

十周年专栏

## 浅谈集成计算材料工程和材料基因工程：思想及实践

李 波<sup>1,2</sup>, 杜 勇<sup>1</sup>, 邱联昌<sup>1</sup>, 庞梦德<sup>1</sup>, 张伟彬<sup>3</sup>, 刘树红<sup>1</sup>,  
李 凯<sup>1</sup>, 彭英彪<sup>4</sup>, 周 鹏<sup>5</sup>, 郑洲顺<sup>6</sup>, 宋 旻<sup>1</sup>, Seifert H<sup>3</sup>

- (1. 中南大学粉末冶金国家重点实验室, 湖南长沙 410083) (2. 三峡大学机械与动力学院, 湖北宜昌 443002)  
(3. 卡尔斯鲁厄理工学院应用材料研究所, 德国埃根斯泰因-列奥波德港 76344)  
(4. 湖南工业大学冶金与材料工程学院, 湖南株洲 412007)  
(5. 湖南科技大学材料科学与工程学院, 湖南湘潭 411201) (6. 中南大学数学与统计学院, 湖南长沙 410083)

**摘 要:** 革新材料研发模式、加速材料研发进程并降低材料研发成本是世界各国共同关注的热点。集成计算材料工程和材料基因工程是近年来材料科学与工程领域新颖的理念和方法, 二者均为新材料研究与开发带来了全新的认识与机遇。集成计算材料工程是材料基因工程的基本组成元素。材料基因工程主要包括高通量实验、高通量计算和材料数据库三大要素。材料基因工程将集成计算材料工程的理念扩展到了整个材料科学、技术与工程链条, 贯穿于从新材料发现到应用的全部过程。作为新材料研发的新模式, 集成计算材料工程和材料基因工程必将为新材料研发起到不可替代的作用。简要回顾了材料研究的发展历程及存在的主要问题, 详细介绍了材料基因工程与集成计算材料工程之间内在联系与区别。通过 4 个应用实例(梯度硬质合金、CVD 耐磨涂层、锂离子电池、铝合金), 展示了集成计算材料工程和材料基因工程在材料研发中的强大功能, 为材料设计和开发提供了新思路。最后展望了集成计算材料工程和材料基因工程未来发展的重点及趋势。

**关键词:** 集成计算材料工程; 材料基因工程; 材料设计; 相图热力学计算; 高通量

**中图分类号:** TB30 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2018)07-0506-20

## Shallow Talk about Integrated Computational Materials Engineering and Materials Genome Initiative: Ideas and Practice

LI Bo<sup>1,2</sup>, DU Yong<sup>1</sup>, QIU Lianchang<sup>1</sup>, PANG Mengde<sup>1</sup>, ZHANG Weibin<sup>3</sup>,  
LIU Shuhong<sup>1</sup>, LI Kai<sup>1</sup>, PENG Yingbiao<sup>4</sup>, ZHOU Peng<sup>5</sup>, ZHENG Zhoushun<sup>6</sup>,  
SONG Min<sup>1</sup>, Seifert H<sup>3</sup>

- (1. State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)  
(2. College of Mechanical and Power Engineering, China Three Gorges University, Yichang 443002, China)  
(3. Institute for Applied Materials-Applied Materials Physics(IAM-AWP), Karlsruhe Institute of Technology(KIT),  
Eggenstein-Leopoldshafen 76344, Germany)  
(4. College of Metallurgy and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou 412007, China)  
(5. School of Materials Science and Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China)  
(6. School of Mathematics and Statistics, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** Innovating the model of materials R&D, accelerating the process of materials R&D, and reducing the cost of materials R&D are the common concern of all countries in the world. Integrated computational materials engineering (ICME) and materials genome initiative (MGI) are novel ideas and methods in the field of materials science and engineering in recent years, both of which bring new insights and opportunities for research and development of new materials. ICME is a fundamental component of MGI. Materials genome initiative includes three major elements: high-throughput experiments, high-throughput calcu-

收稿日期: 2018-05-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51531009, 51474239, 51371201); “973”项目(2014CB644000); 中德科学中心资助项目(GZ1208)

第一作者: 李 波, 男, 1982 年生, 副教授

通讯作者: 杜 勇, 男, 1964 年生, 教授, 博士生导师,

Email: yong-du@csu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2018.07.03

lations, and material databases. Materials genome initiative extends the concept of ICME to the entire material science, technology, and engineering chain, and extends throughout the entire process from discovery of new materials to application. As a new concept and new model for the research and development of new materials, ICME and MGI will certainly play an irreplaceable role in the development of new materials. This article briefly reviews the development history and major problems of materials research, and details the intrinsic connections and differences between MGI and ICME. Through four application examples (gradient cemented carbide, CVD hard-coating, lithium-ion battery, aluminum alloy), the powerful functions of ICME and MGI in material R&D are demonstrated, which provide new methods for materials design and development. Meanwhile, the key points and trends in the future development of ICME and materials genome initiative are also anticipated.

**Key words:** integrated computational materials engineering; materials genome initiative; materials design; phase diagram thermodynamics; high-throughput

## 1 前言

新材料研发和应用衡量着一个国家的科学技术水平。作为21世纪支柱产业,新材料产业推动了高端装备制造、新能源汽车、新一代信息技术、生物技术等产业的快速发展<sup>[1]</sup>。然而,从新材料研发到产业化周期十分漫长,是各国面临的共同难题,中南大学金展鹏院士指出这一难题在科学上的原因是在材料研发过程中只找到了材料性能与工艺关系的某些特殊解,而对产业链中复杂的科学技术内涵和细节了解不够,严重制约了新材料研发和产业化应用<sup>[2]</sup>。因此,如何精确描述材料成分/工艺-微观组织/机理-性能之间的关系,显著提高材料研发效率,加快材料从研究到应用的进程是目前世界各国材料科学工作者共同努力的方向<sup>[3]</sup>。

长期以来,世界各国十分注重新材料研发与应用,尤其是欧美等发达国家。2008年,美国国家研究理事会出版的一份报告中,提出要建立一门新学科——集成计算材料工程(integrated computational materials engineering, ICME),通过将材料计算工具与其他工程领域中计算与分析工具获得的信息相集成,使材料预测进入产品设计流程,大大加快材料研发周期<sup>[4]</sup>。2011年,美国总统奥巴马提出了“材料基因组计划”(materials genome initiative, MGI),其目的是借助高通量计算、高通量实验和材料数据分析与挖掘等技术,缩短材料从发现到应用的研发周期和降低成本<sup>[5,6]</sup>。在美国启动MGI的同时,欧盟于2011年启动了第7框架项目“加速冶金学”(accelerated metallurgy, ACCMET)计划。2012年,欧洲科学基金会还推出了2012~2022欧洲冶金复兴计划<sup>[7]</sup>。同时,日本等国家也启动了类似的材料科学计划,如日本计划建立玻璃、陶瓷、合金钢等领域材料数据库、知识库等<sup>[8,9]</sup>。

随着我国综合国力不断提升,广大材料科技工作者对新材料研发也引起了高度重视。2011年12月,中国科学院和中国工程院召开了主题为“材料科学系统工程”的香山会议。同时,在美国相继提出集成计算材料工程和

材料基因组计划后,以徐匡迪院士、陈立泉院士和张统一院士为代表的多位著名材料科学家提出应开展中国版“材料基因组计划”。2014年9月,“2014新材料国际发展趋势高层论坛-材料基因组计划研究进展论坛”在西安举行<sup>[10]</sup>。2016年02月,科技部发布了国家重点研发计划高性能计算等重点专项申报指南,启动了“材料基因工程关键技术与支撑平台”重点专项。专项的主要研究内容是,构建高通量计算、高通量制备与表征和专用数据库等三大示范平台;研发多尺度集成化高通量计算方法与计算软件、高通量材料制备技术、高通量表征与服役行为评价技术,以及面向材料基因工程的材料大数据技术等四大关键技术;在能源材料、生物医用材料、稀土功能材料、催化材料和特种合金等支撑高端制造业和高新技术发展的典型材料上开展应用示范。专项共部署40个重点研究任务,实施周期为5年<sup>[11]</sup>。

近年来,我国新材料产业在几代材料科学工作者的不懈努力下取得了令人瞩目的成绩,但是由于起步较晚、起点较低,与先进发达国家相比,整体水平仍存在较大差距<sup>[12]</sup>。总的来说,我国新材料产业在发展过程中存在如下问题:①我国材料研究多以跟踪或仿制为主,虽然有不少技术和工艺上的创新,但是工程化应用程度仍然不够,缺乏国际竞争力,特别是融合计算、测试和表征、开发、优化的高速立体材料开发模式尚未形成。②与欧美、日本等国家相比,我国在材料计算方法及模拟软件开发等方面仍处在购买和引进国外的计算软件和数据库的水平,具有自主知识产权的软件和数据库较为缺乏。③随着国家对新材料产业的高度重视,国内很多高校、科研院所已拥有世界上先进的合成、表征和测试等方面的仪器设备,但基本处于各为己有,平台协同共享共用存在很大的难度。④尽管我国从事材料研究的高校、科研院所及企业等单位众多,但材料从发现到应用全过程数据采集、整理工作不够系统和全面,造成大量数据闲置与浪费,使得材料数据库建设进展十分缓慢,知识产权保护体制机制亟待改进。



## 2 集成计算材料工程和材料基因工程

### 2.1 集成计算材料工程

集成计算的概念和方法可追溯到 20 世纪 90 年代。美国将结构、流动和传热分析计算软件集成应用于发动机和零部件设计制造中,实现了多学科优化,减少了发动机和相关部件的大量测试,使发动机的研发周期从 6 年缩短到 2 年。

集成计算材料工程是将计算手段所获得的材料信息与产品性能分析和制造工艺模拟相结合,旨在把计算材料科学的工具集成为一个整体系统以加速材料的开发和改造工程设计的优化过程,并把设计和制造统一起来,从而在实际制备之前就实现材料成分、制造过程和构件的计算最优化,有效提高先进材料的开发、制造和投入使用的速度<sup>[4]</sup>。

近几年来,我国在集成计算材料工程领域做了大量的工作,也取得了不错的成绩。中南大学杜勇团队提出了硬质合金集成计算材料工程的基本思想,其核心是将第一性原理计算、相图热力学、扩散动力学、相场模拟和有限元分析等多种计算方法同关键的实验相结合,探究新型硬质合金研发的可行性,并且快速合理地确定实验制备的合金成分和工艺参数,再加以典型关键实验对材料结构和性能进行研究和验证,最终可望得到具有优良性能和较高实用价值的新型硬质合金材料<sup>[13]</sup>。西安交通大学王栋等研究了集成计算材料工程在钛合金微观结构设计中的应用,表明了集成 CALPHAD 相图计算和相场模拟以及实验测量的集成计算材料工程方法是先进钛合金设计与开发的有效途径和思路<sup>[14]</sup>。上海交通大学顾剑锋等探索了集成计算材料工程在热处理行业应用<sup>[15]</sup>。

### 2.2 材料基因工程

作为材料研究的新方法和新理念,材料基因工程是材料科学领域的一次革命与飞跃。材料基因工程是将传统的产品研发过程反转过来,从应用需求出发,倒推出符合相应功能材料的成分和结构,将显著缩短学术研究和工业生产之间的间隙,引发新材料领域科技创新模式的变革<sup>[16]</sup>。材料基因工程主要由高通量计算、高通量实验和材料数据库三大要素组成,融合材料学、数学、信息学、物理、力学等学科,采用数值模拟、实验表征、数据库及数据挖掘、人工智能等技术与方法研究材料微观结构、综合性能及服役行为等,如图 1 所示;其中高通量计算是实现“材料按需设计”的基础,可以有效缩小高通量实验的范围,为高通量实验提供科学依据;高通量实验不仅可以为高通量计算提供大量的实验数据和验证,还可以丰富材料数据库;材料数据库可以为高通

量计算提供基础数据,为高通量实验提供依据,同时,高通量计算和高通量实验所获得的材料数据亦可以加快材料数据库的建设<sup>[5, 17]</sup>。

目前,针对材料基因工程的解读和争论十分活跃和激烈,但其所涉及的内容却是世界各国在材料与先进制造业领域中相互竞争的主要项目;中南大学金展鹏院士认为要科学分析各学派对材料基因工程发展轨迹的见解及争论,结合我国国情,确立符合我国材料研发的根本路线,才能有望在材料与先进制造业的国际竞争中取胜<sup>[2]</sup>。

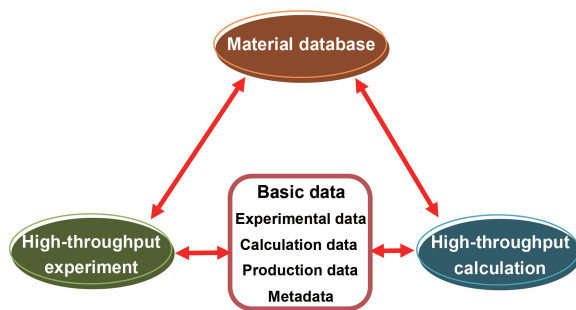


图 1 材料基因组技术三要素间的协同工作

Fig. 1 Workflow showing collaboration of the three elements in MGI technology

#### 2.2.1 高通量计算

高通量计算主要是通过相图热力学计算、第一性原理计算、相场模拟等方法,运用已有材料数据,实现成分/组织/性能等的高效筛选,解决新材料“组织结构-性能-工艺”之间的关联和工艺优化的问题,从而加速新材料的研发进程,并显著降低材料研发成本<sup>[7, 18, 19]</sup>。

