

## 摘 要

陶瓷材料在烧成过程中通常会发生晶粒和气孔的数量、大小和形状的变化。本文采用传统的固相反应法制备  $\text{BaTiO}_3$  和 PZT 陶瓷, 获得陶瓷微观形貌的 SEM 照片和陶瓷宏观形状的 CCD 照片, 以及气孔率和收缩率的定量数据, 表明烧结体随着气孔减少而收缩; 使用 IPP 软件对 SEM 照片进行图像处理, 获得晶粒生长动力学因子和晶界分维值, 表明在陶瓷烧结初期晶粒生长动力学因子为 0~2, 后期为 3~4; 分维值随着保温时间的延长而减小; 采用 HP4284 A 测量仪测量不同气孔率样品的电容率, 表明在气孔率减小的同时电容率逐渐变大。

结合实际陶瓷的烧结过程, 在原有仿真工作基础上, 根据 Monte Carlo 仿真方法建立  $\text{ABO}_3$  型陶瓷晶粒生长的三维仿真模型, 并用 Microsoft Visual C++ 和 OpenGL 开发的仿真软件, 进一步将陶瓷烧结理论应用于计算机模拟仿真。仿真中将气孔引入到晶粒生长过程中, 获得仿真过程晶粒和气孔的系列演化图片及相应的晶粒生长动力学因子和分维值, 并在气孔率减小的同时呈现烧结体的收缩, 实现宏观与微观的结合。

最后采用 Okazaki 和 Banno 模型对陶瓷烧结过程电容率的变化进行初步仿真预测, 把仿真结果与实际烧结陶瓷的结果相对比, 两者具有较好的一致性。

**关键词:** 陶瓷仿真; 晶粒生长; 气孔率; 收缩率

## Abstract

During the firing process of ceramics, three major changes commonly occur: the number, size and shape of grain and pore. In this thesis, BaTiO<sub>3</sub> and PZT ceramics were prepared via the conventional solid-state reaction method. Microstructure of SEM photo, Macrostructure of CCD photo and the data of porosity and shrinkage were obtained. The result showed that the samples shrunk as the porosity decreased. SEM photo were dealt with IPP software. Both the grain growth kinetics exponent (about 0~2 in the early stage and 3~4 in the late stage of grain growth) and the fractal dimension (decreased as time increased) were got. Dielectric properties of the samples with different porosity were measured by HP4284 A precision meter. The results showed that a decrease in the porosity led to larger dielectric constant.

On the basis of the former simulation program (that was, a three-dimedsional model was proposed for the computer simulation of grain growth in ceramics with ABO<sub>3</sub> structure, which was developed with Microsoft Visual C++ and OpenGL.), with the sintering process of practical ceramics, sintering theory were further applied to computer simulation. Pores were introduced to the process of grain growth. The fractal dimensions of grain boundaries and kinetic exponents of grain growth were obtained. Series of data resulted from the simulation of pores were applied for the simulation of sintering shrinkage.

Based the Banno and Okazaki model, the effect of porosity on dielectric constant was predicted under certain conditions. Meanwhile, the simulated results were also compared with the ones of practical ceramic sintering, and it was in good agreement with the experimental result of practical ceramics.

**Key words: Ceramic Simulation; Grain Growth; Porosity; Shrinkage.**

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（ 熊兆贤、吉国力 ）课题（组）的研究成果，获得（ 熊兆贤、吉国力 ）课题（组）经费或实验室的资助，在（ 熊兆贤、吉国力 ）实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。）

声明人（签名）：

年 月 日

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（     ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，  
于     年     月     日解密，解密后适用上述授权。

（     ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年     月     日

# 第一章 绪论

## 1.1 前言

陶瓷的物理性能与其相应的微观结构之间存在着密切的相互联系，如：晶粒尺度、晶界、晶粒取向等都对物理性能有影响<sup>[1]</sup>。深入了解微观结构与宏观性能的相互关系，将有助于陶瓷材料的开发与应用。应用计算机技术模拟复杂的烧结过程，以加深人们对烧结过程的认识，从而建立对烧结过程的全面控制，是烧结理论研究的重要发展方向之一。两个方面的进展使这一发展成为可能<sup>[2]</sup>。

一方面，随着烧结理论的发展，烧结过程的物理本质逐渐清晰，如烧结初期，烧结颈长大的物质迁移机制，已被大量实验所证实。这就为应用计算机技术通过有效的大量计算来预测烧结颈长大的动态规律，提供了可靠的物理模型。

