Al–Cu 扩散与相变

热力学、动力学与人工智能

材料类硕士研究生专题讲义

从同一块铝合金出发，先用自由能判断平衡状态，再从扩散剖面辨识输运参数，最后用两场相场模型检验预置晶核的供铜与长大。每次运行前，请先写出预测和能推翻预测的观测。

目录

1 相平衡与学习自由能 2

2 扩散动力学与参数反演 6

3 析出相场与大模型编程 10

文献与实验入口 13

学生实验记录 14

数据从哪里来 第一个材料情景来自文献中的独立时效试样。神经网络与扩散反演使用注明生成规则的合成数据。相场结果属于未标定的无量纲教学模型。记录数值时，请同时注明单位、模型假设和验证工况。

配套材料 专题文件夹中的 `lab/` 包含实验规格、起步程序、参考解、数据和 Lean 源文件。完整上机可以离线完成。

1 相平衡与学习自由能

材料类硕士研究生课程·建议 75 分钟。准备纸笔和可运行 NumPy 的环境。学完后，你应能从同一张自由能图读出化学势和共存成分，用物料守恒求相分数，并为 AI 学到的自由能设计一次能揭示错误的检验。

表 1　本单元的学习路径

学习环节	建议用时	留下的结果
从时效试样提出平衡问题	6 分钟	区分观测量与待预测量
从恒温恒压判据导出二元化学势	16 分钟	一条切线、两个组元化学势
共切构造、定比化合物与相分数	17 分钟	一条系线及一次守恒回代
解析双井和 Lean 核验	12 分钟	全局下支撑、等化学势的假设清单
学习自由能、留出验证与讨论	24 分钟	导数、曲率和共存端点三项检查

1.1 从三块试样说起

Biswas 等研究了名义含 4.0 wt.% Cu 的铝合金。试样在 485 °C 均匀化 24 h、水淬，再分组时效。165 °C × 8 h 的试样观察到 GP II 区（通常对应 θ''），190 °C × 8 h 和 260 °C × 4 h 的试样观察到 θ' 薄片。190 °C 组测量的 20 个薄片平均厚约 8 nm、直径约 180 nm。原论文图 2 为衍射，图 3 为透射电镜，各图放大倍数不同。Biswas 等，2011，实验方法与图 2–3

三组平行样本给出了三个有限时间的组织。若要从指定温度下的自由能求长期平衡，还须列出候选相，并固定总体成分。经典 Al 富侧平衡相图中，低于相应固溶度线时可为 α-Al 和 θ-Al_2Cu 两相。GP 区、θ'' 与 θ' 的出现还受形核和生长影响。Al–Cu 相平衡评估，Murray ·实验辨认析出序列，Bastow 与 Celotto

先算组成。取 100 g 名义二元合金，Cu 与 Al 的物质的量分别为 4/63.546 mol 和 96/26.982 mol。因此 Cu 原子分数约为 0.01738，即 1.74 at.%。质量分数和原子分数都可作横坐标，后面的求导和杠杆计算统一使用原子分数。

1.2 为什么在给定温度和压力时比较 G?

把保温试样视为组元封闭体系，外界是恒温恒压热库，只交换热与体积功。取流入试样的热为正，在恒压且只有体积功时 $Q = \Delta H$。试样和热库的总熵变满足

$$T\Delta S_{\text{总}} = T\Delta S_{\text{试样}} - Q = T\Delta S_{\text{试样}} - \Delta H = -\Delta G \geq 0.$$

在给定 T、P、Al 与 Cu 总量下，可达平衡状态使 G 最小。先从体相平衡出发，忽略有限颗粒的界面能和相干应变。若要关心 8 nm 薄片的形状或形核势垒，需要另计相应贡献。

提问。相差 1 kJ/mol 的两个状态是否必然很快互相转变？**解答。** G 差说明热力学趋向。晶核形成、原子跃迁和界面移动所需时间还取决于能垒和迁移率。

1.3 一条切线为什么能读出两种化学势?

令 $n = n_{\text{Al}} + n_{\text{Cu}}$，$c = n_{\text{Cu}}/n$，g(c) 为固定 T、P 下每摩尔原子的 Gibbs 自由能，单位 J/mol。总量为 $G = ng(c)$。微分给出

$$\mathrm{d}G = g\,\mathrm{d}n + ng'(c)\,\mathrm{d}c, \qquad n\,\mathrm{d}c = (1-c)\,\mathrm{d}n_{\text{Cu}} - c\,\mathrm{d}n_{\text{Al}}.$$

把 $\mathrm{d}n = \mathrm{d}n_{\mathrm{Cu}} + \mathrm{d}n_{\mathrm{Al}}$ 代入，按两个独立增量收集系数，就得到偏摩尔化学势

$$\mu_{\mathrm{Al}} = g - cg', \qquad \mu_{\mathrm{Cu}} = g + (1-c)g', \qquad g' = \mu_{\mathrm{Cu}} - \mu_{\mathrm{Al}}.$$

保持 n 不变，以 dn 的 Cu 替代等量 Al，$\mathrm{d}G = (\mu_{\mathrm{Cu}} - \mu_{\mathrm{Al}})\,\mathrm{d}n$。因此，斜率是扩散势。在 c^* 点作切线 $\ell(x) = g(c^*) + g'(c^*)(x - c^*)$，直接代入 0 和 1 得 $\ell(0) = \mu_{\mathrm{Al}}$、$\ell(1) = \mu_{\mathrm{Cu}}$。切线端点是外推读数，它们可与纯组元在稳定纯相的摩尔自由能不同。

随堂自检。某点 $c = 0.10$，$g = -2.0$ kJ/mol，$g' = 3.0$ kJ/mol。求得 $\mu_{\mathrm{Al}} = -2.3$、$\mu_{\mathrm{Cu}} = 0.7$ kJ/mol。代回 $(1-c)\mu_{\mathrm{Al}} + c\mu_{\mathrm{Cu}} = -2.0$ kJ/mol，可检查符号。

1.4 从化学势相等到公切线

若两相 α、β 各自有可微均匀自由能 g_α、g_β，且两组元可交换，则共存时每一组元在两相中化学势相等。设两端成分为 a、b。两种化学势的差相等给出同一斜率 m；μ_{Al} 相等给出同一截距 d。

$$g'_\alpha(a) = g'_\beta(b) = m, \qquad g_\alpha(a) - ma = g_\beta(b) - mb = d.$$