(1) 基于 CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams) 的合金成分设计

相图是研究材料成分、工艺、结构与性能之间关系的重要基础<sup>[20, 21]</sup>。CALPHAD 方法的实质是根据目标体系中各相的晶体结构、磁性有序和化学有序转变等信息,建立起各相的热力学模型,并由这些模型构筑各相的吉布斯自由能表达式,最后通过平衡条件计算相图。CALPHAD 往往与材料实验研究相结合,通过实验获得不同物相影响材料力学、热学、电化学等性能的基本规律,然后利用 CALPHAD 计算不同体系下的相图,建立成分-物相-性能之间的关联规律,从而实现成分优化与性能提升<sup>[22-24]</sup>,如图 2 所示。

(2) 多尺度计算模拟应用于新材料研发

材料的多尺度计算模拟是将从原子尺度到微观尺度到介观尺度到宏观尺度的模型和方法集成起来,主要包含的方法有第一性原理计算、分子动力学和蒙特卡洛等

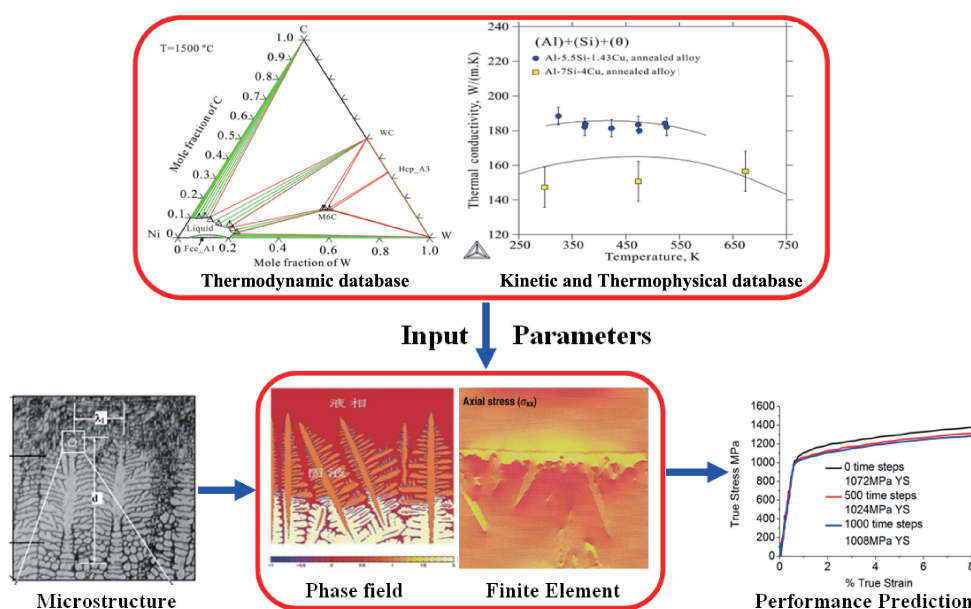


图2 基于 CALPHAD 的微结构模拟与性能预测

Fig. 2 Microstructure simulation and performance prediction based on CALPHAD

原子尺度模拟方法、相图计算方法、相场模拟、元胞自动机、有限元等<sup>[25-27]</sup>。图3总结了多尺度计算模拟的方法和特点。第一性原理计算的基本思想是将多个原子组成的体系看成由原子核和电子组成的系统，并根据量子力学原理对问题尽可能地不依靠经验和实验的处理，其本质是求解多体薛定谔方程。近年来国内外研究者采用第一性原理计算对硬质合金进行了大量的探索，研究

内容涉及热力学性质，界面的稳定性、结合强度、杂质偏聚、润湿性，强度、硬度，溶解度，晶界效应，WC晶粒形貌，应力应变，缺陷等方面。分子动力学是基于牛顿第二定律的确定性的模拟方法，即对一个包含  $N$  个粒子(原子或分子)的体系，给定粒子之间相互作用势、初始条件和边界条件，通过对牛顿运动方程做数值积分，从而得到粒子运动轨迹的方法<sup>[28]</sup>。中南大学杜勇团队基

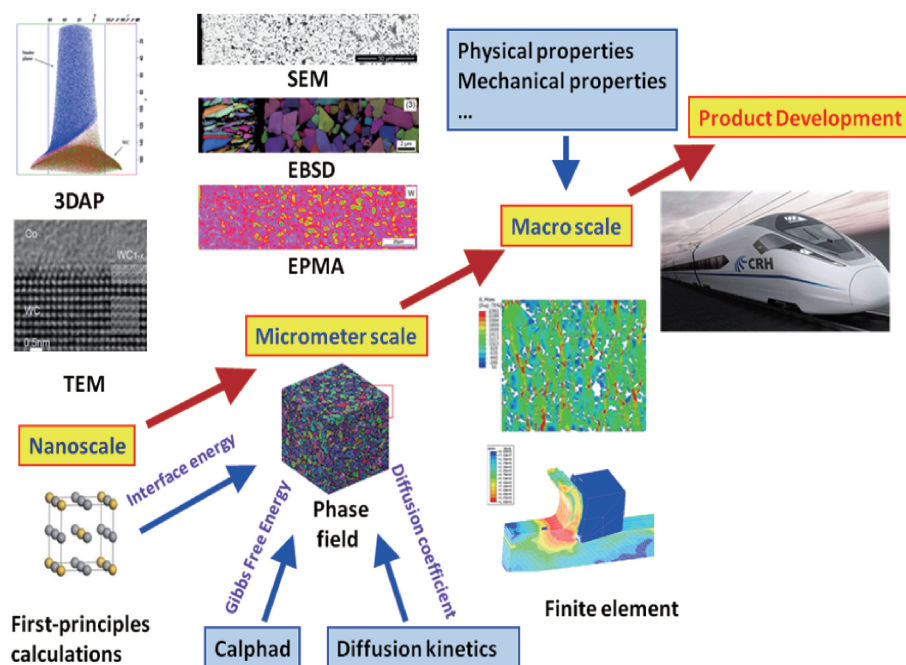


图3 多尺度计算模拟的方法和特点

Fig. 3 Simulation methods and characteristics at multiple-length scales

于 MEAM(modified embedded atom method)多体势,通过分子动力学模拟获得掺入不同含量的 Cu 和 Al 对  $\beta''$ - $\text{Mg}_5\text{Si}_6$  亚稳相力学性能的影响及其微观形变机制、U1- $\text{Al}_2\text{MgSi}_2$  和 U2- $\text{Al}_4\text{Mg}_4\text{Si}_4$  亚稳相演化到  $\beta$ - $\text{Mg}_2\text{Si}$  稳定相的可能机制和 U1、U2 析出对 Al 合金力学性能的影响规律等<sup>[29, 30]</sup>。

### 2.2.2 高通量实验

高通量实验技术具有快速制备、快速表征各类材料的能力。就高通量计算而言,高通量实验技术为各种计算模拟工作提供计算目标。就材料制备工艺仿真与服役行为模拟而言,需要大量的材料本构关系与热物性参数。对于不断涌现的新材料和新工艺,需要及时提供大量的热物性参数与本构模型用于材料和工艺的计算机模拟<sup>[5, 31-34]</sup>。

典型的高通量实验方法有扩散多元节。早在 20 世

纪 80 年代,中南大学金展鹏院士首创了扩散三元节用于有效测定三元相图的等温截面,在国际上引起了广泛关注<sup>[35]</sup>。研究表明:扩散多元节方法可以用来快速测定相图和扩散动力学数据,并利用扩散偶和扩散多元节中形成的固溶体和化合物相的成分梯度来进行微区材料性能测试,从而快速获得成分-相-性能关系<sup>[36]</sup>。为提高效率,Zhao 等<sup>[36-38]</sup>人设计了集多个二元扩散偶和扩散三元节于一体的扩散多元节,以便从一个试样上测定多个二元、三元相图,同样也能从该试样中获得大量的性能测试所需的固溶体和中间相的成分梯度。Ti-Cr-TiAl<sub>3</sub>-TiSi<sub>2</sub> 扩散多元节就是一个很好的例子,如图 4 所示。将图 4b 与图 4c 进行对比,结果显示从扩散多元节上测定的相图很可靠,显示出扩散多元节方法的高效性和高可靠性,这一方法将为建立多组元热力学数据库提供所需的三元相图。

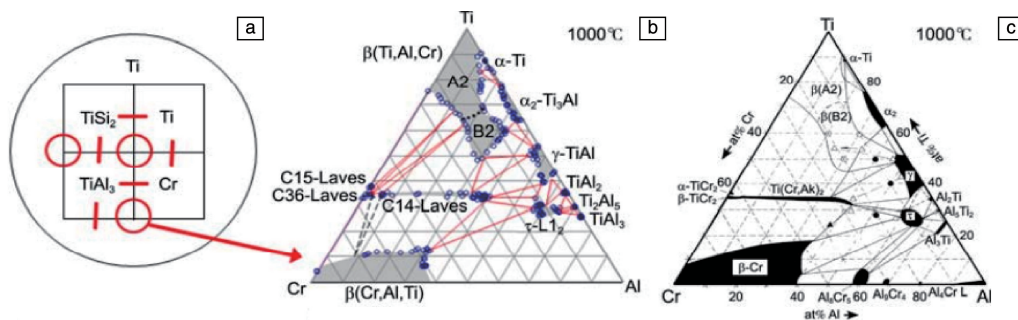


图 4 扩散多元节方法在研究钛基合金相图中的应用:(a) Ti-Cr-TiAl<sub>3</sub>-TiSi<sub>2</sub> 扩散多元节,(b) 扩散多元节三元结处获得的 Ti-Al-Cr 体系 1000 °C 等温截面,(c) 从 100 多个平衡合金中获得的 Ti-Al-Cr 体系 1000 °C 的等温截面<sup>[36]</sup>

Fig. 4 Application of diffusion multivariate method in studying titanium alloy phase diagram: (a) Ti-Cr-TiAl<sub>3</sub>-TiSi<sub>2</sub> diffusion multivariate, (b) isothermal section of Ti-Al-Cr system at 1000 °C according to diverse multivariate knots, (c) isothermal section of Ti-Al-Cr system at 1000 °C obtained from 100 balanced alloys<sup>[36]</sup>

### 2.2.3 材料数据库

长期以来,材料数据研究处于单打独斗和小规模的“数据制造-简单处理”模式,大都采用图表和统计方法等传统的人工数据处理方法,无法严谨预测和深度挖掘材料本质科学规律,同时也使得相同工作盲目重复进行,极大地浪费了有限的科研资源<sup>[39, 40]</sup>。因此,为了适应新材料研发的需求,建立科学系统的材料数据库是十分必要的。

材料数据库是有机整合各种材料相关信息的有效手段,可以实现跨尺度、跨领域、跨学科材料信息共享与挖掘,与计算材料设计相结合,可以加速先进材料的开发和推广,降低材料研发成本。材料数据库可分为材料基础性能数据库和材料信息数据库:材料基础性能数据库的数据主要包括材料的机械性能、晶体结构、热力学动力学数据和物理性能,为材料设计提供基础数据;材

料信息数据库则利用先进的信息技术,从文献、互联网等各个渠道中提取和管理材料数据,包括材料的生产工艺数据、性能数据和服役性能等<sup>[10, 41, 42]</sup>。

中南大学杜勇团队认为材料数据库可以分为大众化数据库、优评数据库及科学数据库 3 类。大众化数据库主要是收集和整理现有文献中所涉及的材料数据;优评数据库需要对已有材料数据进行优化、评估;科学数据库主要包括热力学、动力学数据库等以及具有计算预测功能的基础物性数据库。

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,但是这些数据彼此关联度不大,较为封闭,缺乏规范和标准,不利于数据的管理、分析和共享。如何在海量的数据中提取有价值的内容用于指导材料发现与设计,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。图 5 为材料基因工程



数据库构建到应用流程。机器学习(machine learning)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,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,是加速新材料研发的一个新模式<sup>[43]</sup>。

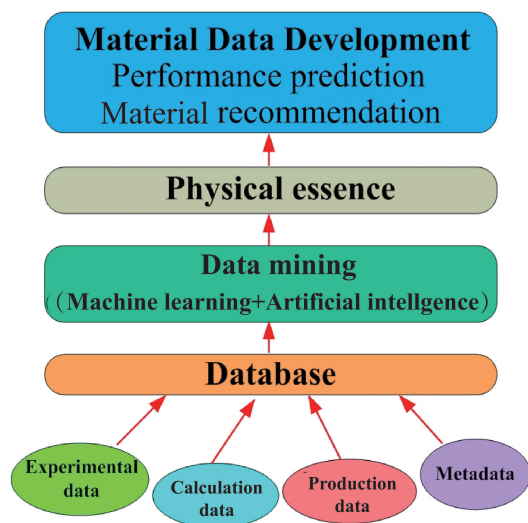


图5 材料基因工程数据库

Fig. 5 Material genetic engineering database

### 2.3 集成计算材料工程与材料基因工程之间的关系

ICME通过材料模拟和开发设计之间的动态链接,对制造工艺系统的每一部分进行优化,以提高产品零部件性能与质量稳定性、缩短开发周期、降低成本<sup>[4]</sup>。作为新兴学科的ICME,给快速开发、效益论证和实施先进的工程系统带来突破性的机会,为研发性能优异的工业制品提供解决方案,有望成为解决技术复杂、耗资巨大、测试与论证困难的工程问题的决定性因素<sup>[13]</sup>。材料基因工程力图打破材料科学与材料工程长期脱节的现状,改变材料行业数据信息相互封闭的传统,这些被视为造成新材料从发现到应用耗时冗长的重要原因<sup>[44]</sup>。

集成计算材料工程与材料基因工程均以建立材料成分/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。先进的实验方法及表征手段始终是最重要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<sup>[2, 45]</sup>。