另一方面，随着计算机模拟技术在相关学科，如数学、静力学、运动学、弹性力学，不断取得重大进展，为分析复杂的烧结过程提供了强有力的模拟工具。

## 1.2 陶瓷烧结的基本理论

烧结的基本理论：烧结性与驱动力、物质迁移机制、致密化和晶粒生长等，其中各种模型建立的基本思路和研究方法已成为认识复杂烧结过程的基础。

### 1.2.1 陶瓷烧结的扩散与驱动力

#### 1.2.1.1 陶瓷烧结的扩散

颗粒的烧结性包括：扩散性和晶体缺陷。扩散理论给出了原子扩散能力的表征，其中包括自扩散系数  $D$ 。晶体缺陷主要有：空位和晶界作为空位阱、位错作为空位阱<sup>[2]</sup>。扩散即物质的传输过程可看作是原子流或等价地看成反向流的空位。若浓度  $c$  与时间无关，则扩散过程能用 Fick 第一定律描述<sup>[1,3]</sup>：

$$J = -D\nabla c \quad (1-1)$$

式中， $D$ 为扩散系数或扩散率； $J$ 为通量或流量。流量 $J$ 代表每秒流过垂直于流动方向单位面积的扩散粒子的数目。然而，测量浓度 $c$ 随时间 $t$ 的变化更方便，从而有Fick第二定律：

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot D \nabla c \approx D \nabla^2 c \quad (1-2)$$

对于包含空位点缺陷的纯元素物质,原子或空位从一个区域到另一个区域的扩散并不引起总格点数目的变化,其原子的扩散流量取决于原子与空位的化学势 $U_a$ 与 $U_v$ 之差:  $(U_a - U_v)$ ,此时流量方程可写成:

$$J_a = -\frac{DC_a}{\Omega kT} \nabla(U_a - U_v) \quad (1-3)$$

式中,式D是原子的自扩散系数,  $C_a$ 是固体中原子占据的格点分数,  $\Omega$ 为一个原子的体积,  $k$ 为Boltzmann常数,  $T$ 为绝对温度。

当然,原子流量 $J_a$ 也可看成为等量且反向的空位流量 $J_v$ ,即:

$$J_a = -J_v \quad (1-4)$$

平衡状态下,就有下式:

$$J_a = \frac{D_v}{\Omega} \nabla C_v \quad (1-5)$$

式中,  $D_v$ 为空位扩散系数,  $C_v$ 为平衡空位浓度。

对大多数陶瓷材料,物质的传输常常就是诸如离子的带电微粒的运动,在一维下流量 $J_{ix}$ 可表示为:

$$J_{ix} = -\frac{D_i}{\Omega_i} \frac{dC_i}{dx} - \frac{C_i D_i Z_i e E}{\Omega_i k T} \quad (1-6)$$

式中 $E$ 为电场强度,  $Z_i$ 为扩散粒子的电荷数,  $e$ 为电子的电荷量,其它量与前面相同。

### 1.2.1.2 烧结驱动力

致密的晶体如果以细分的大量颗粒形态存在,这个颗粒系统就必然处于一个高能状态,因为它本征地具有发达的颗粒表面,与同质量的未细分晶体相比具有过剩的表面能。烧结的主要目的是把颗粒系统烧结成为一个致密的晶体,是向低能状态过渡。因此烧结前,颗粒系统具有的过剩的表面能越高,这个过渡过程就越容易,它的烧结活性就越大。另一方面,烧结是一个热力学不可逆过程,它的自由能降低就是过程进行的驱动力,因此可以把颗粒系统的烧结性和其本征的过剩表面能驱动力联系在一起。促使自由能降低的驱动力具体可分为下述三类:

一是烧结颗粒表面能提供的驱动力。对于  $N$  个半径为  $a$  的球形颗粒的  $1\text{mol}$

粉体:

$$N = \frac{3M}{4\pi\alpha^3\rho} = \frac{3V_m}{4\pi\alpha^3} \quad (1-7)$$

式中,  $M$ 为分子重量,  $\rho$ 为颗粒比重,  $V_m$ 是摩尔体积。而颗粒系统的总表面积 $S_A$ 为:

$$S_A = 4\pi\alpha^2 N = 3V_m/a \quad (1-8)$$

则其总表面能 $E_s$ 为:

$$E_s = 3\gamma_{sv}V_m/a \quad (1-9)$$

式中,  $\gamma_{sv}$ 为表面能。若 $\gamma_{sv}=1\text{J}/\text{m}^2$ ,  $a=1\mu\text{m}$ ,  $V_m=25\times 10^{-6}\text{m}^3$ , 则1mol 颗粒的表面能 $E_s=75\text{J}$ 。

二是外加压力(如热压烧结时)所做的功。若外加压力为 $P$ , 则对摩尔体积为 $V_m$ 的颗粒系统所做的功 $W$ 为:

$$W = P \cdot V_m \quad (1-10)$$

当 $P=30\text{MPa}$ ,  $V_m=25\times 10^{-6}\text{m}^3$ 时, 则功 $W=750\text{J}$ 。

三是烧结中化学反应提供的驱动力。一个化学反应伴随的自由能 $\Delta G$  为:

$$\Delta G = -RT \ln K_{eq} \quad (1-11)$$

式中,  $R$ 为气体常量( $8.3\text{J}/\text{mol}$ ),  $T$ 为绝对温度, 而 $K_{eq}$ 是反应的平衡常数。当 $T=1000\text{K}$ ,  $K_{eq}=10$ 时, 有 $\Delta G \approx 2000\text{J}/\text{mol}$ 。