求出满足方程的两点后，检查 $\ell(c) = mc + d$ 是否位于所有候选相、所有允许组成的自由能下方。其理由可以直接由物料平衡推导。对任意相份额 $w_i \ge 0$、$\sum_i w_i = 1$、$\sum_i w_i c_i = c_0$，有

$$\sum_i w_i g_i(c_i) \ge \sum_i w_i \ell(c_i) = m \sum_i w_i c_i + d \sum_i w_i = \ell(c_0).$$

只要 $c_0 \in [a, b]$，用合适份额混合两个接触点即可取等，因而达到平衡下界。数值网格扫描是对漏判支撑失败的检查；若要求整个连续区间的数学证明，还要用解析不等式、全局优化或具有误差界的区间方法。

两个图上的线。 g–c 图上公切线的斜率通常非零。把接触组成 a、b 投到同一温度的 T–c 图上，就得到一条水平系线。温度、压力和候选相给定时，沿这条系线改变平均组成，变化的是两相的份额。

θ-$\mathrm{Al_2Cu}$ 只有一个自由能点时怎样画?

把 θ 近似为严格定比化合物时，$c_\theta = 1/3$，其每摩尔原子的自由能为 g_θ。连接 α 的接触点和 θ 的固定点，令 α 的切线穿过 θ 点：

$$g'_\alpha(a) = \frac{g_\theta - g_\alpha(a)}{c_\theta - a}, \qquad g_\alpha(a) + g'_\alpha(a)(c_\theta - a) = g_\theta.$$

θ 的组成方向自由度已经去掉，单点没有可直接取的 g'_θ。用每摩尔原子为基准时，其平衡条件等价于 $\frac{2}{3}\mu_{\mathrm{Al}} + \frac{1}{3}\mu_{\mathrm{Cu}} = g_\theta$；若按每摩尔 $\mathrm{Al_2Cu}$ 化学式计，则写作 $2\mu_{\mathrm{Al}} + \mu_{\mathrm{Cu}} = G_{\theta,\text{式}}$。具有有限均匀成分范围的模型可以保留完整的 $g_\theta(c)$。实验中的 θ' 是另一晶体结构，知道一个薄片的 Cu 含量接近 1/3 还不足以鉴相。

1.5 数值例题：有多少原子进入富铜相?

给定 $c_0 = 0.0174$、$a = 0.005$、$b = 1/3$。原合金提供了平均组成；a 是教学指定端点，b 借用理想 $\mathrm{Al_2Cu}$ 的化学计量。令 p 为富 Cu 相所含原子占全部原子的比例，在 $a \le c_0 \le b$ 时

$$c_0 = (1-p)a + pb, \qquad p = \frac{c_0 - a}{b - a} = 0.03777 \approx 3.78\%.$$

回代。基体贡献约 0.00481，富 Cu 相贡献约 0.01259，两项相加为 0.01740。若题目问“所有铜原子中有多少进入富相”，答案应改为 $pb/c_0 \approx 72.4\%$。若问富相体积分数，还需要两相的每摩尔原子体积 V_α、V_β，结果为 $pV_\beta/[(1-p)V_\alpha + pV_\beta]$。

追问。若有人取 $a = 0.020$ 而得到负相分数，该如何解释？**解答。** c_0 已落在所设系线区间之外；应重新判断该总体成分下稳定的相组合。此例算出的 3.78% 仅适用于指定教学端点。将其用于某一实际时效温度前，需要有据可查的该温度系线、平衡假设和一致的成分坐标。

1.6 用一条可以手算的曲线区分共存条件与局部稳定性

以下无量纲基准描述理想二元体系，用于练习曲率、共切线与拟合。取 $g(c) = (c-0.2)^2(c-0.8)^2 + 0.1c$，$\ell(c) = 0.1c$。平方乘积非负，故 ℓ 是连续区间上的全局下支撑线，接触组成为 0.2、0.8。$c_0 = 0.4$ 时富相份额为 1/3。此处 0.2 和 0.8 是无量纲练习成分，与上节 Al–Cu 例题分别使用。

令 $y = c - 0.5$，有 $g' = 4y(y^2 - 0.09) + 0.1$，$g'' = 12y^2 - 0.36$。零曲率处 $c \approx 0.3268$、0.6732，均匀态在其间对充分长波的小扰动失稳。给均匀态一对等权成分扰动 $\pm\epsilon$，它们的平均自由能为 $g(c) + \frac{1}{2}g''(c)\epsilon^2 + O(\epsilon^4)$，其中一阶项抵消。这个二阶判断解释的是小扰动的趋势；全局公切构造判断的是最终平衡。$c = 0.25$ 位于两相共存区、局部曲率为正，为亚稳均匀态的示例。

Lean 把哪一段推理写成定理？课程文件 AlCu.lean 的 `AlCu.common_tangent_equal_mu` 以两侧斜率相等且接触同一条线为假设，推出对应两组元的切线外推化学势相等。`AlCu.affine_mixture_lower_bound` 从给定点上的支撑不等式和非负权重推出二点混合的下界。`AlCu.contact_mixture_attains_bound` 验证接触点取等。`AlCu.lever_from_mass_balance` 核验杠杆式交叉相乘后的恒等关系。它们使用整数精确代数，有理关系可先清除正分母。真实相曲线的导数来自所选模型，候选相是否穷尽、整段支撑条件和输入实验数据是否适用，须另行建立。

1.7 AI 怎样从扩散势数据学习自由能？

设已有同温下的观测 $(c_i, \Delta\mu_i)$，$\Delta\mu = \mu_{\mathrm{Cu}} - \mu_{\mathrm{Al}}$。可以用光滑网络输出一个标量 $\hat{g}(c)$，对 c 自动微分得到 $\hat{g}'$ 并拟合观测。若还学温度或结构序参量，可用同一能量的相应偏导与各个观测配对。Teichert 等在 Ni–Al 中从原子尺度统计力学数据学习自由能，再将其传给相场模型。本单元用合成曲线学习验证方法。Teichert 等，2020