集成计算材料工程是材料基因工程的基本组成要素。MGI将ICME的理念扩展到了整个材料科学、技术与工程链条,贯穿于从新材料发现到应用的全部过程。

### 3 集成计算材料工程和材料基因工程的标志性应用成果

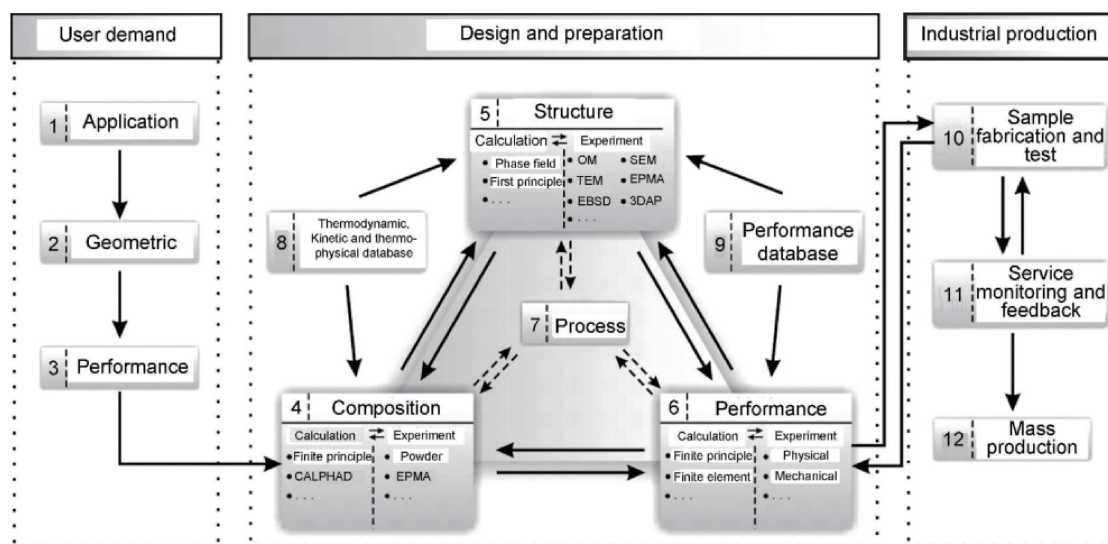
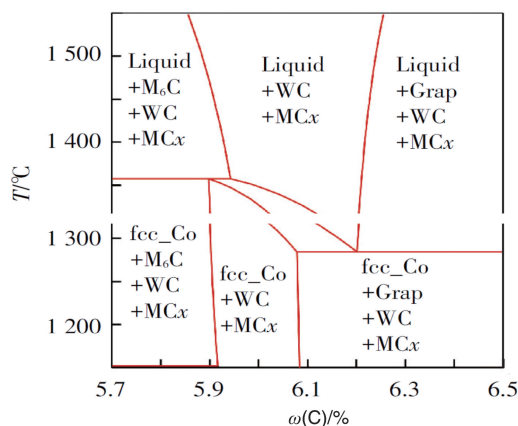
本文作者将通过以下4个应用实例来展示集成计算材料工程和材料基因工程在材料研发中的强大功能,为材料设计和开发提供新思路。

#### 3.1 梯度硬质合金

为了提高硬质合金刀具的切削性能及使用寿命,常常在硬质合金表面涂覆硬度更高、耐磨性更好的涂层,如TiC、Ti(C, N)和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等<sup>[46]</sup>。梯度硬质合金体系的梯度烧结过程是复杂的冶金过程,众多工艺条件等都会影响梯度层的形成和使用性能。如何高效快捷地设计梯度层,建立合金成分、微观结构和性能之间的关系,对开发设计新型梯度硬质合金有着重要的指导意义<sup>[47]</sup>。中南大学杜勇团队同株洲钻石切削刀具有限公司王社权团队基于计算材料工程的思想,提出一种结合了热力学计算、动力学模拟及经验公式的方法,建立成分-微观组织-性能间的关系,研究框架如图6所示,初步实现了梯度硬质合金研发的集成计算材料工程<sup>[13]</sup>。

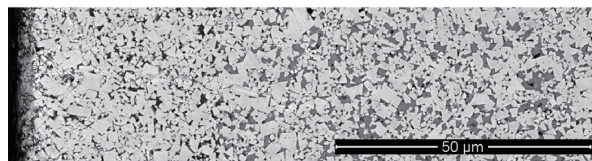
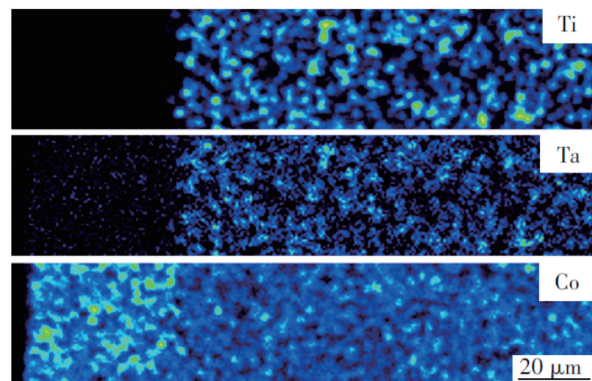
首先采用热力学软件Thermo-Calc调用硬质合金多组元热力学数据库CSUTDCCI<sup>[4]</sup>计算相关成分下烧结区域的相图。图7为计算的WC-8Co-3Ti-2Ta-0.1N合金在烧结区域附近的相图。从图中可以看到,要避免石墨相和缺碳相的出现,应使合金含碳量处于合理的相区。然后利用动力学模拟软件DICTRA,基于相图热力学数据库CSUTDCCI<sup>[48]</sup>和扩散动力学数据库CSUDDCCI<sup>[49]</sup>,根据合金制备时的参数如合金成分、烧结温度、烧结时间及烧结气氛等,可预测梯度硬质合金中梯度层的厚度及成分分布、相分布。根据模拟结果,设计所需的工艺参数以制备出具有期望显微组织的梯度硬质合金。因此,通过热力学计算及动力学模拟,可以确定合金的成分及制备工艺参数。通过热力学、动力学计算,设计该成分合金的碳含量(质量分数)为6.0%,梯度烧结温度为1450℃,真空烧结2h。通过计算模拟确定了合金成分和烧结工艺,然后经配料、湿磨、干燥、掺胶和压制、预烧结和烧结等工序制备实验级梯度硬质合金。最后对合金进行显微组织、相和成分分布及性能等的研究。通过



图 6 梯度硬质合金研发过程中的集成计算材料工程研究框架<sup>[13]</sup>Fig. 6 Schematic overview of ICME for R&D of gradient carbide<sup>[13]</sup>图 7 WC-8Co-3Ti-2Ta-0.1N 合金在烧结区域附近的相图<sup>[47]</sup>Fig. 7 Phase diagram of WC-8Co-3Ti-2Ta-0.1N alloy near the sintering area<sup>[47]</sup>

计算模拟可对梯度硬质合金进行高效设计, 大大减少人力和物力成本, 缩短产品的开发周期。

制备得到样品后, 对样品进行了物理性能测试。该样品的钴磁含量、矫顽磁力和密度分别为 7.36%、12.8 kA/m 和 13.55 g/cm<sup>3</sup>。进而采用扫描电镜观察了合金的显微结构, 如图 8 所示。其中白色较亮的区域为 WC 相, 灰色的为立方相, 黑色的为 Co 粘结相。和计算结果一致, 样品中没有出现石墨相和缺碳相。在样品表面附近可以观察到明显的立方相梯度层。EPMA 测定了合金中梯度层的 Ti、Co、Ta 元素分布, 如图 9 所示。比较计算和实验测定的各组元成分随距离的变化曲线(如图 10), 表明计算结果与实验值吻合较好, 计算可以准确获得各组元的分布情况。

图 8 WC-8Co-3Ti-2Ta-0.1N 合金横截面的 SEM 照片<sup>[47]</sup>Fig. 8 Cross section SEM image of WC-8Co-3Ti-2Ta-0.1N alloy<sup>[47]</sup>图 9 WC-8Co-3Ti-2Ta-0.1N 合金梯度层的元素分布<sup>[47]</sup>Fig. 9 Element distribution of the gradient layer of WC-8Co-3Ti-2Ta-0.1N alloy<sup>[47]</sup>

梯度硬质合金表面梯度层仅含有 WC 和 Co 两相, 该韧性区的硬度分布对于梯度合金阻碍裂纹扩展的能力至关重要。目前, 有很多半经验公式可以预测 WC-Co 两相均质硬质合金的硬度。然而由于梯度层中各相含量从表至里连续变化, 硬度也相应发生变化, 仅用传统的经验公式难以预测梯度硬质合金梯度层的硬度。杜勇团队和王社权团队提出一种基于热力学、动力学计算结合

经验公式的方法，可以有效地预测梯度硬质合金的硬度。

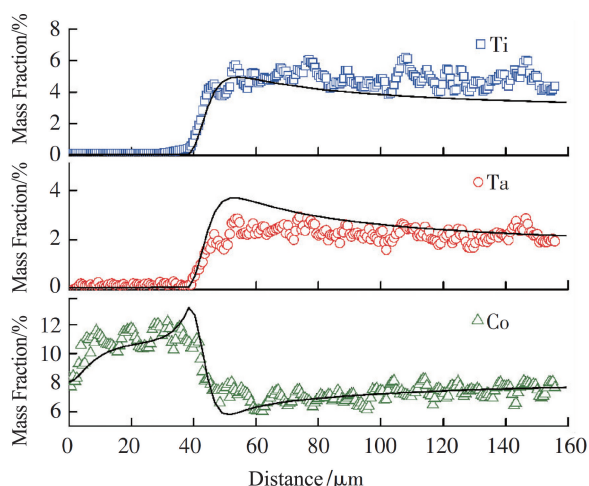


图 10 计算和实验测定的 WC-8Co-3Ti-2Ta-0.1N 合金中各元素的成分距离曲线<sup>[47]</sup>

Fig. 10 Composition-distance curves for each element of WC-8Co-3Ti-2Ta-0.1N alloy from calculation and experimental results<sup>[47]</sup>

被广泛接受的 WC-Co 均质硬质合金硬度的经验公式为下式(1)：

$$H_{CC} = H_{WC} V_{WC} C + H_{Co} (1 - V_{WC} C) \quad (1)$$

$$H_{WC} = 13.5 + \frac{7.2}{\sqrt{d_{WC}}} \quad (2)$$

$$H_{Co} = 2.98 + \frac{3.9}{\sqrt{\lambda}} \quad (3)$$

其中  $H_{CC}$ 、 $H_{WC}$  和  $H_{Co}$  分别为硬质合金、WC 和 Co 的硬度， $C$  为 WC 的邻接度， $V_{WC}$  为 WC 相的体积分数。WC 和 Co 的硬度可用 Hall-Petch 关系表示， $d$  为 WC 的晶粒度， $\lambda$  为 Co 相的平均自由程。而  $d$  与  $\lambda$  间存在如式(4)关系：

$$\lambda = d \frac{V_{Co}}{(1 - V_{Co})(1 - C)} \quad (4)$$

根据 Luyckx 和 Love<sup>[51]</sup> 的分析，WC 的邻接度只与 Co 相体积分数有关，其函数可表示为式(5)：

$$C \cong 1 - \frac{V_{Co}}{(1 - V_{Co})(5.975V_{Co}^2 - 0.69V_{Co} + 0.214)} \quad (5)$$

由公式(1)~(5)可知，WC-Co 均质硬质合金的硬度可以通过  $d$  及  $V_{Co}$  计算得到。通过实验可以测得 WC 的平均晶粒尺寸为  $1.31 \mu\text{m}$ ，因此，只要得到  $V_{Co}$  随距离的变化，即可预测梯度硬质合金的硬度分布。基于热力学、动力学的模拟，可以获得 WC 和液相 Co 在烧结温度下不同位置处的摩尔分数，如图 11 所示。然而，液相烧结结束

后，随着温度降低，液相不断凝固，并伴随着元素析出，最终得到的固态 Co 的摩尔分数有所降低。通过热力学计算可以得到其关系：

$$u_{Co}^S = -1.9335 \times 10^{-4} + 0.797 \times u_{Co}^L \quad (6)$$

其中  $u_{Co}^S$  和  $u_{Co}^L$  分别为液相和固相时粘结相的摩尔分数。根据 WC 和 Co 的摩尔体积，可以计算得到 Co 的体积分数。

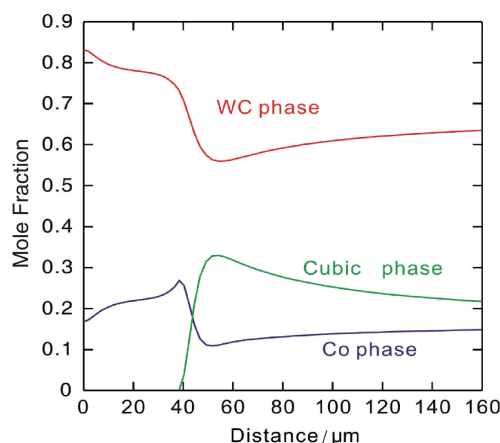


图 11 计算的 WC-8Co-3Ti-2Ta-0.1N 合金梯度层中各相摩尔分数的分布<sup>[47]</sup>

Fig. 11 Distribution of mole fraction for each phase of the gradient layer of WC-8Co-3Ti-2Ta-0.1N alloy<sup>[47]</sup>

综上所述，可以计算梯度硬质合金两相区的硬度分布。通过假设立方相和 WC 之间存在相似的力学行为，可以把 WC 和立方相作相同的处理，并通过对上述方法进行相应修改，可以计算三相区的硬度分布。计算得到的结果与实验比较如图 12 所示，可以看出，上述方法可以准确地预测梯度硬质合金的硬度分布。合金梯度层的硬度分布和 Co 的分布呈相反的趋势，当合金中出现立方相时，硬度迅速提高并逐渐变为稳定值。