### 1.2.2 烧结过程晶粒的长大

当在高温下加热时, 细粒晶体聚集体的平均晶粒尺寸总是要增大的。当平均晶粒尺寸增大时, 显然某些晶粒必然收缩和消失。检查晶粒消失速率可作为考察晶粒长大的同等方法。于是过程的驱动力是细晶粒材料和大晶粒尺寸产物之间的能量差, 这一能量差是晶界面积的减少和总的界面能的降低所引起的。晶粒尺寸由1微米变化到1厘米, 对应的能量变化大约为0.1~5卡/克。

弯曲的晶界两边存在着自由能差, 由下式给出:

$$\Delta G = \gamma \bar{V} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (1-12)$$

式中  $\Delta G$  是横过弯曲界面时自由能的变化,  $\gamma$  为界面能,  $\bar{V}$  为摩尔体积,  $r_1$  和  $r_2$  为主曲率半径。在晶界两边的物质的自由能差是使界面向曲率中心移动的驱动

力。如图 1-1 考虑的界面结构，则总过程的速率是由原子越过界面的速率决定的。原子位置的能量变化示于图 1-1b 中，

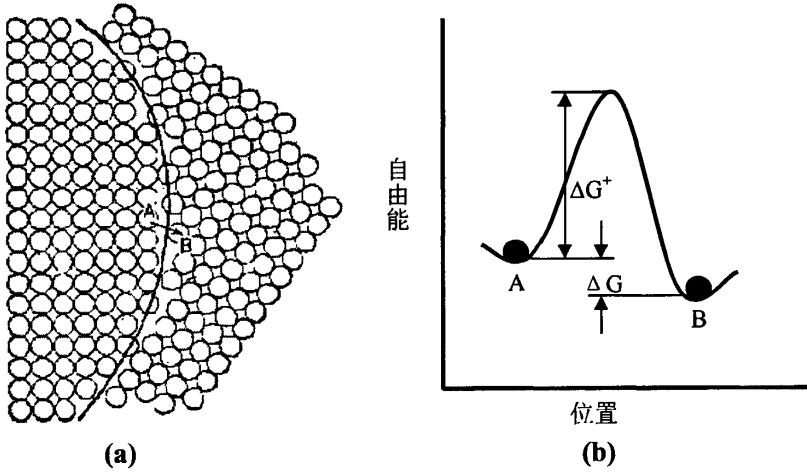


图 1-1 (a) 界面结构; (b) 原子跃迁的能量变化

长大速率  $U$  与温度  $T$  的关系式:

$$U = \left(\frac{RT}{Nh}\right) \left(\lambda\right) \left[\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right] \exp\frac{\Delta S^+}{R} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H^+}{RT}\right) \quad (1-13)$$

式中  $\lambda$  为每一次跳跃的距离。此式与  $U = U_0 \exp\left(-\frac{E_v}{RT}\right)$  相当,  $E_v$  为激活能。这就是说长大速率随温度按指数规律增加。

假如所有的晶界能量相等, 则界面间交角成  $120^\circ$ 。假如我们考虑一个二维的例子来说明, 则只有具有直线边的六边形的晶粒才能在晶粒之间形成  $120^\circ$  角。边数较少的晶粒, 从中心看时其界面为凹形, 图 1-2 示出具有不同边数的晶粒形状。

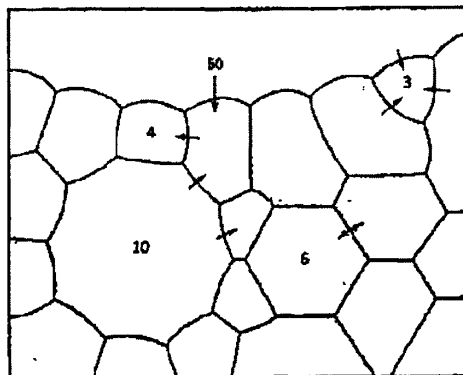


图 1-2 多晶试件示意图



由图 1-2 可以看出,当边数从少于 6 增至多于 6 时,界面曲率的符号发生变化;并且曲率半径越小,则边数比 6 差得越多。箭头表示界面迁移的方向。少于六条边的晶粒趋于变小,而多于六条边的晶粒趋于长大。

对任何一个晶粒来说,每条边的曲率半径都和晶粒的直径成正比,因此驱动力,以及由此引起的晶粒长大速率,和晶粒的尺寸成反比:

$$\dot{d} = \frac{d(d)}{dt} = \frac{k}{d} \quad (1-14)$$

积分:

$$d - d_0 = (2k)^{1/2} t^{1/2} \quad (1-15)$$

式中,  $d_0$  是时间为零时的晶粒直径,  $d$  为晶粒直径,  $t$  为时间。

### 1.2.3 烧结过程气孔的演化

在烧成过程中的变化,除了晶粒的尺寸和形状发生改变外,气孔的尺寸和形状也会发生变化。起始时存在的气孔可能改变形状,变成槽状或孤立的球形,而不一定改变其大小。然而,更常见的是气孔的大小和形状在烧成过程中都发生变化,当烧成继续进行,气孔在形状上变得更接近球形,并且尺寸变得更小,如图 1-3 所示。成型后的粉料压块在烧成之前是由许多单个的晶粒组成的,这些单个晶粒被 25~60% 体积的气孔隔开,气孔率的大小取决于所用的特定材料和成型方法。

