2D模拟优化工艺后涡轮盘热锻成形的平均晶粒度和体积分数分布图,其中的数字编号表示采样点。

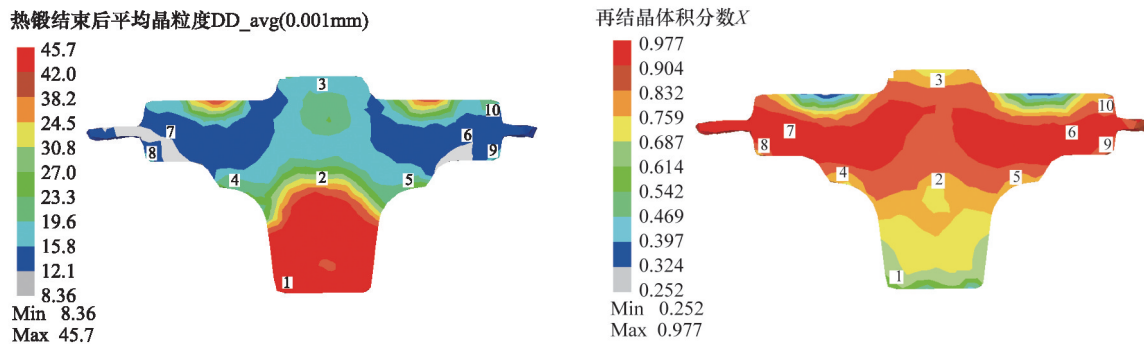


图8 涡轮盘的微观组织模拟预测

Fig. 8 Prediction on microstructure evolution for turbine disc

3.2 MGI 材料数据库

3.2.1 材料设计基础数据库

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。在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,经过计算机软件的分析、甄别、优化、拟合得到。CALPHAD 方法合理地解决了化学成分、点阵分数、温度、压力与材料性质的相关性。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、动力学和物理性质。

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。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。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。

3.2.2 材料信息数据库

材料信息数据库是对已知材料数据的收集和整理,它涵盖了现有工程材料的牌号、加工制备工艺、服役性能等,包括材料的常规力学性能:断裂、抗拉强度、硬度、冲击等,服役性能:持久强度、记忆、蠕变、疲劳、腐蚀、磨损等。材料信息数据库建设主要包括两个部分:基础数据平台建设和智能数据分析。

目前,在材料领域中存在大量不同类型材料的实验数据和模拟数据,例如,常见的有晶体和热化学数据等。从整体上分析,由于材料领域相关问题研究都是基于个人或者团体的,使得这些数据都存在着共同的特点:封闭性、数据孤岛、缺乏规范和标准。在大数据时代,这显然不利于数据的管

理、分析和共享。基础数据平台建设目的在于对目前在时间和空间维度上分散孤立的、数据内涵(类别)差异巨大的、大量结构化与非结构化数据共存的异构材料“大”数据进行集成和共享。其关键技术主要分为两个部分:构建大型非结构化分布式数据库,支持高性能并发读写和可扩展;使用语义技术整合各种类型数据库,让大数据变成“智慧数据”。通用的基础数据平台的建立,将大大提高数据管理和分析的效率,加速材料问题研究进程。

3.3 智能数据挖掘和机器学习

在通用的基础数据平台建立后,如何在从海量的数据中提取有价值的内容用于材料发现与设计的指导,是亟待解决的问题,这也是目前智能数据分析领域所研究的热点内容。智能数据挖掘是指从大量复杂的数据中抽取有用信息,作为科学决策依据,而机器学习、数据挖掘都是其常用手段。接下来以机器学习在材料科学中的应用来介绍智能数据分析的重要性。机器学习(machine learning)是一门涉及概率论、统计学、逼近论、凸分析、算法复杂度理论等多门学科的交叉学科,它主要研究计算机如何模拟人类学习活动、自动获取知识或技能、不断改善自身性能,是人工智能的核心。在材料科学领域,由于通过实验和计算模拟得到的数据通常都具有多因子、多噪声、非线性和非高斯分布等特点,并且各种属性之间通常都具有一定的相关性,这使得经典的统计方法和模型用于材料领域数据分析时具有一定的局限性。机器学习技术由于在解决回归、分类和排序等基础问题时具有良好的性能,已经成为很多领域智能数据分析的重要工具,这使得它可以成为解决材料领域各类数据分析问题的新途径。早在 1995 年,Reich 和 Travitzky^[57]首次尝试将机器学习方法用于对材料行为的分析研究,取得了良好的效果。在随后的近 20 年时间里,不断有学者尝试将机器学习方法应用于材料的设计与发现,大大加速了材料问题求解的进程。综合目前已有的研究成果,机器学习在材料领域应用主要分为两类:新材料发现和材料属性预测,图 9 给出了机器学习在发现新材料和材料属性预测应用的一般步骤。