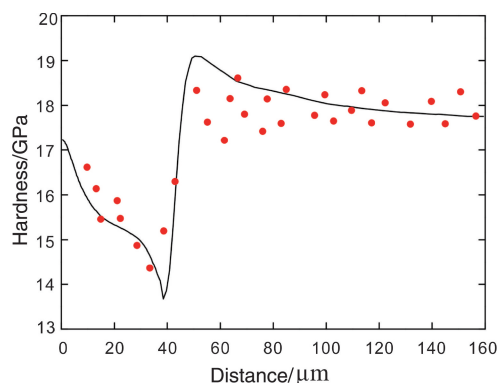


图 12 实验和计算的梯度硬质合金显微硬度随距离变化曲线<sup>[47]</sup>

Fig. 12 Microhardness of the gradient layer of WC-8Co-3Ti-2Ta-0.1N alloy along with distance from calculation and experimental result<sup>[47]</sup>

采用集成计算材料工程,中南大学杜勇团队与株洲钻石切削刀具股份有限公司王社权研发团队通过多年共同努力,成功开发出了钢用车削新牌号 YB6315,其主要广泛用于对刀片抗冲击性能要求较高的断续切削,性能较上一代产品提升 20%以上。

### 3.2 CVD 耐磨涂层

中温化学气相沉积 (moderate temperature chemical vapor deposition, MTCVD) 技术制备的 Ti(C, N) 涂层由于具有较高的硬度和良好的耐磨性,在切削加工过程中主要发挥着降低刀具磨损和抗塑性变形的作用,广泛应用于硬质合金刀具提升产品的使用寿命<sup>[52]</sup>。目前,化学气相沉积涂层的开发主要是采用实验方法。由于化学气相沉积温度高,涉及多种易燃易爆、易腐蚀、有毒等气体,沉积时间长,因此涂层实验费时费力、成本高昂,制约了化学涂层的开发进程。

热力学计算已经成功用于硬质合金基体的开发,主要体现在合金成分的设计和烧结工艺的优化方面。热力学计算在化学涂层方面的应用也有少量的文献报道,包

括  $\text{TiC}_x\text{N}_y$ <sup>[53-55]</sup>、 $\text{TiAlN}$ <sup>[55]</sup>、 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ <sup>[56]</sup> 和  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$  复合涂层<sup>[57]</sup>等,而 MTCVD-Ti(C, N) 涂层的热力学计算文献报道目前却是空白。计算流体动力学 (computational fluid dynamics, 简称 CFD) 是建立在经典流体动力学与数值计算方法基础之上的一门新型独立学科,兼有理论性与实践性的双重特点,为现代科学中许多复杂流动与传热问题提供了有效的计算方法。CFD 在化学气相沉积过程模拟方面已有相关的文献报道,如 Li 等<sup>[58]</sup>采用 CFD 方法模拟了反应室内温度分布、基体附近气体流速等对 SiC 质量的影响, Ni 等<sup>[59]</sup>模拟了反应室内硅的外延生长。然而,CFD 在 MTCVD-Ti(C, N) 涂层方面的模拟研究目前尚无相关报道。基于 MTCVD-Ti(C, N) 涂层的应用需求和研究现状,中南大学杜勇团队采用热力学计算、CFD 模拟和关键实验验证相结合的方法(如图 13 所示),揭示了不同沉积工艺条件对 MTCVD-Ti(C, N) 涂层成分、相结构和沉积速率的影响,实验结果与理论预测变化趋势较为吻合,从理论上建立了工艺参数与涂层性能之间的关系。

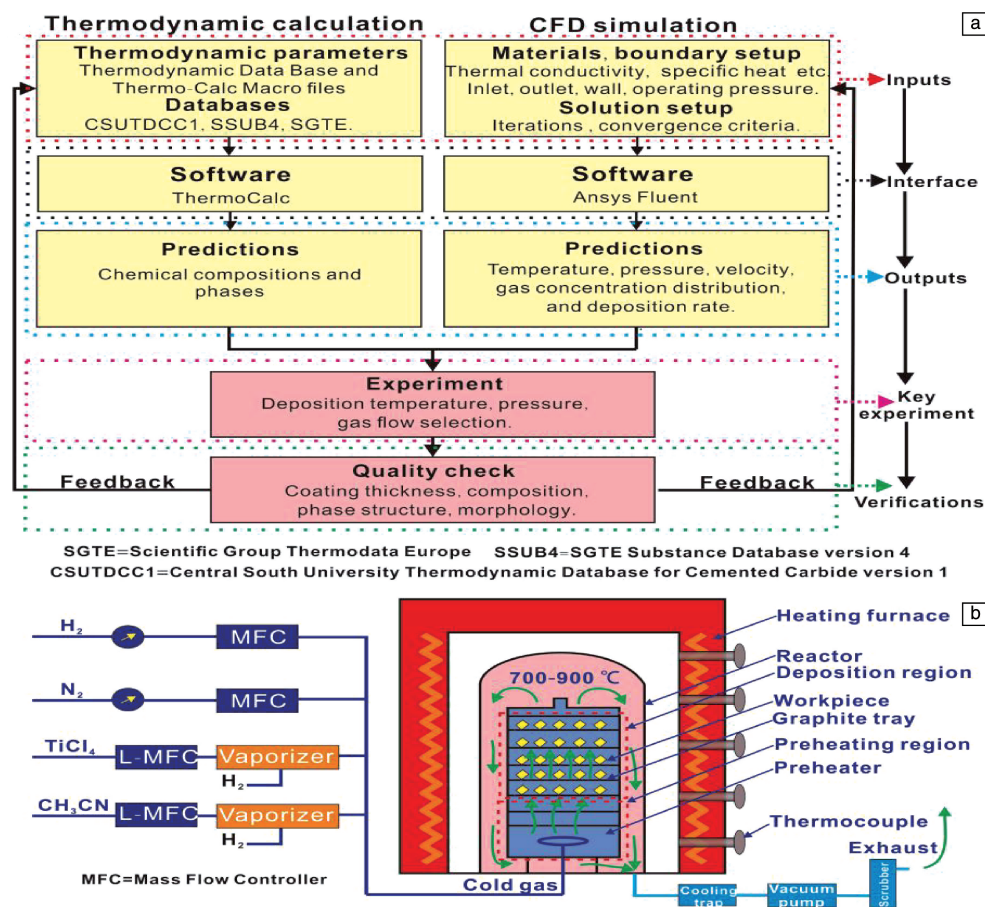


图 13 CVD 涂层集成计算材料工程研究框架(a), MTCVD-Ti(C, N) 制备过程示意图(b)

Fig. 13 The integration of theoretical and experimental methods for CVD-hard coating development (a) and schematic diagram of the MTCVD-Ti(C, N) coating fabricating (b)



图14为热力学计算与实验测定的MTCVD-Ti(C, N)涂层成分随沉积温度的变化, 可知随着沉积温度的升高, 计算和实测的碳、氮含量都呈增加的趋势, 钛含量则随温度的升高而降低。因此, 热力学计算的成分变化趋势与实测的结果吻合较好。计算的C含量略高于实测值, 这是由于计算过程中的碳源全部来源于 $\text{CH}_3\text{CN}$ , 在沉积温度下没有考虑 $\text{CH}_3\text{CN}$ 生成其他的中间产物或发生其他

化学反应。此外, 实测的氮含量高于热力学计算的结果, 其原因是计算过程中的氮源全部来源于 $\text{CH}_3\text{CN}$ , 由于在低于 $900^\circ\text{C}$ 的温度下 $\text{N}_2$ 的裂解较弱, 也没有相关的确切数据证明 $\text{N}_2$ 在不同温度和压力下的裂解程度, 因此计算过程中没有考虑 $\text{N}_2$ 对氮含量的贡献。而实际上, 随着温度的升高,  $\text{N}_2$ 的裂解程度也会提高, 对氮源的贡献也相应增加。

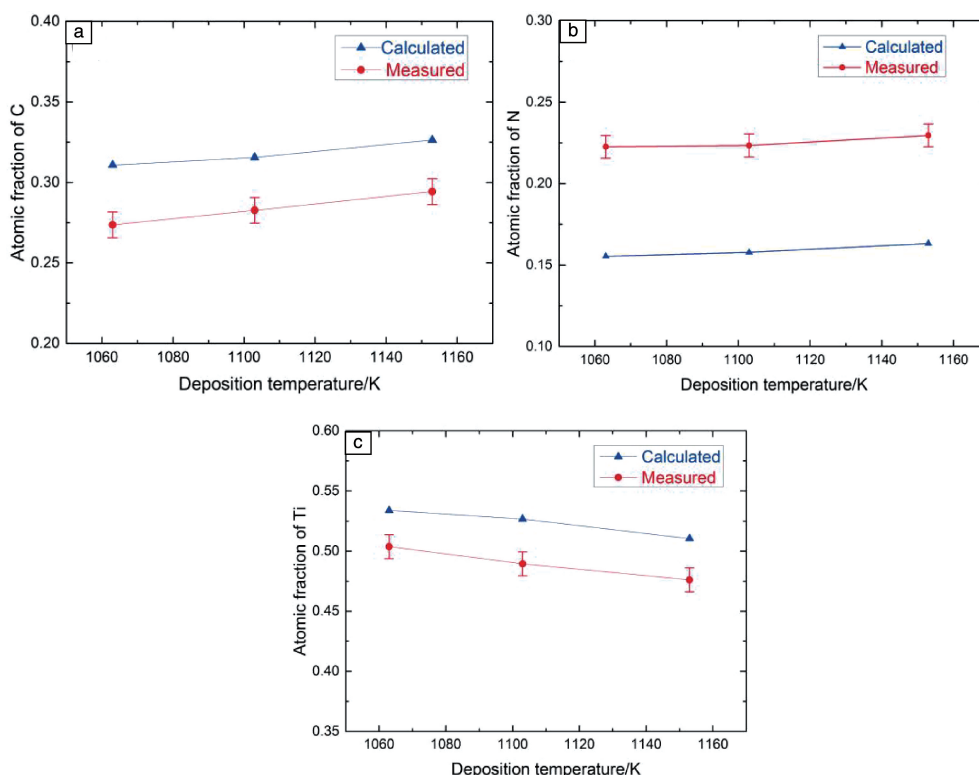


图14 不同温度沉积的MTCVD-Ti(C, N)涂层计算与实测的化学成分: (a)C, (b)N, (c)Ti

Fig. 14 Calculated and measured C, N and Ti content in the MTCVD-Ti(C, N) coatings deposited at different temperature:

(a) C, (b) N, (c) Ti

图15为反应室内1~5层料盘上由里至外的CFD模拟和实测的沉积速率分布, 由图可知, 在同一料盘上模拟和实测的沉积速率都是由里至外呈现降低的趋势。这是由于反应气体是从反应室内的中心气管侧壁气孔传输到料盘的, 料盘上靠近中心气管的工件首先与反应气体接触, 气流充足。此外, 实测的沉积速率约为模拟的65%, 模拟结果高于实测值, 原因是模拟过程中由于计算资源的限制, 进行了相应的简化, 没有在料盘内加入硬质合金刀具, 其次是反应气体在预热室内预热片和中心石墨气管内外壁上的化学反应也没有考虑。

图16为在热力学计算和CFD模拟结果指导下制备的MTCVD-Ti(C, N)涂层表面和断口形貌。CFD模拟结果表明沉积温度升高将导致沉积速率的增大(限于篇幅未

列出)。1063 K温度下制备的涂层表面晶粒相互独立(图16a), 而1153 K温度下制备的MTCVD-Ti(C, N)涂层表面晶粒部分重叠, 如图16c箭头“1, 2, 3”所示, 表明温度升高时涂层晶粒生长竞争更为激烈。1063 K下制备的涂层沉积速率为 $1.19 \mu\text{m/h}$ (图16b), 而1153 K温度下制备的MTCVD-Ti(C, N)涂层沉积速率达到 $1.48 \mu\text{m/h}$ (图16d)。因此, 测试的沉积速率也侧面反映了CFD模拟结果的合理性。

中南大学杜勇团队在国际上首次提出采用热力学计算、CFD模拟和关键实验相结合的方法研究MTCVD-Ti(C, N)耐磨涂层, 对于缩短涂层的研发周期和降低研发成本具有重要的意义, 是集成计算材料工程在耐磨涂层领域的一次成功应用。此外, 这种理论结合实际的方法也可以推广到其他CVD耐磨涂层的开发中。



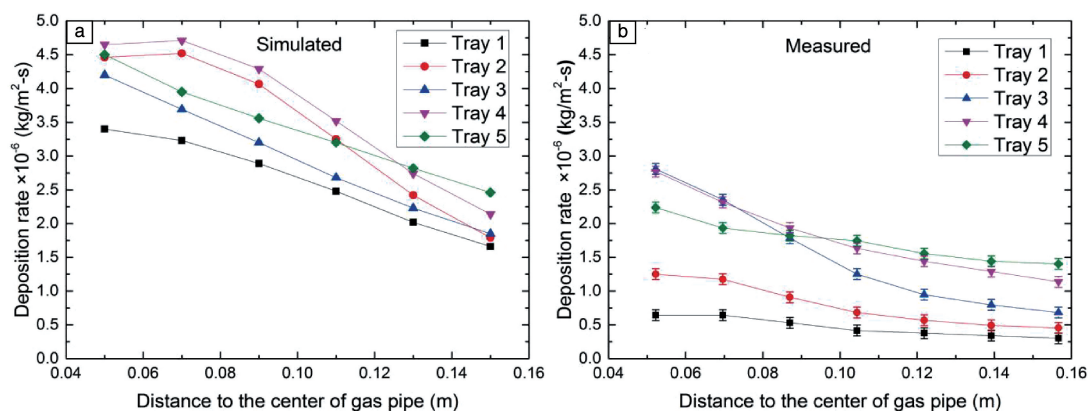


图 15 1153 K 温度下制备的 MTCVD-Ti(C, N) 涂层的模拟 (a) 与实测 (b) 沉积速率

Fig. 15 Simulated (a) and measured (b) deposition rates of MTCVD-Ti(C, N) coating deposited at 1153 K