导致致密化的自由能变化是通过固-气界面的消除而使表面面积减小和表面自由能下降。与此同时常常形成新的但能量更低的固-固界面。粒度为 1 微米材料烧结时所发生的自由能净降级约相应于 1 卡/克。在微观尺度上,传质受曲面两边的压差和自由能变化的影响。

在烧结的早期最重要的是表面扩散(这只影响颗粒间的颈部直径,而不影响收缩或气孔率);随后,晶界扩散和体积扩散变得比较重要。随着过程连续进行,形成一种气孔和固体都是连续的过渡状态的显微组织,接着在较后的阶段气孔就被相互隔开,成为孤立状态。在过程的较后阶段只有两种机理是重要的:晶界为扩散源的晶界扩散和晶界为扩散源的晶格扩散。对于一个近于球形的气孔来说,物质向气孔的流量可以近似表示为:

$$J = 4\pi D_v \Delta c \left( \frac{rR}{R-r} \right) \quad (1-16)$$

式中  $D_v$  为体积扩散系数,  $\Delta c$  为过剩空位浓度,  $r$  为气孔半径,  $R$  为有效物质源半径。如图 1-4 所示, 对于晶界上具有大小相同的许多气孔的样品来说, 气孔愈多时, 平均扩散距离愈小, 而气孔率较高的样品, 其气孔消除更快。

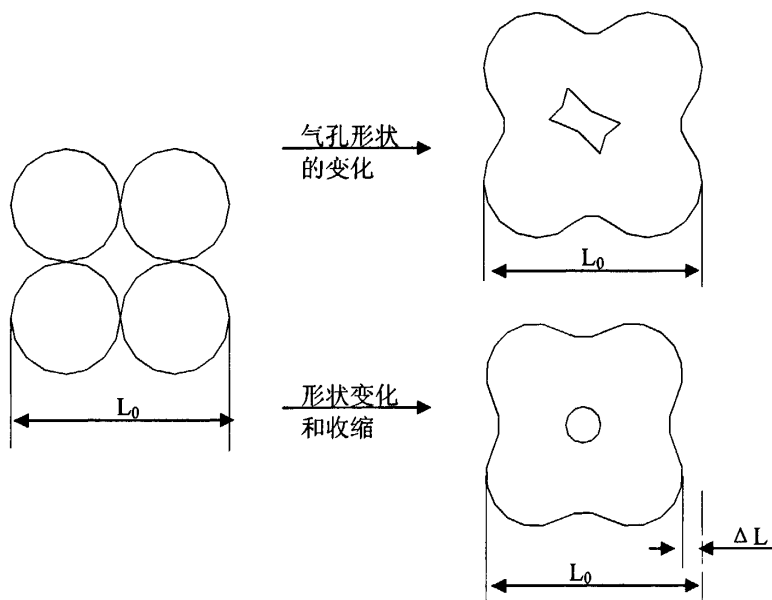


图 1-3 气孔变化的示意图

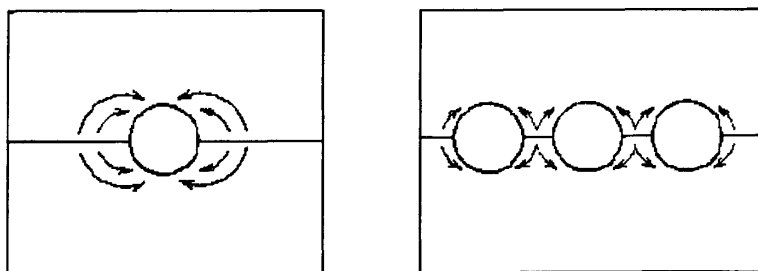


图 1-4 物质向气孔的传质

不仅气孔消除的动力学能够导致“稳定”和残余的气孔率, 而且在某些情况下也可能导致具有热力学上亚稳平衡的气孔形状。气孔-晶界相交处有一个二面角  $\Phi$ , 可由有关的界面能来决定:

$$\cos \frac{\phi}{2} = \frac{\gamma_{gb}}{2\gamma_s} \quad (1-17)$$

在大多数情况下纯氧化物的二面角大约为  $150^\circ$ , 球形气孔是很好的近似; 但对  $\text{Al}_2\text{O}_3+0.1\%\text{MgO}$ , 该值为  $130^\circ$ , 对不纯碳化硼, 该值约为  $60^\circ$ 。对这些材料来说,

必须考虑非球形气孔的后果。

#### 1.2.4 陶瓷烧结收缩

上一节中有提到，成型后的陶瓷生坯不可避免地存在气孔，而气孔率在烧结过程中总是有降低的趋势，气孔率降低导致的致密化过程使得烧结体表现为宏观层面上的收缩，烧缩的体积等于排除的气孔体积。通过向配料里加入非收缩材料可以显著地降低烧缩量。耐火粘土砖的制造通常加入熟料(预烧过的粘土)以减少烧缩。