1. **先定参考值。**导数数据无法区分 g 与 $g + C$。固定一处 $g(c_{\mathrm{ref}}) = g_{\mathrm{ref}}$，或让自由能差、形成能等独立数据定出相对基准。多温度数据若只有组成方向的导数，偏移还可依赖 T；多个相分别拟合时，必须建立它们之间的相对能量基准。
2. **写出目标函数。**对训练点最小化平均 $[\hat{g}'(c_i) - \Delta\mu_i]^2$，再加入 $\lambda[\hat{g}(c_{\mathrm{ref}}) - g_{\mathrm{ref}}]^2$。实际数据可按量纲和实验误差加权。模型需有足够光滑的二阶导数，才能直接检验曲率。
3. **先做一个可解释的基线。**用四次多项式 $\hat{g} = a_0 + a_1 c + \cdots + a_4 c^4$，令第 i 行设计矩阵为 $[1, 2c_i, 3c_i^2, 4c_i^3]$，以最小二乘求 $a_1, \ldots, a_4$，最后求 a_0。网络拟合应和这一基线在相同训练与测试组成上比较。
4. **分三层验收。**在未训练的成分块比较 $\Delta\mu$ 的均方根误差；再比较 $\hat{g}''$ 的符号和零点；最后解公切条件，回代两个端点的等斜率和等截距，并扫描所有候选相的 $\hat{g} - \ell$ 最小值。报告端点误差和由此引起的相分数误差。对测量数据，要求误差容限与数据精度相称。

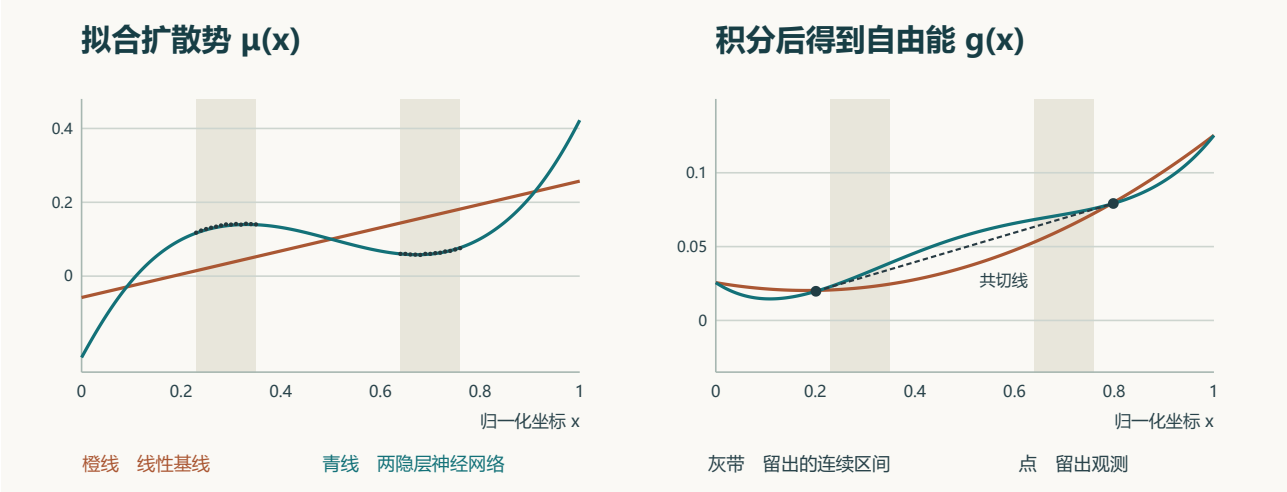

图 1 学习合成扩散势后恢复的自由能，灰带为整体留出的组成区间。

配套学习图怎样得到？图中的 x 是 0 到 1 的合成归一化坐标，与真实 Al–Cu 的 Cu 原子分数没有换算关系。用上节同一个倾斜双井生成带噪扩散势 $\mu(x) = g'(x)$，整段留出两个组成窗口。将线性基线与两隐层 tanh 多层感知机放在相同划分上比较。两者都先拟合 μ，再在稠密网格上数值积分，固定合成能量锚点 $g(0) = 0.0256$。用 μ 的斜率检验曲率，用积分后的能量求公切点。二维及更高维的独立导数预测可能无法积分为同一势；直接参数化一个标量能量并求导，可在光滑条件下保持各偏导一致。

本次配套实验共有 75 个训练点、26 个测试点，留出窗口为 [0.23,0.35]、[0.64,0.76]。在此固定划分上，测试扩散势 RMSE 为线性基线 0.10065、两隐层网络 0.001614。网络恢复的共存端点为 0.201、0.798；线性基线没有给出两相区。在 1001 个验证组成上的曲率符号准确率为 99.4%。这些是合成实验的结果。窗口范围与标签噪声改变后，须重新检验上述指标。

独立手算与编程对照（约 12 分钟）。用第 6 节曲线生成 21 个等距组成的导数值，留出 $0.35 \le c \le 0.65$ 的点。用其余数据和一个能量锚点 $g(0.2) = 0.02$ 拟合四次多项式。对比两种情形：仅拟合训练数据，以及给训练导数额外加上固定随机种子的小幅扰动。提交训练和留出误差、两个曲率零点、共存端点与最小支撑余量。以下代码给出无噪声基线的参数估计。

```
import numpy as np

c = np.linspace(0, 1, 21)
y = c - 0.5
mu = 4 * y * (y**2 - 0.09) + 0.1
train = (c < 0.35 - 1e-12) | (c > 0.65 + 1e-12)
X = np.column_stack([np.ones_like(c), 2*c, 3*c**2, 4*c**3])
a = np.linalg.lstsq(X[train], mu[train], rcond=None)[0]
a0 = 0.02 - sum(a[j] * 0.2**(j+1) for j in range(4))
g_fit = np.polynomial.Polynomial(np.r_[a0, a])
print("留出导数 RMSE", np.mean((g_fit.deriv()(c[~train]) - mu[~train])**2)**0.5)
print("曲率零点", g_fit.deriv(2).roots())
```

预期结果。精确导数来自四次多项式。留出导数误差应接近数值舍入水平，曲率零点和共切端点可与第 6 节解析结果比较。求共切端点时，分别在左右两个分支初始化，约束 $a < b$，并检验支撑；$a = b$ 会让两条等式平凡成立。对有噪声的拟合，即使导数误差较小，也应重做曲率和支撑检查。

出门题。将两条相自由能曲线之一整体加上常数，所有本相扩散势数据还能吻合吗？两相的共存成分还会相同吗？**解答。**本相导数保持不变，而与另一相的相对能量、共切线和相平衡通常改变。相反，若所有相都加同一常数，所有混合态整体平移，平衡组成保持不变。这给出了跨相训练必须对齐参考态的直接理由。