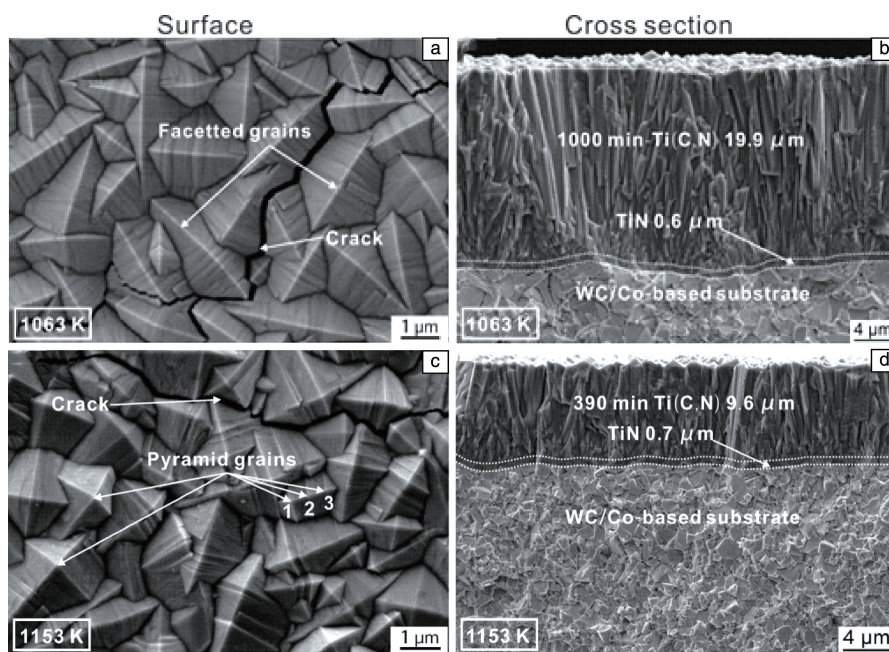


图 16 不同温度下制备的 MTCVD-Ti(C, N) 涂层的表面与断面 SEM 照片: (a, b) 1063 K, (c, d) 1153 K

Fig. 16 SEM images of surfaces and cross sections of MTCVD-Ti(C, N) coatings deposited at 1063 K (a, b) and 1153 K (c, d)

### 3.3 锂离子电池

锂离子电池以其高能量密度、高电压、无记忆效应、低自放电率等优点已广泛应用于便携式电器、电动汽车、航空航天和再生能源存储等领域。在锂离子电池的组成部分中,正极材料起着关键性的作用。目前,广泛使用的正极材料有层状  $\text{LiMO}_2$  ( $M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Al} \dots$ )、橄榄石型  $\text{LiFePO}_4$ 、尖晶石型  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  等。然而,随着人们对可移动能源的需求越来越大,对锂离子电池要求也越来越高。如何提高锂电池的循环寿命、安全性和能量密度是目前国际上研究的热点,各国政府和企业都投入大量的人力物力进行相关的研究工作。

尖晶石型  $\text{Li-Mn-O}$  具有成本低、对环境污染小、安全性能好等优势,同时尖晶石型  $\text{Li-Mn-O}$  体系存在很大的成分固溶度,因此电池材料的结构-性质-性能关系可能发生了连续性的变化。同时,随着其它掺杂组元的添加(如  $\text{Al}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Cu}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Zn}$  等),这种复杂性会急剧增加。因此,针对如此复杂多变的体系,很难通过实验来研究和开发新型的电池材料。德国卡尔斯鲁厄理工学院 Seifert H 教授团队同中南大学杜勇团队合作,通过集成第一性原理计算、CALPHAD 计算和关键实验,提出了一种高通量的计算框架用于高效地构建锂离子电池材料中成分-结构-性质-性能相关性<sup>[60]</sup>,见图 17。

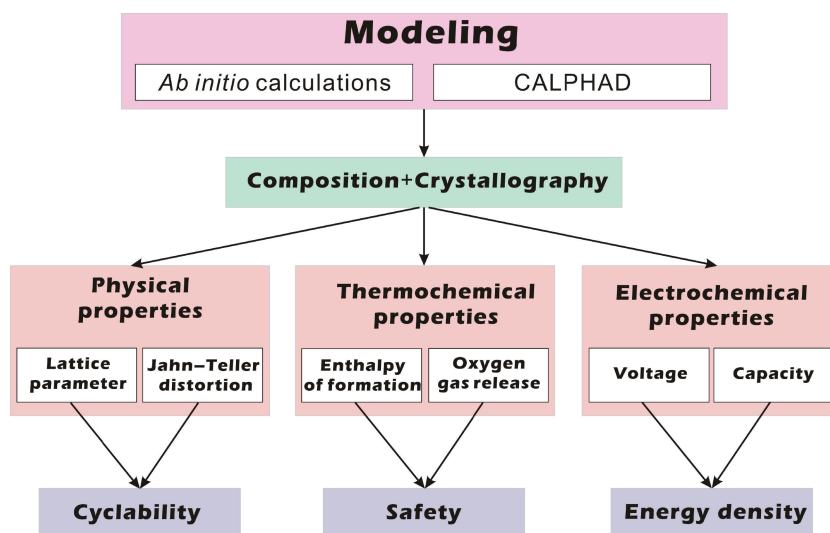


图 17 用于系统评估尖晶石型 Li-Mn-O 锂离子电池材料性能的高通量计算框架的流程

Fig. 17 The flowchart of the high-throughput computational framework to systematically evaluate the performance of the Li-Mn-O spinel compounds in Li-ion batteries

图 18 为计算的 Li-Mn-O 体系在“烧结态”和“电池态”的室温相图。“烧结态”可认为是稳态相图，可用于预测电池材料的本征性质。“电池态”为亚稳相图，可用于预测电池循环过程中的电化学行为。由相图可见，尖晶石型 Li-Mn-O 电池材料在“烧结态”和“电池态”存在着

较大的成分固溶度，且其性质和性能随着成分发生连续的变化。他们基于上述高通量的计算框架，从物理、热化学和电化学性质 3 方面分别预测评估了尖晶石型 Li-Mn-O 锂电池的循环性、安全性和能量密度。

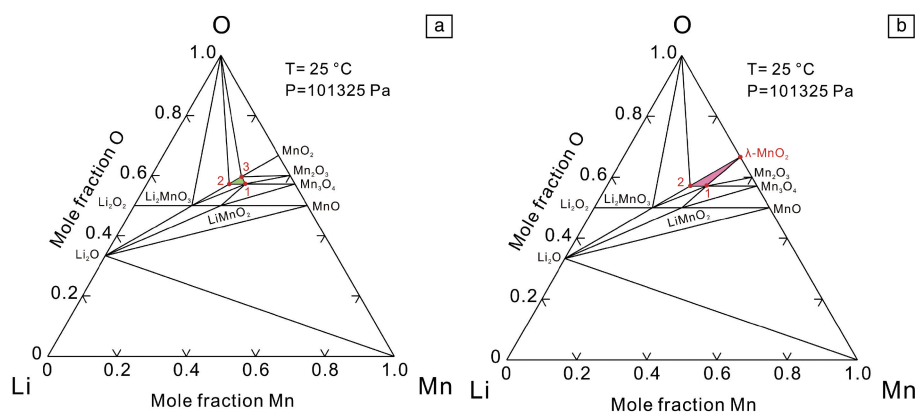


图 18 计算的 Li-Mn-O 体系室温相图：(a) 烧结态（稳态）和(b) 电池态（亚稳态，其中  $\text{MnO}_2$  相被屏蔽），相图中的阴影区域代表了尖晶石的单相区，图中 1, 2, 3 分别为  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  和  $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$  化合物

Fig. 18 Calculated room temperature phase diagrams of the Li-Mn-O system for “sintered state” (stable) (a) and “battery state” (b) (metastable with  $\text{MnO}_2$  suspended). The shaded regions of the phase diagrams represent the spinel single phase, 1, 2 and 3 represent the stoichiometric spinel compounds  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  and  $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ , respectively

#### (1) 物理性质：循环性能

对于尖晶石型 Li-Mn-O 电极材料，其物理性质，如点阵常数和 Jahn-Teller 效应是影响其循环性能的主要因素。点阵常数可以影响尖晶石型 Li-Mn-O 电极材料的电化学稳定性，即更小的点阵常数可提高其在充放电过程

中的结构稳定性。图 19a 为计算的尖晶石型  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ - $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ - $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$  成分区域烧结态的点阵常数。沿着  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ - $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  ( $\text{LiMn}_{7/4}\text{O}_4$ ) 成分存在明显的点阵常数极大值。为了方便观察，以  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  到  $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$  ( $\text{Li}_{x-0.25}\text{Mn}_{2.25}\text{O}_4$ ,  $0.89 \leq x \leq 1.33$ ,  $x$  为 Li 含量) 成分变化时

的点阵常数及其离子占位为例, 见图 19b。可见, 在  $x=1$  ( $\text{LiMn}_{7/4}\text{O}_4$ ) 处, 点阵常数具有极大值, 且离子占位发

生了转折(除  $\text{Mn}^{4+}$  在 16d 外)。第一性原理计算的  $\text{LiMn}_{7/4}\text{O}_4$  化合物的点阵常数很好地吻合了计算预测结果。

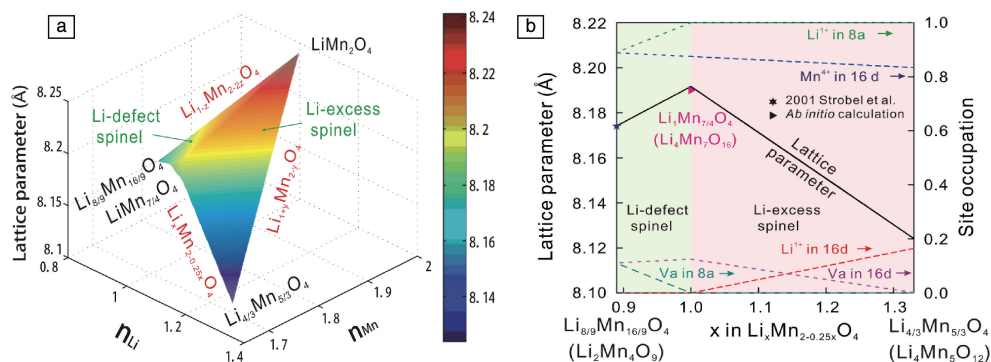


图 19 计算的尖晶石型  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ - $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ - $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$  成分区域烧结态的点阵常数 (a) 和  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-0.25x}\text{O}_4$  ( $0.89 \leq x \leq 1.33$ ) 化合物的点阵常数及其离子占位 (b)

Fig. 19 Calculated lattice parameters for spinel based on the “sintered state” within the  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ - $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ - $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$  triangle (a) and calculated lattice parameters and site occupations for  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-0.25x}\text{O}_4$  ( $0.89 \leq x \leq 1.33$ ) spinel compound (b)

Jahn-Teller 效应是导致尖晶石型 Li-Mn-O 电池容量衰减非常重要的原因之一。当 Mn 离子的平均化合价态小于 +3.5 时, 使尖晶石结构由立方相向四方相结构转变, 晶格参数  $c/a$  值将增加<sup>[61]</sup>。因此, 添加额外的 Li 可以减少  $\text{Mn}^{3+}$  离子的含量, 阻碍 Jahn-Teller 效应的发生并提高循环性能<sup>[62]</sup>。然而, 这并不能直接解释高倍率充放电可以导致更快的容量衰减的原因。在高倍率下循环, 非平衡态可以导致局部的 Jahn-Teller 效应。因此, 需要对电池材料在发生明显容量衰减前非平衡态的容忍度进行研究。

图 20 为计算的  $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) 和  $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) 在室温下的电压-成分曲线和文献中实验数据<sup>[63, 64]</sup> 的比较。

$\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) 在室温下的电压-成分曲线和文献中实验数据<sup>[63, 64]</sup> 的比较。 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  电池材料可以提供脱锂和嵌锂两种可能, 见图 20a。对于  $0 \leq x \leq 1$  时, 8a 位置的 Li 离子在大约 4 V 电压下脱嵌过程中一直处于尖晶石的单相区域。当  $x=1$  时, 电压陡降至 2.95 V 并在  $1 \leq x \leq 2$  成分区间内保持这个电压。从结构的角度来看, 这个过程是由于 Jahn-Teller 效应导致了尖晶石立方相  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  向四方相  $t\text{-LiMnO}_2$  转变。即使截止电压控制在 3.0 ~ 4.5 V 内, 部分电池材料的颗粒仍然会发生 Jahn-Teller 效应(虚线)并恶化循环性能, 而这个非平衡过程的程度主要取决于循环的倍率。