假如使烧成进行到完全致密化，则原始存在的气孔率百分数等于烧成期间产生的收缩。这通常等于 35%或 12%~15%的线收缩，因而在保持高精度公差中造成困难。然而，主要困难是由于瓷件不同部位的不同烧缩量所引起的翘曲或扭曲。非均匀收缩有时甚至引起裂缝的张开。

烧成期间变形的主要原因是生坯内密度的波动。生坯内气孔率的不同有许多原因。烧成后的密度几乎是均匀的，所以生坯内低密度部分的收缩大于高密度部分的收缩。在压制的瓷件中，模内的压力差异使压件的不同部分有不同的压实程度；通常中心部分的收缩大于端部的收缩，起始为圆柱形的样品经收缩成为沙漏状。

在烧成期间，变形的另一个原因是由于温度梯度的存在。假如坯件是放在平板上并从上面加热，则在坯体的顶部和底部之间有一个温差，以至顶部的收缩比底部的大，于是产生相应的变形。在某些情况下，即使收缩是不均匀的，重力应力可能足以使坯件摊平下来。在温度分布、变形及应力作用下产生的形变之间的关系是错综复杂的，并难于进行定量分析。烧成变形的另一原因是在成型过程中片状粘土颗粒有择优取向。这使干烧和烧缩均具有方向性。如图 1-5 所示。图中 (a)为压制的坩埚由于生坯密度不均匀而产生的差异收缩；(b)为面砖因温度梯度而产生的差异收缩；(c)为瓷件因重力下沉造成的差异收缩；(d)为由于坯体放置的摩擦力造成差异收缩。

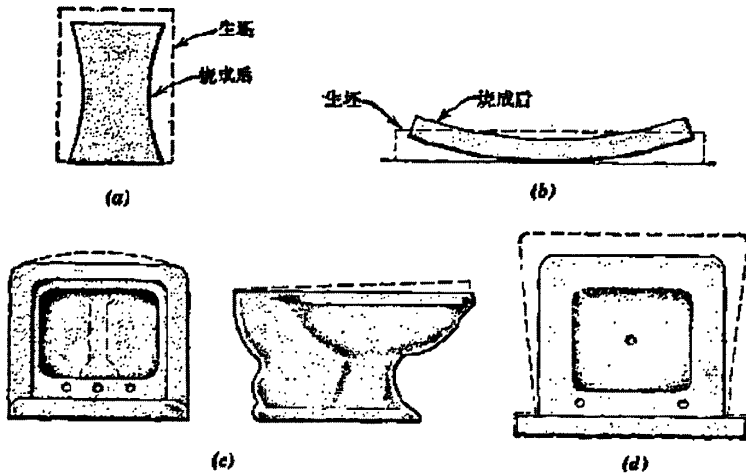


图 1-5 烧成收缩

### 1.3 晶粒生长动力学因子与分维值

#### 1.3.1 晶粒生长动力学因子

上一节介绍烧结的基本原理，其中包括了晶粒的生长、晶界的移动等。具体来说，晶界的移动主要受晶粒尺寸、温度以及杂质等因素影响。较小的晶粒对于晶界上原子的运动提供较大的驱动力<sup>[4]</sup>，可表示为式(1-14)，其积分式(1-15)可表示为下式：

$$R^2 - R_0^2 = 2at \quad (1-18)$$

式中， $R$  为晶粒半径， $t$  为时间， $a$  为常数。这就是所谓的抛物线晶粒生长定律。可见，陶瓷截面中平均晶粒面积将随时间而线性增大，当起始晶粒相对很小时( $R_0 \rightarrow 0$ )则平均晶粒直径与时间的平方根成正比。

在更多的实践中发现，陶瓷晶粒生长的数据常常偏离该抛物线定律，为此，最好把上式改写为更通用的式子：

$$R^k - R_0^k = 2at \quad (1-19)$$

式中，指数  $k$  的值通常是 2~4。一种解释是由于杂质在晶界的析出，另一种原因是第二相的出现或晶界能的各相异性。当  $R \gg R_0$  时，上式可写成：

$$R = at^{1/k} \quad (1-20)$$

式中， $a$  是一个常数。对于大量晶粒，上式应该写成：

$$\bar{R} = at^{1/k} \quad (1-21)$$

式中， $\bar{R}$  为晶粒的平均半径，该式也可用平均晶粒面积  $\bar{A}$  来表示，由于  $\bar{A} = \pi \bar{R}^2$ ，

则有：

$$\bar{A} = C_0 t^{2/k} \quad (1-22)$$

式中， $C_0$  为常数。当晶粒面积和时间都以对数坐标表示时，可得直线关系式：

$$\log \bar{A} = (2/k) \log t + C \quad (1-23)$$

这里  $k$  通常称为晶粒生长的动力学指数。实验和模拟的结果均表明， $k$  值通常不是常量，而会随时间延长而减小。

### 1.3.2 晶界分维值

陶瓷显微结构不规则特性采用分形理论处理，应用不同的量尺长度  $\varepsilon$  去测量一个显微组元(如晶界或位错)的表观长度  $L(\varepsilon)$ ，类似与 Richardson 表征海岸线的方法<sup>[5]</sup>。根据关系式