2 扩散动力学与参数反演

一块名义含 4.0 wt.% Cu 的铝合金经水淬后，在基体中长出富 Cu 析出物。若想预测一小时内铜能迁移多远，需要什么量？若给你一条浓度曲线，怎样判断自己得到的扩散系数值得用于下一次计算？

本单元完成三件事：由化学势写出输运与守恒方程，从解析解估算扩散距离，以及从两条含噪浓度剖面拟合一个参数，再预测事先留出的第三条剖面。最后判断同一批数据能否把热力学和动力学参数分开。

2.1 先分清两种实验能回答的问题

Biswas 等对 Al–4.0 wt.% Cu（约 1.74 at.% Cu）进行 485 °C、24 h 均匀化处理，水淬后分成三组：165 °C 保温 8 h，观察到 GP II 区；190 °C 保温 8 h、260 °C 保温 4 h，均检测到 θ'。这些是三组平行时效结果。温度改变了输运快慢，也改变了过饱和度和相竞争。要从观测到的析出尺寸求出扩散系数，还需知道初始化、形核、界面平衡与移动等条件。实验原文

本单元另设一个单相扩散偶：两段初始组分不同的 α 固溶体在平面接合，测量沿接合面法向的 Cu 浓度。取恒温、恒扩散系数，忽略对流、析出及试样两端的影响。这个简化问题可以隔离一道清楚的逆问题。下面的 CSV 全部由解析解加噪声生成，未使用时效论文中的浓度作为拟合数据。该模型也没有把 165、190 或 260 °C 中的任何一个温度指定给合成参数。

表 2 真实时效与教学扩散偶的观测条件

情景	直接观测	本单元怎样使用
真实 Al–Cu 平行时效	指定温度与时间后的结构、析出形貌及局部成分	判断供铜、相竞争和时间尺度之间的联系
教学单相扩散偶	三个已知时刻、多个已知位置的 Cu 原子百分数	在初边值和远场组分已知时，估计并检验一个有效化学扩散系数

2.2 从热力学驱动力到 Fick 定律

令 $c = n_{\mathrm{Cu}}/(n_{\mathrm{Al}} + n_{\mathrm{Cu}})$ 为 Cu 原子分数，$g(c)$ 为每摩尔原子的 Gibbs 自由能。在固定温压和总原子数 n 时交换 Al 与 Cu，有 $dn_{\mathrm{Al}} = -dn_{\mathrm{Cu}}$，从而

$$dG = \mu_{\mathrm{Cu}} dn_{\mathrm{Cu}} + \mu_{\mathrm{Al}} dn_{\mathrm{Al}} = (\mu_{\mathrm{Cu}} - \mu_{\mathrm{Al}}) dn_{\mathrm{Cu}} = n g'(c)\, dc.$$

于是扩散势为 $\Delta\mu = \mu_{\mathrm{Cu}} - \mu_{\mathrm{Al}} = g'(c)$。在恒温、固定晶格位点密度的一维模型里，把位点密度等常数归入有效迁移率 M，令 J 为 Cu 摩尔通量除以位点摩尔密度后的归一化通量。Onsager 线性响应与局部质量守恒分别给出

$$J = -M\,\partial_x \Delta\mu, \qquad M \geq 0, \qquad \partial_t c = -\partial_x J.$$

对局部自由能 $\Delta\mu = g'(c)$ 使用链式法则，可辨认 Fick 第一定律中的有效化学扩散系数：

$$J = -M g''(c)\,\partial_x c = -D_{\mathrm{chem}}(c)\,\partial_x c, \qquad D_{\mathrm{chem}} = M g''.$$

这个约定下，c 无量纲，J 的单位为 m/s，D_{chem} 的单位为 m^2/s。不同文献的归一化会把浓度或位点密度因子放进不同的动力学系数，比较数值前应先统一通量与组分定义。示踪扩散关注标记原子的迁移，互扩散关注组分剖面的演化，不能只凭单位相同就把数值代换。

将通量代入守恒式，得到 $\partial_t c = \partial_x(D_{\mathrm{chem}} \partial_x c)$。只有在考察范围内 $D_{\mathrm{chem}} = D$ 为常数时，才能写成 Fick 第二定律的常系数形式 $\partial_t c = D\,\partial_{xx} c$。

一道符号判断。若 $g'' > 0$，扩散势与浓度同向升高，通量顺浓度降低方向。若 $g'' < 0$，局部负曲率可使通量顺着浓度升高的方向，仍有 $J\partial_x\Delta\mu = -M(\partial_x\Delta\mu)^2 \leq 0$。此时仅保留局部项会使任意短波不断放大；引入梯度能以后，相场方程才具有短波抑制和波长选择。后面的扩散偶拟合全部位于 $D > 0$ 的正常扩散情形。

2.3 两段半无限固体接合后，剖面怎样展宽?

设 $x<0$ 初始为 c_L，$x>0$ 初始为 $c_R>c_L$，界面初始位置 $x=0$，远场浓度始终保持这两个值。令 $\xi=x/(2\sqrt{Dt})$，将 $c(x,t)=u(\xi)$ 代入常系数 Fick 第二定律，可化为 $u''+2\xi u'=0$。先积分得到 $u'\propto e^{-\xi^2}$，再积分并套用两端条件，得到

$$c(x,t)=c_L+\frac{c_R-c_L}{2}\left[1+\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right].$$

中心浓度永远是两端浓度的平均值，不受 D 影响。取相对浓度 $u=(c-c_L)/(c_R-c_L)$，定义从 $u=0.1$ 到 0.9 的位置间距 w_{10-90}，则

$$w_{10-90}=4\,\operatorname{erf}^{-1}(0.8)\sqrt{Dt}\simeq 3.6248\,\sqrt{Dt}.$$

固定 D 时，时间从 1 h 延至 4 h，宽度只扩大两倍。以教学设定 $D=2.00\times10^{-20}\ \mathrm{m^2/s}$ 示范，1 h 时 $\sqrt{Dt}=8.49$ nm，10%–90% 宽度约为 30.8 nm；4 h 的宽度约 61.5 nm。这是两种不同的长度定义。正向求解和误差函数边界条件可参阅 MIT 扩散讲义。

若只能多测几个位置，应测哪里? 中心值不变，远端几乎已达到平台，这两处对 D 的辨识帮助有限。保持 x,t 固定，对解析解求偏导，得到 $\partial c/\partial D=-(c_R-c_L)\xi e^{-\xi^2}/(2D\sqrt{\pi})$。在同等测量噪声的近似下，$|\xi|=1/\sqrt{2}$ 对 D 最敏感。仍应保留一些远端观测来检验端点组分假设。