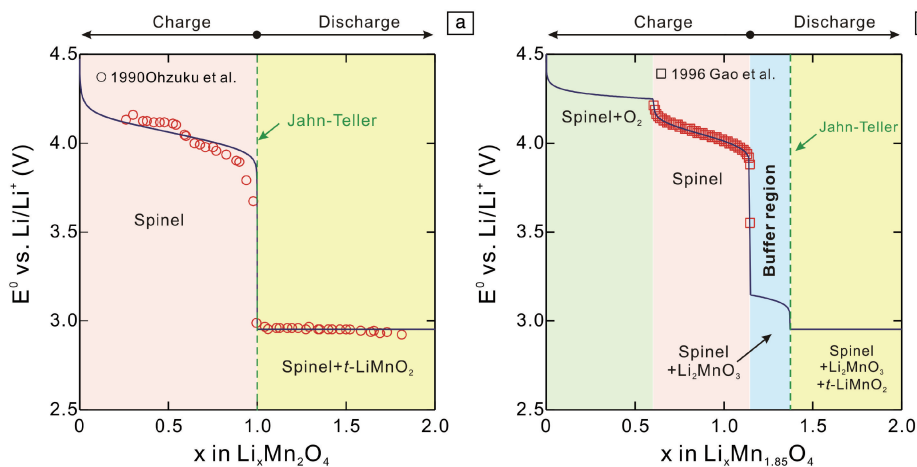


图 20 计算的  $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) (a) 和  $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) (b) 在室温下的电压-成分曲线和文献中实验数据<sup>[63, 64]</sup> 的比较

Fig. 20 Calculated phase transition and cell voltage curves of  $\text{Li} / \text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) (a) and  $\text{Li} / \text{Li}_x\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) (b) at room temperature compared to the literature data<sup>[63, 64]</sup>



当有额外的 Li 离子嵌入到 16d 位置时,  $\text{Li}_{1.15}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$  电池材料在充放电过程中表现出更加复杂的电化学行为, 见图 20b。在  $0.60 \leq x \leq 1.15$  时,  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$  存在一个尖晶石单相约为 4 V 的电压平台。进一步放电至  $1.15 \leq x \leq 1.375$  时, 成分进入了尖晶石和  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  的两相区, 形成了一个 3.1 V 的电压平台。在电池循环中形成  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  可以提高锂离子电池的循环性能<sup>[65]</sup>。当  $1.375 \leq x \leq 2$  时, 三相区(尖晶石、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  和  $t\text{-LiMnO}_2$ ) 形成了一个 2.95 V 的电压平台。在该区域中, 形成的  $t\text{-LiMnO}_2$  相可导致容量的衰减, 应避免进入至该三相区域。考虑到电循环中的非平衡过程, 尖晶石和  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  的两相区可以作为一个缓冲区域来阻碍  $t\text{-LiMnO}_2$  相的形成。此外, 当  $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.85}\text{O}_4$  过充至  $0 \leq x \leq 0.60$  时, 尖晶石材料会在热力学上变得不稳定并释放出  $\text{O}_2$ 。

## (2) 热化学性质: 安全性

化合物的形成焓直接反映了电池材料的热力学稳定性, 因此可用于评估电池材料的安全性。图 21 为计算的尖晶石  $\lambda\text{-Mn}_2\text{O}_4\text{-LiMn}_2\text{O}_4\text{-Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  成分范围内电池态的形成焓。可见, 随着 Li 从  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  的脱出,  $\text{Li}_{1-w}\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $0 \leq w \leq 1$ ) 化合物的形成焓逐渐增加, 从而降低了脱 Li 化合物的稳定性。随着 Li 含量的增加,  $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  ( $0 \leq y \leq 0.33$ ) 的形成焓仅有稍微的增加, 即热稳定性略微降低。

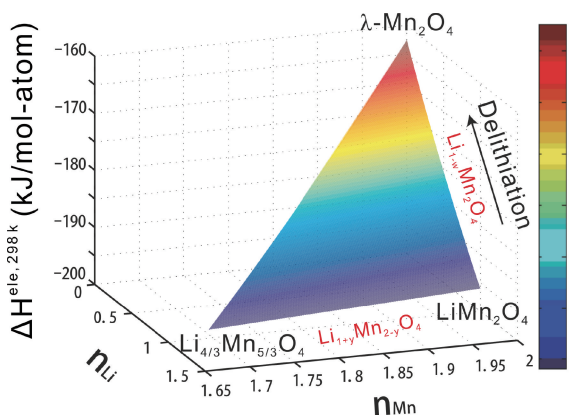


图 21 计算的尖晶石  $\lambda\text{-Mn}_2\text{O}_4\text{-LiMn}_2\text{O}_4\text{-Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  成分范围内电池态的形成焓

Fig. 21 Calculated enthalpies of formation per mole atom for spinel based on the “battery state” within the  $\lambda\text{-Mn}_2\text{O}_4\text{-LiMn}_2\text{O}_4\text{-Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  triangle

在图 20b 中, 当电压过充超过了电池材料的稳定区域后, 尖晶石会热力学不稳定释放出  $\text{O}_2$ , 这会导致电池的热失效和电解液的燃烧。图 22 为计算的尖晶石  $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  ( $0 \leq y \leq 0.33$ ) 在脱 Li 过程中  $\text{O}_2$  的释放量。同时, 由图 18b 的相图可知, 除了  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  外的尖晶石  $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  ( $0 < y \leq 0.33$ ) 都会在过充时释放出  $\text{O}_2$ 。随着额外

Li 含量的增加, 更多的  $\text{O}_2$  会从尖晶石电池材料中释放出来, 导致电池的安全性变差。

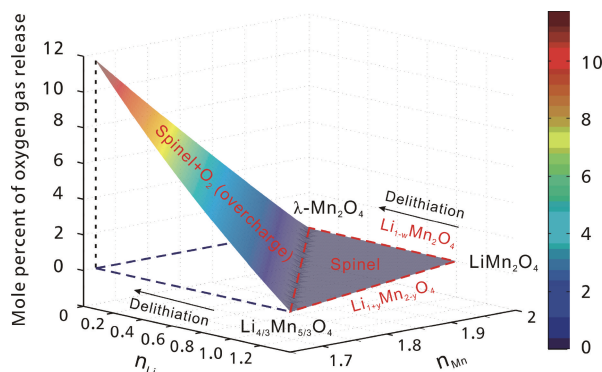


图 22 计算的尖晶石  $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  ( $0 \leq y \leq 0.33$ ) 在脱 Li 过程中  $\text{O}_2$  的释放量

Fig. 22 Calculated mole fraction of the oxygen gas release during the delithiation from the sintered  $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  ( $0 \leq y \leq 0.33$ ) spinel

## (3) 电化学性质: 能量密度

图 23 为计算的尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4\text{-Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}\text{-Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$  成分区域内在电池态的能量密度。由图 23 可见, 从  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}\text{-Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$  到  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 电池材料的能量密度逐渐增加。

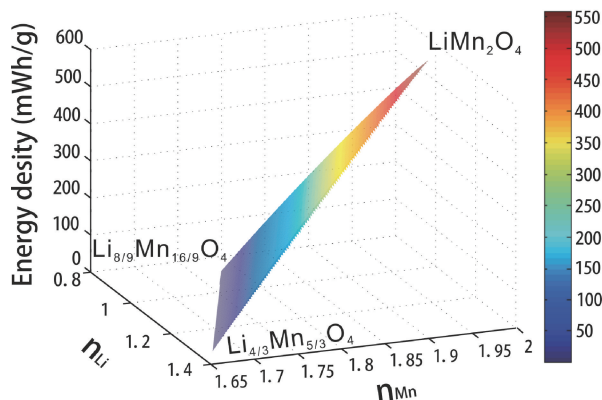


图 23 计算的尖晶石  $\text{LiMn}_2\text{O}_4\text{-Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}\text{-Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$  成分区域内在电池态的能量密度

Fig. 23 Calculated energy density of spinel based on the “sintered state” within the  $\text{LiMn}_2\text{O}_4\text{-Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}\text{-Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$  triangle

基于上述物理、热化学和电化学性质的计算, 可对于尖晶石型 Li-Mn-O 电极材料的主要性能参数(循环性、安全性和能量密度)进行综合评估, 见图 24。图 24 中阴影区域为理论能量密度为 400~500 mWh/g 的成分范围。在该区域中, 电池材料的主要性能参数用渐进色彩表示, 颜色越亮代表其该性能越好, 图中已用虚线椭圆框出。电池的安全性能通过综合考虑电池材料的热力学性质, 如热力学稳定性(更负的形成焓)和更少的  $\text{O}_2$  释放量。虚



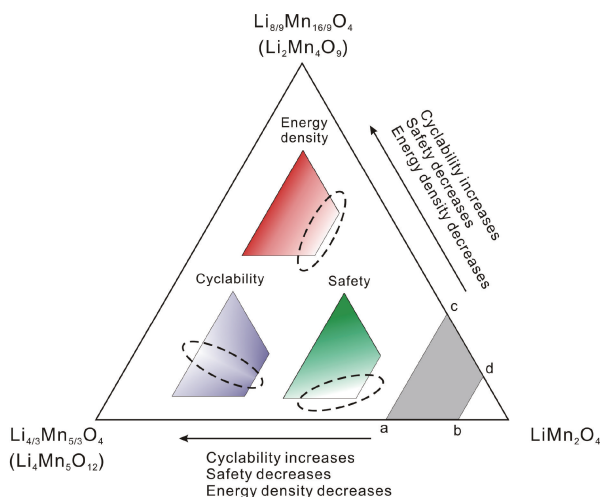


图 24 展示电极材料的主要性能参数(循环性、安全性和能量密度)的示意图, 阴影区域(a-b-c-d)为理论能量密度为 400~500 mWh/g 的成分, 虚线椭圆代表的是每一个性能最好的成分区域

Fig. 24 A schematic diagram visualizing the key factors (energy density, cyclability and safety) related to the battery performance. The spinel compounds with the theoretical energy density in the range of 400~500 mWh/g are located in the shaded area (a-b-c-d). The favourable compositions for each property are represented with the dashed ellipse

线椭圆为可能的较为安全的区域。循环性的评估是基于物理性质去寻找一些成分具有更高的电化学稳定性(更小的点阵参数)和更好得抑制 Jahn-Teller 效应。虚线椭圆为可能的循环性能较好的区域。目前, 中南大学杜勇团队通过与德国卡尔斯鲁厄理工学院 Seifert H 团队等共同努力开发出了一种循环性能好、安全性能高的尖晶石型 Li-Mn-O 电极材料并在德国得到了产业化应用。

### 3.4 铝合金

铝合金工业生产的工艺-结构-性能之间是一个非常复杂的关系<sup>[66-68]</sup>。以汽车板材用 Al-Mg-Si 合金为例, 其常见生产流程包括铸造、均匀化退火、热轧、冷轧、固溶退火、预时效、冲压变形及人工时效等工序。图 25 为铝合金制备全过程微观结构及宏观力学性能研究的技术路线框图。如果仅仅依赖实验手段来建立这些“工艺-结构”或者“工艺-性能”之间的定性或定量关系, 工作量及经费需求非常巨大, 且面临着“一旦工艺参数发生微小改变, 之前研究所得的规律是否适用于当前工艺”的问题<sup>[69, 70]</sup>。因此, 基于集成计算材料工程和材料基因工程, 中南大学杜勇团队同中铝科学研究院赵丕植团队合作通过耦合热力学/动力学数据库、多尺度计算模拟和实验方法, 将铝合金的开发逐步由“经验指导实验”向“理论预测、实验验证”的材料研究新模式转变<sup>[4]</sup>。

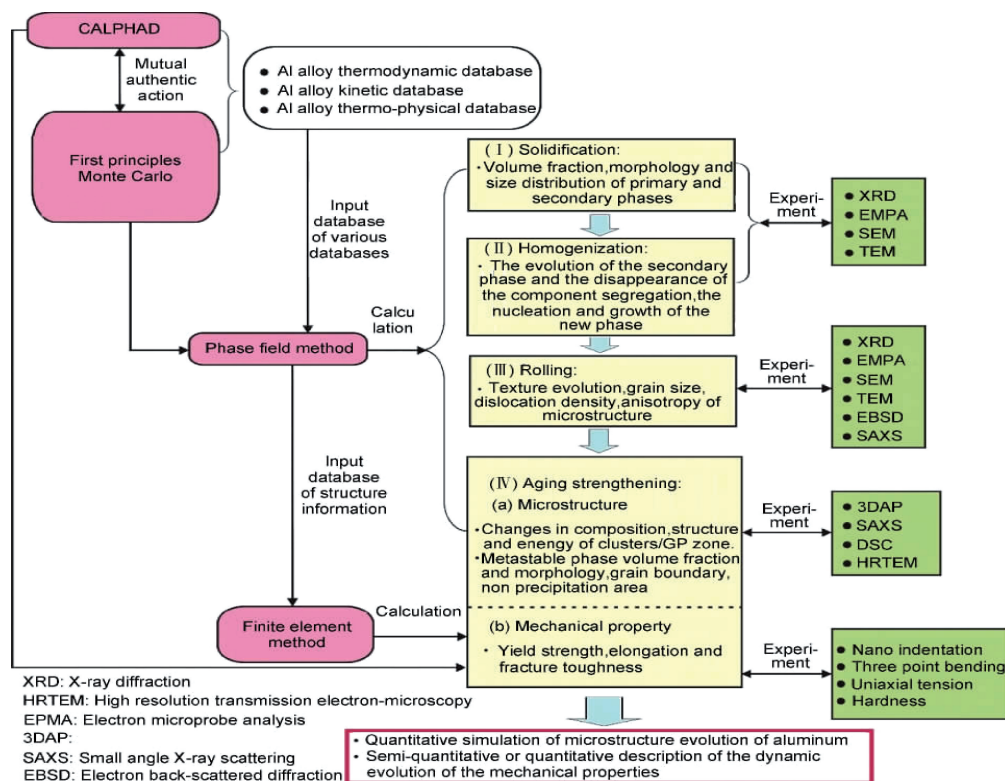


图 25 铝合金从凝固、轧制到时效强化过程中的微观结构及宏观力学性能研究的技术路线框图<sup>[4]</sup>

Fig. 25 Schematic overview of the research on microstructure and mechanical properties of Al alloys during solidification, rolling and age strengthening<sup>[4]</sup>