$$L(\varepsilon) \sim \varepsilon^{1-D} \quad (1-24)$$

式中  $D$  为分维值。取对数，可得双对数关系式：

$$\log L(\varepsilon) = (1-D) \log \varepsilon + C \quad (1-25)$$

式中  $C$  为一个常数。具体操作时先把有关显微组元的照片以不同倍数放大(最大相差约 2 个数量级)，然后用一个固定尺度测量其表观长度，再把测量值换算回未放大时对应的数值，从而得到各组  $\varepsilon$  与  $L(\varepsilon)$  数据，最后利用式(1-25)进行双对数坐标上数据的线性拟合，由所得直线的斜率算出相应的分维值  $D$ 。而线性拟合的精度由  $R^2$  值表示，即：

$$R^2 = \frac{(n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i)^2}{(n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2)(n \sum y_i^2 - (\sum y_i)^2)} \quad (1-26)$$

当  $R^2$  值靠近 0 时，意味着拟合精度很差；当  $R^2$  值趋近 1 时，意味着拟合精度很高，由此线性回归拟合得到的直线也就是有意义的。

对于诸如晶界那样闭合的显微组元，还可以采用 Mandelbrot 的长度-面积关系式<sup>[6]</sup>：

$$P \sim A^{D/2}, \quad (1-27)$$

式中  $P$  为周长， $A$  为面积， $D$  为分维值，其对数表达式为：

$$\log(P) = (D/2) (\log A) + C \quad (1-28)$$

式中  $C$  为常数。实际测量时，先把相关显微照片以大约 10 种，最大相差 2 个数量级的不同倍数放大；然后用一个单位长度  $\varepsilon$  测量其表观长度  $P$ ，并用对应的单

位面积  $\varepsilon^2$  测量其表观面积  $A$ ；再把测量值换算回未放大时对应的数值，从而得到各组  $A$  与  $P$  数据；最后利用式(1-28)进行拟合，由直线的斜率算出该显微组元的分维值  $D$ 。对于晶界那样的闭合图形，采用上述两种方法都可得到几乎相等的分维值。

## 1.4 陶瓷烧结仿真的国内外研究状况

### 1.4.1 晶粒生长仿真的研究状况

在晶粒生长仿真的算法研究上主要有：有限元法(FE)、有限差分法(FD)、蒙特卡罗方法(MC)、经典分子动力学方法(MD)、第一原理分子动力学方法。这里，模拟晶体生长时主要介绍三种方法：MC、MD 及第一原理分子动力学方法<sup>[7,8]</sup>。

1) MD 法：从原子尺度上研究体系中与时间和温度有关性质的模拟方法，它可以提供微光结构、运动以及它们和体系宏观性质之间关系的极其明确的图像。其基础在与势能模型的构造。首先需要建立一组分子的运动方程，然后通过直接对系统中的一个分子运动方程与动量，即在相空间的运动轨迹，再利用统计计算方法得到多体系统的静态和动态特性，从而得到系统的宏观性质。使用于：孤立宏观团簇的模拟，固体结构相变、玻璃相变、晶化过程的模拟、以及在固体(晶体)表面的原子、分子吸附现象的模拟等。

缺点：计算机程序较复杂，计算量大，占内存也多。

2) 第一原理分子动力学方法：如果发生等离子振荡、电离和中和、电子跃迁、隧道效应以及电流之类的电子运动状态变化，电子的运动状态的变化远比原子核的运动变化快。过程：以多种时间步长正确地求出体系的电子状态，并通过更换原子位置计算作用于每个原子核上的力。

3) MC 法：亦即随机模拟、随机抽样技术或统计试验。使用于：原子尺度和显微尺度的模拟。表面和界面、扩散、相变、聚合物、外延生长及结构、异相界面、晶体生长、断裂及材料热力学性能。

优点：对于无法给出解析解的多粒子、多自由度体系的复杂问题时，不拘泥于每个个体，而是利用一个可以描述系统特征的简单有效的随机模型来对问题进行数值求解。

其中最常使用的是 Monte Carlo 方法。国内使用 Monte Carlo 方法进行晶粒

生长的计算机仿真的有：中南大学的刘祖耀、郑子樵<sup>[9,10]</sup>等，电子科技大学的陈伟元、钟晓征等<sup>[11]</sup>，南昌大学的肖贡强、王丽娟等<sup>[12]</sup>，山东大学的张继祥<sup>[13,14]</sup>；北京科技大学的王浩等、刘国权<sup>[15]</sup>等，华中科技大学的丁恒敏<sup>[16]</sup>等；国外：印度的 Choudhury S 和 Jayaganthan R<sup>[17]</sup>，日本的 Ogibayashi S<sup>[18]</sup>，英格兰的 Qiu FL, Egerton TA<sup>[19]</sup>等，美国的 Kinderlehrer D, Livshits I, Ta'Asan S<sup>[20]</sup>及 Francis AJ 和 Roberts CG<sup>[21]</sup>等，斯洛伐克的 Morhacova E 和 Morhac M<sup>[22]</sup>，韩国的 Lee DK, Ko KJ, Lee BJ<sup>[23]</sup>等，瑞士的 Haghghat SMH<sup>[24]</sup>，墨西哥的 Ramirez A, Carrillo F, Gonzalez JL<sup>[25]</sup>等。