2.4 反问题实验：先封存一整个时刻

实验目录中的 CSV 有三条等距剖面。端点 $c_L=0.40$、$c_R=1.60$，单位均为 at.% Cu，数值 1 表示 1 at.%。空间坐标从 -120 到 120 nm，步长 4 nm，每个时刻 61 点。标准差 0.020 at.% 的独立高斯噪声加在观测值上。使用 at.% 而非 0–1 的原子分数做恒 D 拟合只将纵轴乘以 100；位置必须从 nm 换成 m，时间必须用 s。

1. **先分组。** 1 h、4 h 的两条完整剖面用于训练，共 122 点；9 h 的全部 61 点用于检验。若随机拆分空间点，训练已经见到每个时刻的相邻位置，回答的是“能否补齐同一剖面”，不能据此判断对新时刻的预测。
2. **只凭训练数据选参数。** 在 $\log_{10}D$ 上搜索，从 10^{-22} 到 $10^{-18}\ \mathrm{m^2/s}$ 粗扫后局部细化。每个 D 都产生两个训练时刻的完整预测。最小化 $\mathrm{RMSE}_{\mathrm{tr}}=\sqrt{\sum_i(c_i^{\mathrm{obs}}-c_i^{\mathrm{pred}})^2/N_{\mathrm{tr}}}$。此处各点噪声同方差、两条剖面点数相同，等权有明确解释。
3. **锁定后再检验。** 用同一 D 直接预测 9 h。查看 RMSE 及残差 $c^{obs}-c^{pred}$ 的位置分布：左右肩部系统性误差可提示展宽错误，中心漂移可提示初始接合面位置估错。若根据 9 h 的表现重新选模型，应再采集独立时刻做最终检验。
4. **报告测量基线。** 误差以 at.% 的百分点报告；用已知合成噪声尺度作参照，并记录测试时间、网格、端点和数据来源。

在实验目录中运行：

```
python starter.py --D 1e-20 --split train
python starter.py --D 2e-20 --split train
python reference.py --plot diffusion-fit.png
```

起始脚本提供前向计算和打分。先自行找最小训练误差，再与参考解核对。代码只在训练集上求 D，留出集在参数固定后参与打分。`python reference.py --holdout-hours 4` 可改为用 1 h 和 9 h 拟合、在 4 h 插值检验，并与默认的 9 h 时间外推比较。

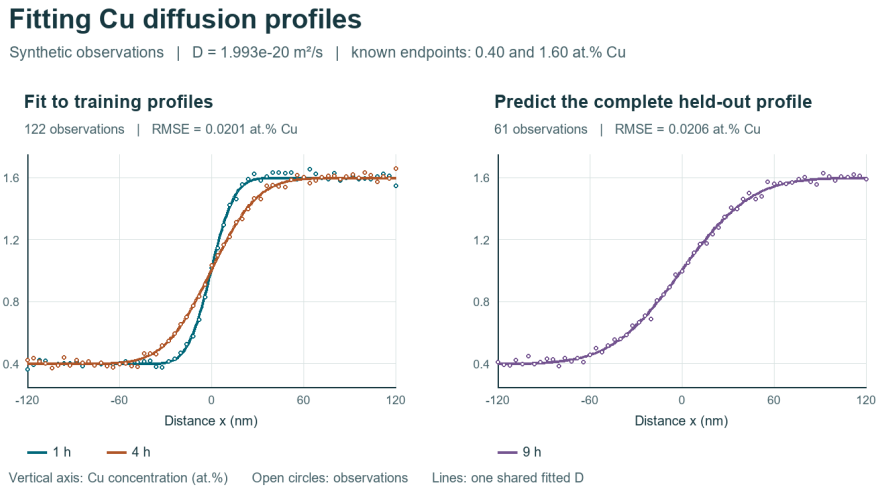

图 2　扩散偶剖面。用 1 h、4 h 拟合参数，检验完整留出的 9 h 剖面。

表 3　扩散反演的拟合与外推结果

数据或参数	实际运行结果
起始候选 $D = 1.0 \times 10^{-20}$ 的训练 RMSE	0.043547 at.%
两条训练剖面的最优 D	$1.99323900 \times 10^{-20}$ m^2/s
训练 RMSE / 平均残差	0.020106 / +0.001945 at.%
9 h 留出 RMSE / 平均残差	0.020604 / +0.002428 at.%

拟合值与合成真值 2.00×10^{-20} m^2/s 的相对偏差约 -0.34%。两组误差与给定观测噪声接近，说明固定 D 的前向模型能够解释这个合成算例。一个种子、两条训练剖面的恢复误差不能替代真实测量中对参数不确定度的评估。

2.5　为什么同一个剖面可能对应多组参数?

已知端点、接合面和真实时刻时，一个有足够空间分辨率的理想阶跃剖面已携带 D 的信息。放开这些已知量后，反演任务会发生变化。

表 4　动力学参数的可辨识性与补充观测

可引发歧义的因素	从哪里看出	可补做的独立观测
扩散系数与真实经过时间	单条剖面的尺度为 $\sqrt{Dt}$；保持乘积 Dt 就保持同样的形状	独立校准热处理计时，并在多个时刻测剖面
初始界面宽度、仪器分辨率与输运	高斯展宽近似下，浓度梯度的方差可写作 $s^2(t) = s_0^2 + s_{\text{inst}}^2 + 2Dt$	测零时刻和标准界面；多个时刻有助于从宽度平方的斜率估 D
迁移率与自由能曲率	正常扩散的 $D_{\text{chem}} = Mg''$；同时使 M 加倍、g'' 减半，预测不变	独立热力学数据约束 g''，再用输运数据约束 M
温度激活能与前因子	单温度只给一个 $D(T) = D_0 e^{-Q/(RT)}$	在同一机制适用的多个温度测 D，拟合 $\ln D$ 对 $1/T$ 的直线

机器学习也继承这些约束。若用神经网络预测 $D(c, T)$，可令输出是 $\log D$ 或用正值映射，前向方程仍承担质量守恒。比较网络与常数 D 基线时，应使用同一组留出时刻，再分别留出温度或端点组成来回答更难的外推问题。眼前的三条同温剖面只能检验一个小范围的时间预测，无法支持对任意温度的预测精度声明。