### (1) 成分设计

铝合金的成分设计旨在根据用户需求确定合适的成分,使得设计的成分在合适的相区内,且需避免有害相的出现。实现准确的成分设计,需要基于精准可靠的热力学和动力学数据库<sup>[71-74]</sup>。经过相图计算领域学者近30年的努力,目前已经建立了各种多元铝合金热力学数据库。其中最具影响力的商用铝合金热力学数据库有3个:

TT-AL、PanAl 及 TCAL。其中 TCAL 是中南大学杜勇研发团队与瑞典 Thermo-Calc 公司合力开发。该数据库目前包含34个元素,445个固溶体和金属间化合物相,是国际上包含元素和相最多的多元铝合金热力学数据库。同时,中南大学杜勇团队还已经开展了关于铝合金黏度、热导率、体积等热物性数据库的建立及耦合相场模拟的相关工作,如图26所示。

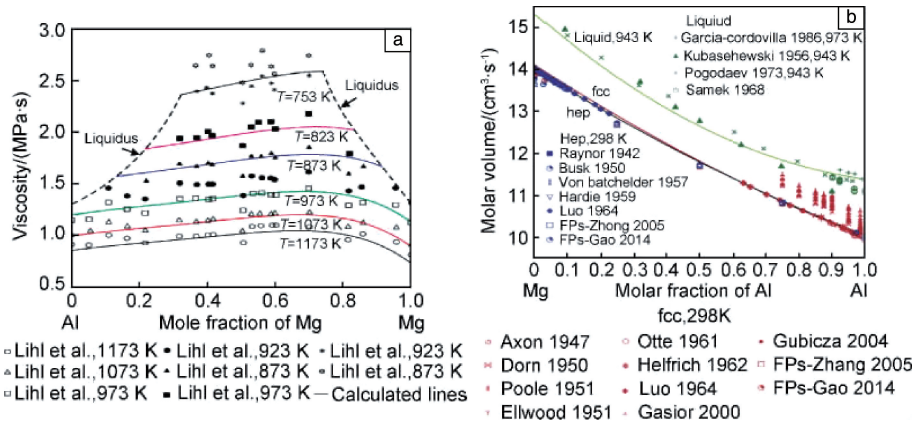


图26 Al-Mg合金体系黏度随温度变化<sup>[71]</sup>(a)和摩尔体积随成分变化<sup>[72]</sup>(b)的实验值与优化计算值的比较

Fig. 26 Comparison between the determined and evaluated evolution of viscosity over temperature in Al-Mg alloys<sup>[71]</sup>(a), comparison between the determined and evaluated evolution of molar volume over composition in Al-Mg alloys<sup>[72]</sup>(b)

### (2) Al-Mg-Si 相图的建立

相图主要依靠 CALPHAD 方法建立,目的在于通过建立的相图,在确定合金成分时可以有效避免杂质有害相的出现。

### (3) 微结构模拟与表征

铝合金的显微结构主要由合金成分以及制备工艺决定,而显微结构又决定其性能。显微结构主要包括成分分布、晶粒大小和形貌、合金相组成以及界面等等。要

合理描述铝合金在制备过程中的微观组织结构演变,一方面需结合第一性原理、热力学、动力学和相场等计算方法,基于精准的热力学、动力学和热物性数据库建立准确可靠的预测显微结构的相场模型等<sup>[75, 76]</sup>,另一方面采用 OM、SEM、TEM、EPMA、EBSD 和 3DAP 等方法对铝合金的显微结构进行细致深入的实验分析,验证并优化显微结构预测模型。基于经过验证和优化的相场模型预测显微结构,可对铝合金显微结构进行准确调控。

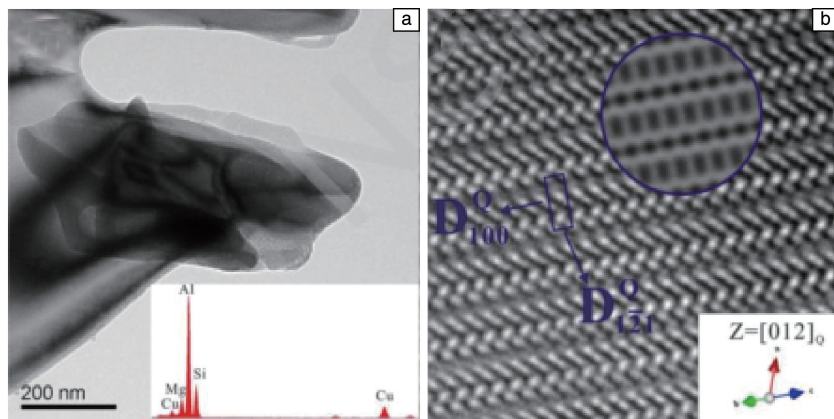


图27 Al-Mg-Si合金凝固组织中Q相的TEM明场像(a)和HRTEM照片及其模拟(b),电子入射方向 $[021]_Q$ <sup>[77]</sup>

Fig. 27 TEM bright field image of Q phase in as-cast Al-Mg-Si alloy (a) and HRTEM image and simulation (b), electron incident direction $[021]_Q$ <sup>[77]</sup>

结合 SEM、选区电子衍射、HRTEM 及其图像模拟 (见图 27) 对 Al-Mg-Si-Cu 合金的凝固组织进行了定量表征<sup>[77]</sup>, 并基于所构建的铝合金热力学数据库对凝固组织进行了热力学模拟 (见图 28), 模拟微结构参数与实测参数较好地吻合<sup>[77]</sup>。

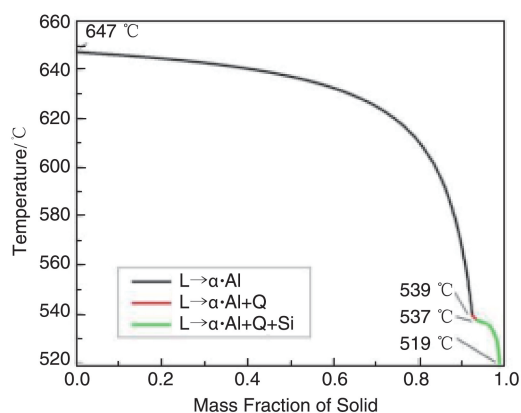


图 28 热力学模拟的凝固过程<sup>[77]</sup>

Fig. 28 Thermodynamic simulation of the solidification process<sup>[77]</sup>

通过耦合多相场模型和杜勇团队所建立的多元铝合金热力学及扩散系数数据库, 实现了对 Al-Mg-Si 合金的凝固过程微结构演变的精确描述<sup>[4, 78]</sup>, 如图 29 所示。

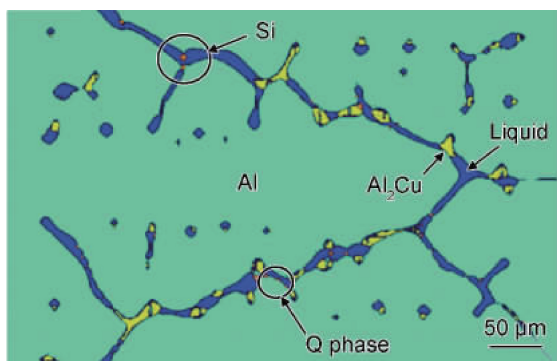


图 29 Al-Mg-Si 合金相场模拟凝固组织与实验结果<sup>[4]</sup>

Fig. 29 Microstructure of as-cast Al-Mg-Si alloy from phase field simulation and experimental result<sup>[4]</sup>

#### (4) 合金性能

结合凝固模拟、相平衡计算、硬度及强度测试、TEM 组织观察, 系统研究了时效组织的影响因素和影响规律, 通过优化合金成分及均匀化、预时效相关参数, 开发出一种强度较高 (屈服强度为 232 MPa, 见图 30a)、成形性好 (伸长率 22%, 见图 30b) 的新型铝合金并得到产业化应用。

综上所述, 结合实验、CALPHAD、第一性原理计算、数值模拟等方法, 建立铝合金的“工艺-微结构-性

能”关系从而进行高效的合金设计及工艺优化是当前及未来铝合金研究的重点方向。目前, 中南大学杜勇团队通过与中铝科学技术研究院赵丕植等共同努力, 开发出了一种强度较高、成形性好的新型铝合金并得到产业化应用。

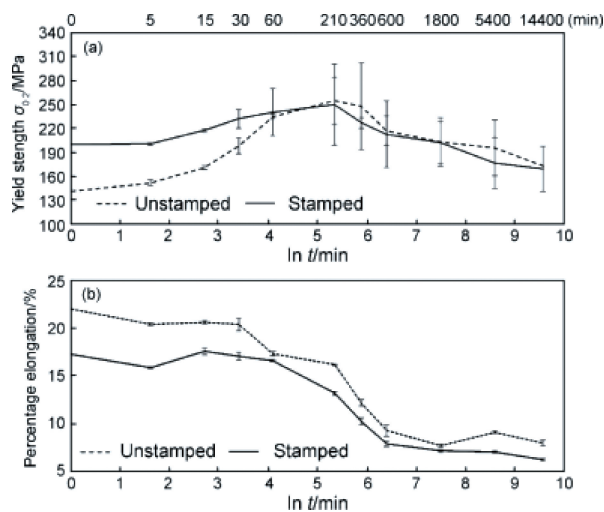


图 30 基于材料基因工程研发的 Al-Mg-Si 系合金的强度 (a) 及伸长率 (b), 其中虚线为时效前不进行冲压变形的数据, 实线为完全根据汽车板生产过程得到的数据<sup>[4]</sup>

Fig. 30 Mechanical properties of newly developed 6xxx alloy based on materials genome: strength evolution of stamped and unstamped alloy (a), corresponding elongation evolution (b)<sup>[4]</sup>

## 4 未来发展重点及趋势

作为新材料研发的新理念新模式, 集成计算材料工程和材料基因工程必将为新材料研发起到举足轻重的作用。新材料研发未来发展的重点和趋势大致可以从如下几个方面来思考:

(1) 服务于国家重大战略需求, 加快关键领域新材料研发。新材料研发必须从我国国情出发, 以满足重大战略需求、解决高端装备制造业面临的重大问题为出发点, 加快推进我国在关键领域新材料的研发。党的十九大明确指出, 加快建设制造强国, 加快发展先进制造业。因此, 关键领域新材料研发对于大力发展高端装备制造业至关重要, 应优先从航空航天航海、卫星制造及应用、轨道交通装备、智能制造装备等领域所涉及的新材料进行研发与示范, 打破国外技术封锁, 力争我国关键领域新材料走在世界前列。

(2) 不断加强创新表征设备技术, 大力发展大科学装置。大科学装置中的材料测试平台建设所面临的任务是完善现有的和新的实验方法与技术, 实现在材料合成、加工或材料在一定的工作条件和环境下的原位高效、定



量的性能表征。综合电子显微镜、X射线衍射、热力学分析、中子散射、核磁共振、激光光谱等观测技术,充分整合资源,为实现在真实工作环境下的材料实时测试表征提供可能。同时,应建立大型的高级计算设备和中心,大力发展大科学装置。

(3)整合现有零散资源,建设高通量计算模拟平台。尽管我国目前存在着大量的、零散的计算算法和程序开发小组,但一直受到国外技术的垄断与限制,因此,应集中国内的优势力量,囊括精英,努力打造一批具备竞争实力并拥有规模化的研发队伍,加速研发集材料设计、性能预测、工艺优化和服役性能分析于一体的各种模型、算法和大规模科学计算模拟软件,加快建设集成化、网络化的高通量计算模拟平台。

(4)构建具有自主知识产权的材料数据库,实现开放与共享。材料数据库是对材料微观结构、宏观性能进行成功模拟和精确预测的关键因素之一。目前国际上的商业材料数据库大多属于加密付费产品,使得数据的获取、补充与完善十分困难。我国材料科技工作者应充分整合现有的数据资源,借助互联网、云数据技术等,通过数据挖掘对现有各类材料数据进行自动处理和数据积累;应用机器学习、人工智能等技术,进行数据分析、模型构建,建立具有自主知识产权的材料数据库。同时,还需要从管理层面建立科学有效的管理体制,来保证材料数据库做到真正的开放与共享。

## 5 结 语

我国的新材料产业与先进发达国家相比,整体水平仍存在较大差距。革新材料研发理念与模式,加速新材料研发进程已成为国际新材料研发的趋势。集成计算材料工程和材料基因工程是近年来材料科学与工程领域新颖的理念和方法,二者为新材料研发带来了新的契机,目前成为多尺度计算模拟工具、实验工具和数据库相互融合、协同知识创新的基础性研发技术与手段。要有效融合高通量计算模拟、高通量实验技术和基于机器学习的数据库这三大要素,计算模拟为新材料研发提供指导,实验工具与计算模拟相辅相成,互为补充,互相验证。通过计算模拟与关键实验数据相结合的研究方法,建立经过优化的材料数据库。计算模拟的成功与否完全取决于这些数据库的准确度。通过4个应用实例,表明了融合高通量计算、高通量实验和基于机器学习的数据库是当前新材料设计与开发的新模式。