#### 1.4.2 气孔演化仿真的研究状况

在较早年气孔的研究中，气孔的收缩与其配位数密切相关。一个气孔被N个晶粒包围，N就是这个气孔的(晶粒)配位数。假定烧结体基体颗粒或晶粒是均匀分布的，气孔的配位数也可用作气孔行为的判据。

1967年 Kingery 和 Francois 最先认定对由晶粒包围的大孔存在一个临界的配位数  $N_c$ 。当包围气孔的晶粒之间的两面角  $\Phi$  相同时，若某气孔  $N > N_c$ ，气孔与晶粒的界面凸向气孔，气孔长大；而  $N < N_c$  的气孔，该界面凹向气孔，气孔收缩。空位由气孔体积扩散至晶界而湮灭，最终导致气孔消除<sup>[26]</sup>。

1984年, Lange 介绍了 Cannon 的一个当时还没来得及发表的观点<sup>[27]</sup>。Cannon 认为，以  $N < N_c$  作为气孔具有收缩乃至消失可能性的判据是成立的。但以  $N > N_c$  作为气孔一定长大的判据可以讨论。他认为，即使  $N > N_c$  的大气孔也会有某些收缩而达到一个平衡尺寸。该气孔的存在，使烧结体的烧结终点密度低于相应材料的理论密度。

$N > N_c$  的大孔如果收缩，必然伴随着相邻晶粒的生长，这不仅被  $\text{BaTiO}_3$  的烧结实验证实<sup>[28]</sup>，而且在理论上也引起了人们的极大兴趣。

英国的 J. Pan、H.N. Ch'ng 和 A.C.F. Cocks 对大气孔的烧结动力学进行了研究<sup>[29]</sup>，提出大孔的消失不是由配位数决定的。如果晶粒是等轴的，则总的自由能图 1-6(b) 小于图 1-6(a)。因为自由能与气孔的表面能减少有关，并且晶界自由能不增加因为晶粒保持等轴。所以大孔的消失不是由配位数来判断；大孔消失的关键条件是晶粒在烧结过程中保持等轴。

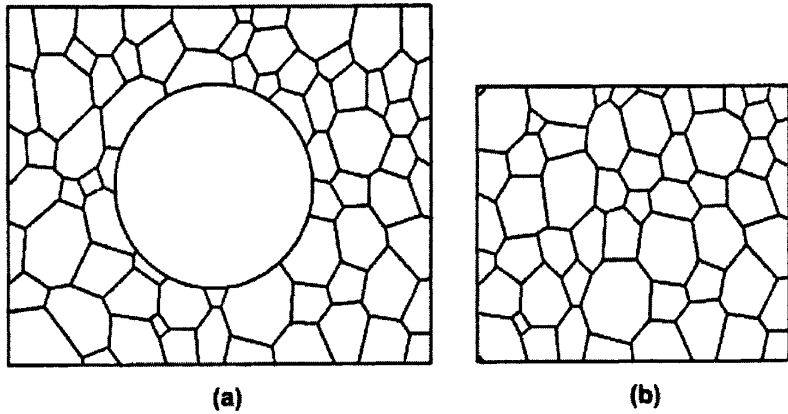


图 1-6 一个大孔消失的示意图

另外,中国科学院上海硅酸盐研究所的施剑林提出了在固相烧结过程中的气孔模型及致密化方程<sup>[30,31]</sup>;中国科学技术大学的 X.N. Jing 和 J.H. Zhao 等模拟了烧结过程中气孔对各相异性晶粒生长的影响<sup>[32]</sup>;日本的 F. Wakai, T. Akatsu 和 Y. Shinoda 对闭口气孔的收缩及消失进行了分析<sup>[33]</sup>;德国的 G. Tomandl 和 P. Varkoly 基于晶界曲率和气孔表面迁移率的理论分析了烧结过程的晶粒生长和气孔的收缩<sup>[34]</sup>;新墨西哥的 Veena Tikare 和 Elizabeth A. Holm 对在热梯度的情况下的晶粒生长和气孔的迁移进行讨论<sup>[35]</sup>。

### 1.4.3 烧结致密化及变形的研究状况

烧结作为粉末的固结过程,在绝大多数情况下,目的是使烧结体获得最大的致密程度。这个过程称为致密化。

烧结致密化在表观上是指粉末烧结过程的收缩,可以用试样的线收缩、体积收缩和孔隙度的减少作为表征参数。在致密化理论研究的前期,人们就广泛地用经验的方法或称之为唯像的方法研究烧结收缩的致密化过程。

Balsh、Pines、Audrievskii、Makipirtti、Tikkanen和Makipirtti、Ivenson和Pajovnik 等人做了大量有代表性的唯像致密动力学分析,所得到的经验方程的类型和相应文献列于表1-1。为了便于比较,除了类型4和7,其它方程的致密化表征参数都根据类型5的Ivensen致密化参数进行了适当整理。