2.6　把守恒和耗散交给 Lean 检验

考虑两个等体积相邻单元，外边界关闭。把 μ_L, μ_R 记作两个单元的扩散势，约定正通量从左到右：

$$J = M(\mu_L - \mu_R), \quad \dot{c}_L = -J, \quad \dot{c}_R = J.$$

质量守恒立即给出 $\dot{c}_L + \dot{c}_R = 0$。再把通量代入瞬时能量导数，得

$$\dot{F} = \mu_L \dot{c}_L + \mu_R \dot{c}_R = -M(\mu_L - \mu_R)^2 \le 0, \quad M \ge 0.$$

可在课程的 Lean 源文件中定位 `AlCu.ch_mass_conservation`、`AlCu.ch_energy_identity` 和 `AlCu.ch_energy_nonincrease`。这三条已由 Lean 4.8.0 在整数、或对有理数清除分母后的精确代数上核验。通过这些命题可以检查通量正方向与耗散符号。连续偏微分方程的解与某个离散时间步下的能量变化，是另两项问题。

2.7 练习与答案

1．由宽度反算 D。 4 h 的理想剖面测得 10%–90% 宽度为 61.5 nm，估计 D。

答： $D = (61.5 \times 10^{-9}/3.6248)^2/(4 \times 3600) \approx 2.00 \times 10^{-20}\ \mathrm{m^2/s}$。若误把长度直接以 nm 代入并标记 $\mathrm{m^2/s}$，数值会大 10^{18} 倍。

2．预报 9 h 的展宽。在常 D 且端点稳定条件下，9 h 宽度约为 4 h 的多少倍？

答： $\sqrt{9/4} = 1.5$，约 92.3 nm。若 9 h 曲线中心偏移而两侧相对中心展宽仍正确，应先检查接合面位置或坐标标定。

3．把符号改错一次。取 $M = 1, \mu_L = 3, \mu_R = 1$。若把通量写反，哪条 Lean 检查仍成立？

答：正确通量 $J = 2$，错写后 $J = -2$。左右仍然一出一进，总浓度变化率仍为 0；瞬时能率由 -4 变为 $+4$，耗散检查失败。

4．给研究设计加一次测量。用 1 h 和 9 h 训练、4 h 检验，预测误差是否还能代表未知更晚时刻？若想分别拟合 D_0, Q，该补什么？

答： 4 h 位于训练区间内，对应时间插值。运行可得 $D = 1.98160188 \times 10^{-20}\ \mathrm{m^2/s}$、4 h RMSE=0.020824 at.%。要估 D_0, Q，应补独立温度的扩散剖面，并确认材料处于相同单相区和机制。增加同温时刻可改进 D 的估计，却不能消除单温 Arrhenius 参数的歧义。

5．准备交付。用两句话报告反演结果，其中包含数据来源、切分及一个物理适用条件。

参考：“在恒 D 的单相合成扩散偶中，使用 1 h 和 4 h 完整剖面，估得 $D = 1.9932 \times 10^{-20}\ \mathrm{m^2/s}$。在锁定参数后的 9 h 剖面，61 点的 RMSE 为 0.020604 at.% Cu；拟合假设接合面、两端组分和时刻已知。”

3 析出相场与大模型编程

3.1 面对一颗正在长大的富铜晶核

在过饱和的 Al 富基体中放入一个小晶核。边界采用周期条件，计算域只含固定总量的铜。晶核能否从周围基体获得铜？如何判断大模型写出的代码给出了一个可信回答？本单元将同一问题写成两种状态变量，推出它们各自的演化方程，并设计能查出一处符号错的实验。

令成分场 c 表示 Cu 原子分数，结构序参量 η 在基体中接近 0，在析出相中接近 1。一个点的结构和铜含量有联系，但晶体结构可以在当地改变，铜的增减必须由通量收支解释。预置晶核意味着我们选定了形核之后的起点。晶核从哪里开始形成、需要等待多久，需另立形核模型才能回答。

在 96×96 的二维周期域中，初始远场 $c_\infty=0.020$。中心放入名义半径 $R_0=7$ 的圆核。界面采用连续剖面

$$\eta_0(r)=\frac{1-\tanh[(r-R_0)/\sqrt{2\kappa_\eta/W}]}{2},\qquad c_0=c_\infty+(c_\theta-c_\infty)h(\eta_0).$$

其中 r 为距域中心的距离。$c_\theta=1/3$ 借用了 $\mathrm{Al_2Cu}$ 的化学计量。把远场初值与**全域平均**区分开，后者还要计入起始时已经在晶核内的铜。

3.2 用一个自由能描述成分和结构

用光滑函数 $h(\eta)=\eta^2(3-2\eta)$ 在两种结构的首选成分之间插值。$h(0)=0$、$h(1)=1$ 且两端斜率为零。设 $c_\alpha=0.005$、$\Delta c=c_\theta-c_\alpha$，并记 $q=c-c_\alpha-\Delta c\,h(\eta)$。局部自由能和全域自由能取为

$$f(c,\eta)=\frac{A}{2}q^2+W\eta^2(1-\eta)^2,\qquad F=\int_\Omega\left[f+\frac{\kappa_c}{2}|\nabla c|^2+\frac{\kappa_\eta}{2}|\nabla\eta|^2\right]dA.$$

固定 $\eta=0$ 时，第一项的最低点在 c_α；固定 $\eta=1$ 时，最低点移至 c_θ。A 设置偏离该成分的能量代价，W 调节结构转变的局部势垒。单独的结构势垒项在 $\eta=1/2$ 处为 $W/16$。梯度项使过于陡峭的界面付出代价。参数采用 $A=40, W=1, \kappa_c=0.5, \kappa_\eta=1.5$，在本课中均按无量纲量处理。

自测。用一行式子写出 $\partial q/\partial\eta$。这个符号决定晶核附近的结构响应，也是上机程序中的待检位置。

3.3 做一次变分，得到两种驱动力

给 c、η 分别加小扰动 ϵu、ϵv。对于成分梯度项，对 ϵ 求导得到 $\int\kappa_c\nabla c\cdot\nabla u\,dA$。分部积分后，周期边界上的两项抵消，留下 $-\int\kappa_c(\nabla^2c)u\,dA$。结构梯度项按相同步骤处理。再对局部自由能逐项求偏导，得

$$\mu=\frac{\delta F}{\delta c}=Aq-\kappa_c\nabla^2c,$$
$$\xi=\frac{\delta F}{\delta\eta}=-Aq\,\Delta c\,h'(\eta)+2W\eta(1-\eta)(1-2\eta)-\kappa_\eta\nabla^2\eta.$$