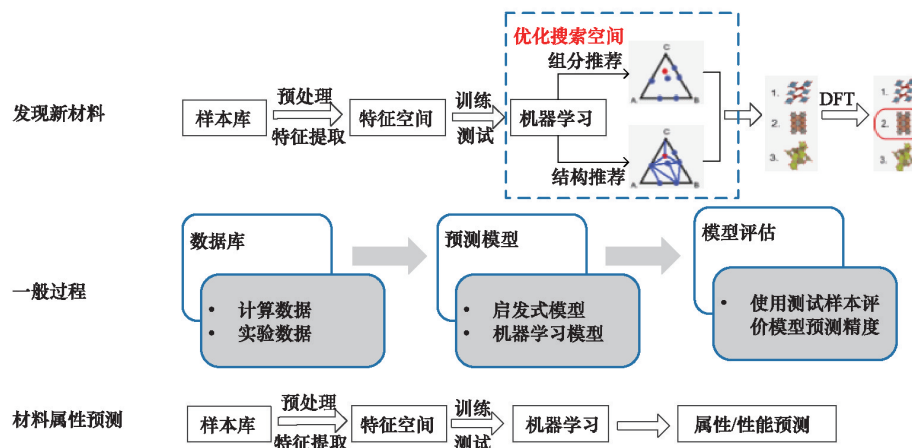


图9 机器学习在发现新材料和材料属性预测应用的一般步骤

Fig. 9 General procedures of machine learning applications in discovering new materials and predicting materials properties

发现具有良好性能的新材料是材料领域各项研究中所追求的永恒的主题,但它又是一项缓慢而又艰巨的任务,由于受到理论和技术手段的限制,传统的方法在发现新材料研究中存在一定的缺陷,目前已有的方法基本上都是基于经验或半经验的“尝试法”,这其中需要涉及大量的重复实验或模拟计算,很多时候都会陷入到“穷举搜索”的误区,需要耗费大量的时间和资源,而有些时候甚至是无功而返的。将机器学习技术应用于新材料的发现,通过数理统计模型在已有数据的基础上找到具有针对性的问题的解决方案,提高效率,是加速新材料的发现的一个新兴模式。组分和结构是材料的表征材料的有效方式,目前机器学习用于新材料发现都是基于组分推荐和结构推荐的,其一般模式是,通过机器学习方法对已有的经验数据或实验数据(ICSD、CRYSTMET等数据库)进行学习,给出新的组分和结构“推荐组合”,然后通过DFT计算确定其热力学稳定性,这种方法大大减少了计算量。

发现新材料的最终目的在于获取具有良好性能的材料,而对材料属性预测的研究又是机器学习应用的另一个范畴。在材料科学领域,材料属性与微观结构之间的构效关系的研究一直是国内外学者们关注的重点,目前还没有一个统一的范式用于描述材料与其属性之间的对应关系。机器学习在解决回归(预测)问题上具有广泛的应用性,因此,可以通过机器学习模型在已有的经验数据或实验数据基础上拟合材料与其属性之间复杂的关系,达到对材料属性预测的目的。目前,机器学习在材料属性预测中的应用非常广泛,所涉及的材料范围包括金属材料、金属氧化物材料、非金属材料、玻璃材料、合金材料、无机材料、高分子材料和纳米材料等等。从研究问题的尺度空间可以分为两类:宏观性能预测和微观属性预测。

4 结论

介绍了计算材料学从原子尺度的第一性原理计算、分子动力学,蒙特卡罗模拟到宏观的材料计算学以及连续介质中的动力学模拟等相关的基本概念和相对应的应用领域。分析表明,构建从原子分子水平到宏观尺度的计算材料学系统与平台不仅有利于推动材料设计的跨越式发展,同时促进交叉学科的融合与新兴学科的兴起,加速材料研发的步骤,缩短材料研发的周期,对于材料产业化研究从而更好的服务于人类社会都极有裨益。

参考文献(References)