## 参考文献 References

- [1] Zhu Hongkang(朱宏康), Gu Bin(谷 宾), Liu Shuhui(刘书惠). *Materials China*(中国材料进展)[J], 2015, 34(04): 336-339.
- [2] Jin Zhanpeng(金展鹏), Cai Gemei(蔡格梅), Su Liumei(苏柳梅), et al. *SCIENTIA SINICA Technologica*(中国科学:技术科学)[J], 2016, 46(9): 877-893.
- [3] Wang Zhuo(王 卓), Wang Meng(王 礞), Yong Qilong(雍歧龙), et al. *Materials China*(中国材料进展)[J], 2017, 36(2): 132-140.
- [4] Du Yong(杜 勇), Li Kai(李 凯), Zhao Pizhi(赵丕植), et al. *Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2017, 37(1): 1-18.
- [5] Guan Yongjun(关永军), Chen Liu(陈 柳), Wang Jinsan(王金三). *Journal of Aeronautical Materials*(航空材料学报)[J], 2016, 36(3): 71-78.
- [6] Liu Zikui(刘梓葵). *Chinese Science Bulletin*(科学通报)[J], 2013, 58(35): 3618-3622.
- [7] Fan Xiaoli(范晓丽). *Materials China*(中国材料进展)[J], 2015, 34(9): 689-695.
- [8] Gren J. *Chinese Science Bulletin*(科学通报)[J], 2013, 58(35): 3633-3637.
- [9] Lin Hai(林 海), Zheng Jiaxin(郑家新), Lin Yuan(林 原), et al. *Energy Storage Science and Technology*(储能科学与技术)[J], 2017, 6(5): 990-999.
- [10] Wang Hong(汪 洪), Xiang Yong(向 勇), Xiang Xiaodong(项晓东), et al. *Science & Technology Review*(科技导报)[J], 2015, 33(10): 13-19.
- [11] Ministry of Science and Technology of the People's Republic of China(中华人民共和国科技部). 关于发布国家重点研发计划高性能计算等重点专项2016年度项目申报指南的通知(国科发资[2016]38号)[EB/OL]. (2016-02-07)[2018-07-18]. [http://www.most.gov.cn/mostinfo/xinxifenlei/fgzc/gfxwj/gfxwj2016/201602/t20160218\\_124155.htm](http://www.most.gov.cn/mostinfo/xinxifenlei/fgzc/gfxwj/gfxwj2016/201602/t20160218_124155.htm)
- [12] Nie Zunyu(聂尊誉), Wen Dubin(温杜斌), Zhao Anzhong(赵安中), et al. *China Science & Technology Panorama Magazine*(中国科技纵横)[J], 2017(6): 227-230.
- [13] Zhang Weibin(张伟彬), Du Yong(杜 勇), Peng Yingbiao(彭英彪), et al. *Materials Science and Technology*(材料科学与工程)[J], 2016, 24(2): 1-28.
- [14] Wang Dong(王 栋), Wang Yunzhi(王云志). *Materials China*(中国材料进展)[J], 2015, 34(4): 282-288.
- [15] Gu Jianfeng(顾剑锋), Pan Jiansheng(潘健生). *Proceedings of the Eleventh China Heat Treatment Congress*(第十一次全国热处理大会会议文集)[C]. Taiyuan: Chinese Heat Treatment Society, 2015: 635.
- [16] Xiang Yong(向 勇), Yan Zongkai(闫宗楷), Zhu Yanlin(朱焱麟), et al. *Journal of University of Electronic Science and Technology of China*(电子科技大学学报)[J], 2016, 45(4): 634-649.
- [17] Li Nannan(李楠楠), Shen Yisun(沈一笋), Zang Liang(臧 亮), et al. *Materials China*(中国材料进展)[J], 2016, 35(02): 156.
- [18] Wang Chongyu(王崇愚), Yu Tao(于 涛), Yu Xiaoxiang(于潇翔), et al. *E-science Technology & Application*(科研信息化技术与应用)[J], 2016, 5(6): 53-58.



- [19] Wang Zhuo (王卓), Yang Xiaoyu (杨小渝), Zheng Yufei (郑宇飞), *et al. Chinese Science Bulletin (科学通报)* [J], 2013, 58(35): 3733–3742.
- [20] Sundman B, Jansson B, Andersson J-O. *CALPHAD*[J], 1985, 9(2): 153–190.
- [21] Sha C H, Bu M J, Xu H H, *et al. Journal of Alloys and Compounds* [J], 2011, 509(20): 5996–6003.
- [22] Zhou P, Peng Y B, Hu B, *et al. CALPHAD*[J], 2013, 41: 42–49.
- [23] Markstroem A, Frisk K, Sundman B. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*[J], 2005, 26(2): 152–160.
- [24] Schuster J C, Du Y. *CALPHAD*[J], 1999, 23(3–4): 393–408.
- [25] Shi Siqi(施思齐), Xu Jiwei(徐积维), Cui Yanhua(崔艳华), *et al. Science & Technology Review (科技导报)* [J], 2015, 33(10): 20–30.
- [26] Andersson J O, Helander T, Hoglund L, *et al. CALPHAD*[J], 2002, 26(2): 273–312.
- [27] Chen Longqing(陈龙庆), *Chinese Science Bulletin (科学通报)* [J], 2013, 58(35): 3638–3641.
- [28] Curtarolo S, Setyawan W, Wang S, *et al. Computational Materials Science* [J], 2012, 58: 227–235.
- [29] Qiu Y, Kong Y, Xiao S, *et al. Journal of Materials Research* [J], 2016, 31(5): 580–588.
- [30] Xiao S, Kong Y, Qiu Y, *et al. Computational Materials Science*[J], 2016, 117: 180–187.
- [31] Zhao J C, Zheng X, Cahill D G. *Journal of the Minerals Metals & Materials Society* [J], 2011, 63(3): 40–44.
- [32] Potyrailo R, Rajan K, Stoewe K, *et al. ACS Combinatorial Science* [J], 2011, 13(6): 579–633.
- [33] Xiang X D. *Applied Surface Science*[J], 2004, 223(1): 54–61.
- [34] Mao S S. *Journal of Crystal Growth*[J], 2013, 379: 123–130.
- [35] Jin Z. *Scandinavian Journal of Metallurgy*[J], 1981, 10: 279–287.
- [36] Zhao Jicheng(赵继成). *Chinese Science Bulletin (科学通报)* [J], 2013, 58(35): 3647–3655.
- [37] Zhao J C. *Progress in Materials Science* [J], 2005, 51(5): 557–631.
- [38] Zhao J C, Xu Y H, Artmann H. *Advanced Engineering Materials* [J], 2013, 15(5): 321–324.
- [39] Yin haiqing(尹海清), Liu Guoquan(刘国权), Jiang Xue(姜雪), *et al. Science & Technology Review (科技导报)* [J], 2015, 33(10): 50–59.
- [40] Kalidindi S R, De Graef M. *Annual Review of Materials Research* [J], 2015, 45: 171–193.
- [41] Gao Zhiyu(高志玉), Liu Guoquan(刘国权). *Journal of Materials Engineering (材料工程)* [J], 2013, 15(11): 89–96.
- [42] Frisk K, Dumitrescu L, Ekroth M, *et al. Journal of Phase Equilibria* [J], 2001, 22(6): 645–655.
- [43] Yang Xiaoyu(杨小渝), Wang Juan(王娟), Ren Jie(任杰), *et al. Chinese Journal of Computational Physics (计算物理)* [J], 2017, 34(06): 697–704.
- [44] Wang Xin(王薪), Zhu Lilong(朱礼龙), Fang Jiao(方姣), *et al. Science & Technology Review (科技导报)* [J], 2015, 33(10): 79–86.
- [45] Lu Xiaogang(鲁晓刚), Wang Zhuo(王卓), Cui Yuwen, *et al. Chinese Science Bulletin (科学通报)* [J], 2013, 58(35): 3656–3664.
- [46] Chen L M, Lengauer W, Dreyer K. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2000, 18(2): 153–161.
- [47] Zhang W B, Du Y, Peng Y B. *Ceramics International*[J], 2016, 42(1): 428–435.
- [48] Peng Y B, Du Y, Zhou P, *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2014, 42: 57–70.
- [49] Zhang W B, Du Y, Chen W M, *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2014, 43: 164–180.
- [50] Lee H C, Gurland J. *Materials Science and Engineering A*[J], 1978, 33(1): 125–133.
- [51] Luyckx S, Love A. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2006, 24(1–2): 75–79.
- [52] Paseuth A, Fukui H, Yamagata K. *Surface and Coatings Technology* [J], 2016 (291): 54–61.
- [53] Eroglu S, Gallois B. *Journal of Materials Science* [J], 1997, 32(1): 207–213.
- [54] Fieandt L V, Johansson K, Larsson T, *et al. Thin Solid Films*[J], 2018, 645(6328): 19–26.
- [55] Du L Y, Wang S Q, Du Y, *et al. International Journal of Materials Research*[J], 2018, 109(4): 277–283.
- [56] Racault C, Langlais F, Bernard C. *Journal of Materials Science*[J], 1994, 29(15): 3941–3948.
- [57] Besmann T M. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 1986, 69(1): 69–74.
- [58] Li Z J, Liu X L, Zhang M, *et al. Computational Materials Science*[J], 2015, 96: 63–68.
- [59] Ni H Y, Lu S J, Chen C X. *Journal of Crystal Growth*[J], 2014, 404(1): 89–99.
- [60] Zhang W B, Cupid D M, Gotcu P, *et al. Chemistry of Materials*[J], 2018, 30(7): 2287–2298.
- [61] Gao Y, Reimers J N, Dahn J R. *Physical Review B* [J], 1996, 54(6): 3878–3883.
- [62] Gummow R J, Dekock A, Thackeray M M. *Solid State Ionics* [J], 1994, 69(1): 59–67.
- [63] Ohzuku T, Kitagawa M, Hirai T. *Journal of the Electrochemical Society* [J], 1990, 137(1): 40–46.
- [64] Li X F, Xu Y L, Wang C L. *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2009, 479(1–2): 310–313.
- [65] Thackeray M M, Kang S H, Johnson C S, *et al. Journal of Materials Chemistry* [J], 2007, 17(30): 3112–3125.
- [66] Leyson G P, Curtin W A, Jr H L, *et al. Nature Materials* [J], 2010, 9(9): 750–755.
- [67] Chen J H, Costan E, Van Huis M A, *et al. Science*[J], 2006, 312(5772): 416–419.

- [68] Ninive P H, Strandlie A, Gulbrandsen-Dahl S, et al. *Acta Materialia*[J], 2014, 69: 126–134.
- [69] Zhang Xinming(张新明), Liu Shengdan(刘胜胆). *Materials China* (中国材料进展)[J], 2013, 32(1): 39–55.
- [70] Jelinek B, Groh S, Horstemeyer M F, et al. *Physical Review B: Covering Condensed Matter and Materials Physics*[J], 2011, 85(24): 173–178.
- [71] Zhang F, Du Y, Liu S H, et al. *CALPHAD*[J], 2015, 49: 79–86.
- [72] Zhang C, Du Y, Liu S H, et al. *International Journal of Thermophysics* [J], 2015, 36(10–11): 2869–2880.
- [73] Andersson J O, Helander T, Höglund L, et al. *CALPHAD* [J], 2002, 26(2): 273–312.
- [74] Chen S L, Daniel S, Zhang F, et al. *CALPHAD*[J], 2002, 26(2): 175–188.
- [75] Moelans N, Blanpain B, Wollants P. *CALPHAD*[J], 2012, 32(2): 268–294.
- [76] Vaithyanathan V, Wolverson C, Chen L Q. *Acta Materialia*[J], 2004, 52(10): 2973–2987.
- [77] Li K, Song M, Du Y, et al. *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2014, 602(25): 312–321.
- [78] Wei M, Tang Y, Zhang L J, et al. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2015, 46(7): 3182–3191.

(编辑 惠 琼)

\* \* \* \* \*



特约撰稿人杜 勇

杜 勇：男，1964 年生，中南大学教授、博士生导师，中南大学粉末冶金国家重点实验室副主任，中德“铝合金微结构”联合实验室主任。国家杰出青年科学基金获得者，教育部“长江学者奖励计划”特聘教授，国家自然科学基金委员会创新研究群体负责人。现任国际刊物 *CALPHAD*, *J. Phase Equilib. Diff.* 副主编；*Int. J. Mater. Res.* (原德国金属学报), *Vacuum*, *J. Mining and Metallurgy* 编委,《金属学报》、《粉末冶金材料科学与工程》、《硬质合金》编委；国际相图委员会委员。

研究领域包括相图、相变、微结构、结构-性能相关性；轻合金、硬质合金及耐磨涂层、能源材料等。主持国家自然科学基金创新研究群体项目和重点项目、“973”项目、“863”项目、重大国际合作项目等 40 项。获省自然科学一等奖 1 项，国家自然科学三等奖 1 项，省科技进步二等奖 1 项，国际相图委员会最佳论文奖 1 项。授权发明专利 2 项。先后在 *Acta Mater*, *Phys. Rev. B* 等 30 种国

际刊物上发表 SCI 论文 456 篇，引用达 4802 次，在美国出版专著一本。

解决构筑多元多相材料热力学/动力学数据库的系列重要科学问题。建立了国际上迄今最准确的铝合金热/动力学数据库，该数据库已全面替代欧美同期建立的数据库，已有波音、空客、美国国家标准技术研究院等 141 家科研机构和公司用此数据库来设计新材料；还建立了世界上第二个硬质合金热/动力学数据库，所设计的新型硬质合金实现了产业化生产，产品远销欧美。

近 12 年在国际会议作大会/主题报告 49 次。作为大会主席组织了 2 次中德热/动力学及其在凝固过程中应用的国际会议。3 次作为特邀主编组织和审阅国际会议论文的出版。2014 年与金展鹏院士共同组织第 43 届 CALPHAD 国际会议。

形成研究生国际化培养体系。已培养 26 位博士生(24 位在国内外高校或研究院任教授、副教授或讲师，1 位被选为德国洪堡学者，18 位有在欧美从事博士后研究或联合培养的经历)。现有 16 位研究生在欧美攻读博士学位或联合培养。近 5 年来培养的研究生中先后有 40 人次参加了国际会议，其中 6 人次在国际会议上获最佳论文奖，并获得国际机构的资助。