这里 $h'(\eta)=6\eta(1-\eta)$。从 $Aq^2/2$ 沿 η 求导，结果为 $Aq\,\partial q/\partial\eta$。$\partial q/\partial\eta=-\Delta c h'(\eta)$，因此耦合项带负号。$\mu$ 是与独立成分变量 c 共轭的扩散势；ξ 是改变结构序参量的自由能导数。

程序另写了一条独立检查。选固定随机方向 (u,v)，比较离散平均自由能 $E_h=F_h/|\Omega|$ 的中心差商和离散变分内积：

$$\frac{E_h(c+\epsilon u,\eta+\epsilon v)-E_h(c-\epsilon u,\eta-\epsilon v)}{2\epsilon}\quad\text{与}\quad\langle\mu_h u+\xi_h v\rangle.$$

尖括号表示对所有网格点取平均。参考运行取 $\epsilon = 10^{-6}$，相对误差为 2.91×10^{-11}。这项比较对变分公式的符号敏感。更换随机方向或改变扰动幅度，可以进一步检查偶然抵消、截断误差和浮点消减误差。

3.4 把守恒律与耗散律写成验收条件

取非负常数 $M = 0.05$、$L_\eta = 0.5$。物料通量 $\mathbf{J} = -M\nabla\mu$，成分按 Cahn–Hilliard 方程演化，结构按 Allen–Cahn 方程弛豫：

$$\partial_t c = \nabla\cdot(M\nabla\mu), \qquad \partial_t \eta = -L_\eta \xi.$$

对第一式在周期域积分，得到 $d\int c\,dA/dt = 0$。再将两式代入 $dF/dt = \int(\mu\partial_t c + \xi\partial_t\eta)dA$，积分分部得到

$$\frac{dF}{dt} = -\int_\Omega [M|\nabla\mu|^2 + L_\eta \xi^2]dA \le 0.$$

闭合的等温体系在无外部做功时同时满足这两个条件。Lean 课堂命题可核验有限两单元的瞬时收支：单元间一次交换贡献 $-M(\mu_L - \mu_R)^2$，两处局部结构弛豫各贡献 $-L_\eta\xi_i^2$。空间连续方程需要边界和光滑性假设，实际时间推进还要检查离散误差。

3.5 周期差分、FFT 和时间推进各做什么

空间采用网格间距 $\Delta x = 1$ 的周期五点差分。对离散傅里叶模式 (p, q)，记负离散拉普拉斯的特征值为

$$s_{pq} = \frac{4}{\Delta x^2}\left[\sin^2\frac{\pi p}{N} + \sin^2\frac{\pi q}{N}\right].$$

FFT 用来对角化这个差分算子。用帽号表示网格函数的离散傅里叶系数，$g = \partial f/\partial\eta$。旧时刻计算 $h(\eta^n)$ 和 $g(c^n, \eta^n)$，线性扩散项与梯度项隐式处理。逐模更新为

$$\hat{c}^{n+1} = \frac{\hat{c}^n + \Delta t\, Ms A \Delta c\, \widehat{h(\eta^n)}}{1 + \Delta t\, Ms(A + \kappa_c s)},$$
$$\hat{\eta}^{n+1} = \frac{\hat{\eta}^n - \Delta t\, L_\eta \widehat{g^n}}{1 + \Delta t\, L_\eta \kappa_\eta s}.$$

零频模式 $s = 0$，$\hat{c}^{n+1} = \hat{c}^n$，质量守恒直接来自更新式。离散自由能使用周期前向差分的平方，其变分恰好给出上面的差分拉普拉斯。若演化与诊断采用不同空间算子，能量结果难以解释。基准设置为 $\Delta t = 0.2$、3,000 步，到 $t = 600$。

3.6 用大模型编程时，怎样避免两段代码互相印证同一个错

先在纸上完成三项独立预言：零频成分保持、自由能应下降、独立能量差商应与变分内积一致。再给大模型明确的模型、初值、边界、离散和输出时刻，要求它交付可复跑的代码，并解释零频模式及每个隐式分母。实验目录中的上机实验册提供可复制提示词、审阅步骤和评分标准。无在线大模型时，`start.py` 就是一份待审程序。

第一次运行时，请分别记录总量、能量与导数检验。若 Cu 总量守恒而晶核消失，先确认指定工况的生长预期，随后用自由能差商区分“局部驱动力实现错误”与“物理上确有回溶”。在本题的预置错例中，质量漂移只有 3.47×10^{-18}，但方向导数误差达到 4.16%，单步最大能量正增量为 0.002613。保持其余代码不变，修正结构耦合项的链式负号，再跑完全相同的检验。