- [1] Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set[J]. *Physical Review B*, 1996, 54(16): 11169-11186.
- [2] Zhu L, Liu H Y, Pickard C J, et al. Reactions of xenon with iron and nickel are predicted in the Earth's inner core[J]. *Nature Chemistry*, 2014, 6(7): 644-648.
- [3] Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous electron gas[J]. *Physical Review B*, 1964, 136(3B): 864-871.
- [4] Kohn W, Sham L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects[J]. *Physical Review A*, 1965, 140(4A): 1133-1138.
- [5] Ceperley D M, Alder B J. Ground state of the electron gas by a stochastic method[J]. *Physical Review Letters*, 1980, 45(7): 566-569.
- [6] Perdew J P, Schmidt K. Density functional theory and its applications to materials[M]. New York: American Institute of Physics, 2001.
- [7] Perdew J P, Ruzsinszky A, Tao J M, et al. Prescription for the design and selection of density functional approximations: More constraint satisfaction with fewer fits[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2005, 123:1-9.
- [8] Car R, Parrinello M. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory[J]. *Physical Review Letters*, 1985, 55(22): 2471-2474.
- [9] Seifert G. A tight-binding density functional theory: An approximate Kohn-Sham DFT Scheme[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2007, 111(26): 5609-5613.
- [10] Kohn W, Luttinger J M. Quantum theory of cyclotron resonance in semiconductors: General theory[J]. *Physical Review*, 1956, 102(4): 1030-1041.
- [11] Kolorenc J, Mitas L. Applications of quantum Monte Carlo methods in condensed systems[J]. *Reports on Progress in Physics*, 2011, 74: 1-28.
- [12] Alder B J, Wainwright T E. Studies in molecular dynamics. I. General method[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1959, 31(2): 459-466.
- [13] Pictures from LAMMPS simulation[EB/OL]. [2015-01-30].<http://lammps.sandia.gov/pictures.html>.
- [14] Bringa E M, Rosolankova K, Rudd R E, et al. Shock deformation of face-centred-cubic metals on subnanosecond time scales[J]. *Nature Materials*, 2006, 5:805-809.
- [15] Binder K. Application of the monte carlo method in statistical physics, topics in curr phys, Vol 36[M]. 2nd ed. Berlin: Springer-Verlag, 1987.
- [16] Ding F, Yakobson B I. Energy-driven kinetic monte carlo method and its application in fullerene coalescence[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2014, 5(17): 2922-2926.
- [17] Kaufman L, Cohen M. The martensitic transformation in the iron-nickel system[J]. *Minerals Metals Materials*, 1956, 206: 1393-1401.
- [18] Dinsdale A T. SGTE data for pure elements[J]. *Calphad*, 1991, 15(4): 317-425.
- [19] Lu X G, Sundman B, Ågren J. Thermodynamic assessments of the Ni-Pt and Al-Ni-Pt systems[J]. *Calphad*, 2009, 33(3): 450-456.
- [20] Saunders N, Miodownik A P. CALPHAD—a comprehensive guide[M]. Oxford: Pergamon Press, 1998.
- [21] Lukas H L, Fries S G, Sundman B. Computational thermodynamics: The calphad method[M]. London: Cambridge University Press, 2007.
- [22] Redlich O, Kister A T. Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions[J]. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1948, 40(2): 345-348.
- [23] Murnaghan F D. The compressibility of media under extreme pressures [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 1944, 30(9): 244-247.
- [24] Birch F. Elasticity and constitution of the Earth's interior[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1952, 57(2): 227-286.
- [25] Vinet P, Ferrante J, Rose J H, et al. Compressibility of solids[J]. *Journal of Geophysical Research*, 1987, 92: 9319-9325.
- [26] Guillemet A F, Gustafson P, Hillert M. The representation of thermodynamic properties at high pressures[J]. *Journal of Physics and*