3.7 读实际结果，检查时间分辨率

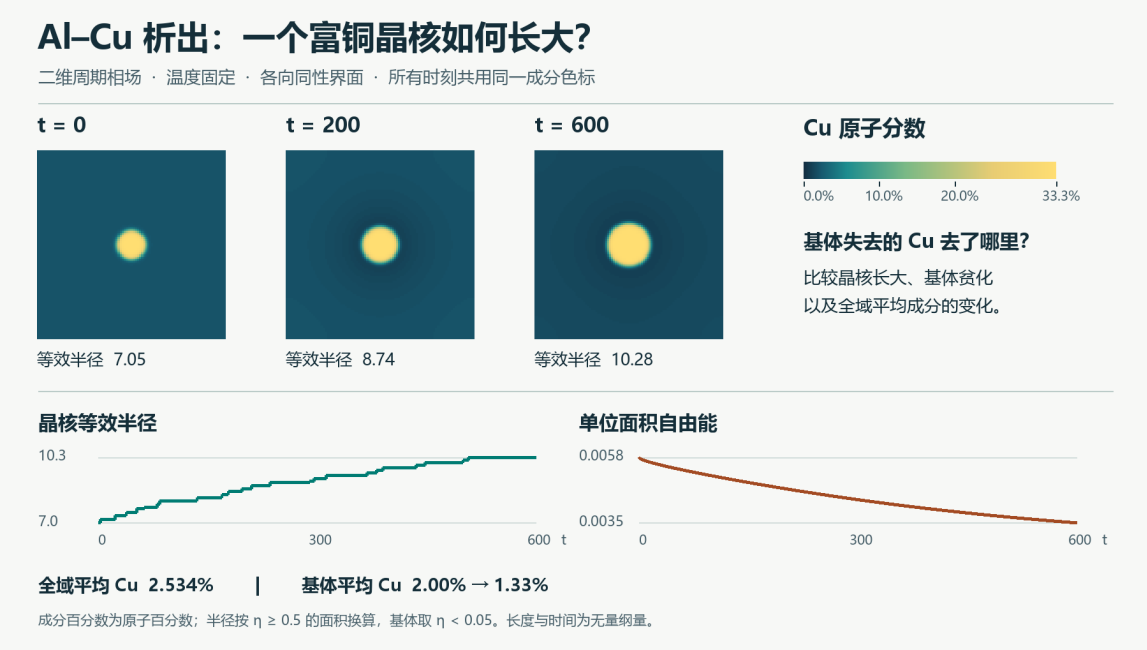

图 3 Al–Cu 预置晶核的生长。三帧共用色标，时间、长度和能量均为无量纲量。

表 5 预置晶核的三帧实算结果

无量纲时刻	等效半径	析出面积分数	基体平均 Cu（at.%）	单位面积自由能
0	7.047	1.693%	2.001	0.005811
200	8.740	2.604%	1.722	0.004682
600	10.280	3.602%	1.333	0.003450

等效半径为 $\sqrt{A_{\eta\geq 0.5}/\pi}$，基体平均成分在 $\eta < 0.05$ 的点上测量。全域平均始终约 2.533705 at.%，最大绝对漂移 6.94×10^{-18}（原子分数）。3,000 步中单位面积自由能的最大正增量为 0。基体失去的铜被迁移到增长的富铜晶核附近。

再固定物理域、网格、种子和终止时刻，只将时间步从 0.4 减至 0.2，再减至 0.1，对应步数 1,500、3,000、6,000。三个终态的阈值半径同为 10.280，可是整个成分场和结构场仍有可测差异。以下为相邻时间步解的均方根差：

表 6 相邻两级终态场的均方根差

时间步对	成分场 c 的均方根差	结构场 η 的均方根差
0.4 与 0.2	4.1445×10^{-4}	1.0015×10^{-3}
0.2 与 0.1	2.0934×10^{-4}	5.0585×10^{-4}

以 $p=\log_2(e_{0.4,0.2}/e_{0.2,0.1})$ 估计，两个场的经验时间阶均约 0.985。这个比较支持该时刻、该网格和这组步长下的近一阶时间收敛。要检查空间误差，应保持域长、名义晶核半径和界面宽度固定，细化网格并选择足够小的时间步，重新进行比较。

3.8 从教学计算走向材料研究

本算例可以检验扩散供铜、晶核长大以及能量耗散之间的联系。模型采用各向同性界面并省略弹性，不能单凭这组圆形截面推断真实 θ' 薄片的长宽比或取向。将结果换算为纳米和秒，需要与温度相符的自

由能、迁移率、界面参数及尺度标定。研究板片还需处理取向依赖和相干错配，并用独立显微观测比较组织尺度、形状及其分布。

交付题。提交修改前后的单行差异、三项验收数据、时间步比较，并写下你愿意从本算例得出的一条结论。任选一个新工况，先陈述可被测量推翻的预测，再说明需要什么新数据，才能把结论用于实际热处理。

研究延伸：学习热力学函数，还是学习演化序列？

Teichert 等用 Ni–Al 原子尺度统计力学给出的自由能导数训练可微函数，再将自由能输入相场模型。课堂第一单元在一维合成坐标上检验了一个简化任务。Yang 等则训练卷积循环网络预测组织的时间序列，其中包括调幅分解。研究这一任务时，可按完整模拟轨迹留出测试输入，并用守恒量、尺寸分布等量评估预测。自由能研究；时序预测研究。

讨论题 如果一个网络给出逼真的晶核形貌，但全域平均 Cu 持续漂移，请说明这影响哪项材料结论，并设计一个有判别力的对照组。

文献与实验入口

1. Biswas 等（2011）。Al–Cu 合金的显微、衍射与原子探针表征，本文采用实验方法及图 2、3 的独立时效证据。DOI: 10.1016/j.actamat.2011.06.036
2. Murray（1985）。Al–Cu 合金相平衡评估。DOI: 10.1179/imtr.1985.30.1.211
3. Bastow 与 Celotto（2003）。Al–Cu 析出相的实验辨认。DOI: 10.1016/S1359-6454(03)00299-4
4. MIT OpenCourseWare。3.205 *Thermodynamics and Kinetics of Materials*，扩散复习讲义。课程原文
5. Teichert 等（2020）。Ni–Al 的可微自由能学习和相场计算。DOI: 10.1016/j.cma.2020.113281
6. Yang 等（2021）。卷积循环网络对微结构演化的时序预测。DOI: 10.1016/j.patter.2021.100243

完成一次可复现的上机

学习自由能 进入 `lab/01-learn-free-energy/`，先读 `README.md`，再运行 `python reference.py`。将线性基线和两隐层网络置于相同的留出区间。

扩散反演 进入 `lab/02-diffusion/`，运行 `python reference.py`。记录拟合与留出剖面各自的误差。

相场编程 进入 `lab/03-phase-field/`，先运行 `python start.py`，按 `LLM_STUDIO.md` 审阅一行符号，再运行 `python time_refinement.py`。

Lean 核验 进入 `lab/00-evidence-and-lean/`，按其中说明运行 `lean AlCu.lean`。写下所证的有限模型命题及其前提。

学生实验记录

表 7　学生实验记录

任务	运行前写下预测	运行后填实测量	如何判断、哪条证据能推翻它
读实验	190 °C / 8 h 会观察到什么？平衡相是否足以说明它？	相名、手段、原文位置	三个试样是否对应连续时间轨迹？
学自由能	线性扩散势能否产生两相系线？	两个模型的留出 RMSE；预测端点	小误差与相稳定性判断是否同时通过？
反演扩散	9 h 剖面应比 4 h 宽多少？	D 的单位、训练及留出 RMSE	再换一个温度能否沿用同一 D？
验证 AI 程序	通量守恒能发现所有符号错误吗？	平均 Cu 漂移、最大正能量步、联合方向差分误差	写出首先检查的那一个偏导数。
收敛检查	相同阈值半径能否说明两个场已收敛？	两组相邻步长的全场 RMS 差	报告固定的空间网格、终止时间与观测定义。

提交　保存一张有单位的图、一条可复现命令，以及一段说明，指出实验、拟合结果和数值检验分别支持什么结论。

我的可检验预测与判据

实测量、单位、样本划分与复现命令

模型适用范围与下一项需要的观测