- Chemistry of Solids, 1985, 46(12):1427-1429.
- [27] Tanaka H, Chikazawa M, Kandori K, et al. Influence of thermal treatment on the structure of calcium hydroxyapatite[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2000, 2: 2647-2650.
- [28] Lu X G, Selleby M, Sundman B. Implementation of a new model for pressure dependence of condensed phases in Thermo-Calc[J]. CALPHAD, 2005, 29(1): 49-55.
- [29] Brosh E, Makov G, Shneck R Z. Application of CALPHAD to high pressures[J]. CALPHAD, 2007, 31(2): 173-185.
- [30] Liu Z K. First-principles Calculations and Calphad modeling of thermodynamics[J]. Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 2009, 30: 517-534.
- [31] Borgenstam A, Engstrom A, Hoglund L, et al. DICTRA, a tool for simulation of diffusion transformations in alloys[J]. Journal of Phase Equilibria, 2000, 21(3): 269.
- [32] Andersson J O, Helander T, Hoglund L, et al. Thermo-Calc and DICTRA, computational tools for materials science[J]. CALPHAD, 2002, 26(2): 273-312.
- [33] Wagner R, Kampmann R, Voorhees P W. Homogeneous second phase precipitation[M]//Haasen P. Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment. Weinheim: Wiley-VCH, 1991.
- [34] Hughes T J R. The finite element method: Linear static and dynamic finite element analysis[M]. New York: Prentice-Hall, 1987.
- [35] Hrennikoff A. Solution of problems of elasticity by the framework method [J]. Journal of applied mechanics, 1941, 8(4): 169-175.
- [36] Courant R. Variational methods for the solution of problems of equilibrium and vibrations[J]. Bulletin of the American Mathematical Society, 1943, 49: 1-23.
- [37] Feng Kang[EB/OL]. [2015-01-31]. http://en.wikipedia.org/wiki/Feng_Kang.
- [38] Landau L D, Lifshitz E M. Course of Theoretical physics, volume 5: Statistical physics third edition[M]. Oxford: Pergamon Press, 1981.
- [39] Davidovich L L, Ginzburg V L. Towards the theory of superconductivity [J]. Journal of Experimental and Theoretical Physics, 1950, 20: 1064-1082.
- [40] Cahn J W, Hilliard J E. Free energy of a nonuniform system I: Interfacial free energy[J]. Journal of Chemical Physics, 1958, 28: 258-267.
- [41] Kundin J, Siquieri R. Phase-field model for multiphase systems with different thermodynamic factors[J]. Physica D: Nonlinear Phenomena, 2011, 240(6): 459-469.
- [42] Yeddu H K, Lookman T, Saxena A. The simultaneous occurrence of martensitic transformation and reversion of martensite[J]. Materials Science and Engineering: A, 2014, 594: 48-51.
- [43] Tonks M, Millett P. Phase field simulations of elastic deformation-driven grain growth in 2D copper polycrystals[J]. Materials Science and Engineering: A, 2011, 528(12): 4086-4091.
- [44] Vorontsov V A, Shen C, Wang Y, et al. Shearing of γ' precipitates by $a < 112 >$ dislocation ribbons in Ni-base superalloys: A phase field approach [J]. Acta Materialia, 2010, 58(12): 4110-4119.
- [45] Gauberta A, Bouar Y L, Finel A. Coupling phase field and viscoplasticity to study rafting in Ni-base superalloys[J]. Philosophical Magazine, 2010, 90: 375-404.
- [46] Li Y L, Hu S Y, Liu Z K, et al. Phase-field model of domain structures in ferroelectric thin films[J]. Applied Physics Letters, 2001, 78: 3878-3880.
- [47] Wu K, Morral J E, Wang Y. A phase field study of microstructural changes due to the Kirkendall effect in two-phase diffusion couples[J]. Acta Materialia, 2001, 49(17): 3401-3408.
- [48] Chen L Q. Phase-field method of phase transitions/domain structures in ferroelectric thin films: A review[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2008, 91(6): 1835-1844.
- [49] Ashby M F, Johnson L. On the generation of dislocations at misfitting particles in a ductile matrix[J]. Philosophical Magazine, 1969, 20(167): 1009-1022.
- [50] Geslin P A, Appolaire B, Finel A. Investigation of coherency loss by prismatic punching with a nonlinear elastic model[J]. Acta Materialia, 2014, 71: 80-88.
- [51] Landau L D, Lifshitz E M. Course of theoretical physics, volume 5: Statistical physics third edition[M]. Oxford: Pergamon Press, 1981.
- [52] Makenas B J, Birnbaum H K. Phase changes in the niobium-hydrogen system I: Accommodation effects during hydride precipitation[J]. Acta Metallurgica, 1980, 28(7): 979-988.
- [53] Pollock T M, Allison J E. Integrated computational materials engineering: A transformational discipline for improved competitiveness and national security, committee on integrated computational materials engineering, national research council[M]. Washington, DC: The National Academies Press, 2008.
- [54] Karhausen K, Kopp R. Model for integrated process and microstructure simulation in hot forming[J]. Steel Research, 1992, 63: 247-256.
- [55] Pietrzyk M, Jedrzejewski J. Identification of parameters in the history dependent constitutive model for steels[J]. CIRP Annals-Manufacturing Technology, 2001, 50(1): 161-164.
- [56] Ponthot J P, Kleinermann J P. A cascade optimization methodology for automatic parameter identification and shape/process optimization in metal forming simulation[J]. Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, 2006, 195(41-43): 5472-5508.
- [57] Reich Y, Travitzky N. Machine learning of material behaviour knowledge from empirical data[J]. Materials & Design, 1995, 16(5): 251-259.

(责任编辑 刘志远)

《科技导报》“卷首语”栏目征稿

“卷首语”栏目每期邀请一位中国科学院院士和中国工程院院士就重大科技现象、事件,以及学科发展趋势、科学研究热点和前沿问题等,撰文发表个人的见解、意见和评论。本栏目欢迎院士投稿,每篇文章约2000字,同时请提供作者学术简历、工作照和签名电子文档。投稿邮箱:kjdbbjb@cast.org.cn。