表1-1 收缩致密化经验方程类型

类型	研究者(年代)	方程形式	参考文献
1	Balshin(1948)	$\frac{v}{v_{in}} = -k_1[1 - \exp(-k_2 t)]$	[36]
2	Pines(1953,1954)	$\frac{v}{v_{in}} = (1 - kt^n)$	[37,38]
	Audrievskii(1958)	$\frac{v}{v_{in}} = (1 - kt^n)$	[39]
3	Makipirtti(1959)	$\frac{v}{v_{in}} = (1 + kt^n)^{-1}$	[40]
4	Tikkanen	$\frac{V_0 - V_s}{V_s - V_t} = kt^n$	[41]
	Makipirtti(1965)	$\frac{v_s}{v_p} = \text{常数} = v$	
5	Ivensen(1971)	$\frac{v}{v_{in}} = (1 + kt)^{-n}$	[42]
6	Pejovnik Smolej(1979)	$v = \frac{k_1}{t + k_2} + k_3$	[43]
7	其它研究者	$\frac{X_s - X_0}{X_0} = kt^n$	

表中 $V_s$ 为烧结一段时间后的试样体积,  $V_0$ 为生坯试样体积,  $V_t$ 为全致密试样体积,  $v_p$ 为生坯孔洞总体积,  $v_s$ 为烧结 $t$ 时间时的孔洞总体积,  $v_{in}$ 恒温烧结时的 $(v_s/v_p)$ ,  $v$ 为烧结 $t$ 时间时的 $(v_s/v_p)$ ,  $X$ 为表征测量参数(长度, 体积, 密度或孔隙度), 烧结时间 $t$ 时 $X=X_s$ , 生坯状态 $X=X_0$ ;  $k$ 、 $k_1$ 、 $k_2$ 、 $n$ 是正常数, 不同方程有不同的具体内容; 1~3类型方程是Ivensen进行了适当整理的表达形式。

国内外学者进行烧结致密化及变形仿真研究的主要方法是本构律和有限元分析方法。如, 新加坡Zeming He和J. Ma利用本构模型分析了氧化铝陶瓷<sup>[44,45]</sup>及PZT陶瓷的致密化<sup>[46,47]</sup>; 法国HongGee Kim和Olivier Gillia等人利用本构模型对氧化铝陶瓷的烧结变形进行有限元分析<sup>[48,49]</sup>; 英国Ozkan和Briscoe对含密度分布的致密化方程积分以对圆柱形的氧化铝进行变形分析<sup>[50]</sup>; 澳大利亚的A. Tselikh, W.Thompson等提出了一个陶瓷烧结过程的有限元几何模型<sup>[51]</sup>; 然而, 基于本构律的有限元分析方法计算量大而且不能够分析微观结构的演化, 所以, 在近几年

英国S. Kiani和J. Pan等人在本构方程的基础上提出了利用烧结过程的致密化曲线的有限元分析方法<sup>[52,53,54,55,56]</sup>。

## 1.5 晶粒生长的计算机模拟仿真

本论文是基于前人的基础上进行的,其中包括陶瓷理论基础研究和计算机仿真技术。研究成果主要有熊兆贤老师的微观结构表征<sup>[57]</sup>、分形研究<sup>[1]</sup>、陶瓷材料的晶粒生长动力学仿真<sup>[58,59]</sup>,沈晓勇的陶瓷材料微观演化模型和仿真研究<sup>[60]</sup>,方翔的陶瓷晶粒生长仿真的三维扩展及并行方式研究<sup>[61]</sup>,吉国力老师及林耘<sup>[62]</sup>和杨艺鹏同学的有关仿真算法上的改进<sup>[63]</sup>。所以,本节将介绍本课题已有且与本论文相关的研究方法及结果等。

### 1.5.1 理论基础

#### 1.5.1.1 钛酸钡系陶瓷结构

晶粒生长仿真以钛酸钡系的  $ABO_3$  型立方钙钛矿结构为模型。钛酸钡系陶瓷在室温时的  $ABO_3$  型立方钙钛矿结构单元如图 1-7 所示。

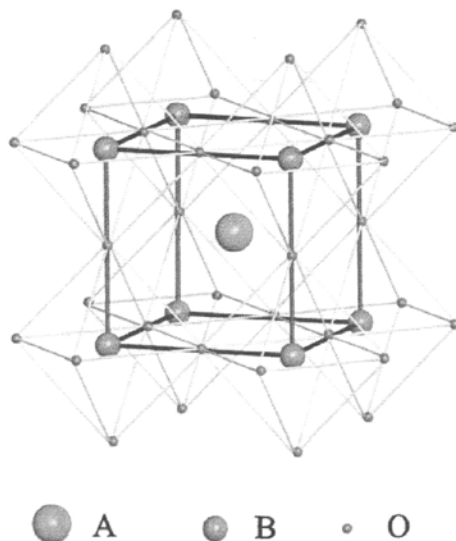


图 1-7  $ABO_3$  型立方钙钛矿结构单元

#### 1.5.1.2 晶粒中离子的受力情况

晶粒边界的原子同晶粒内部的原子同受库仑力的作用,但边界上的原子在有些方向上没有其他原子,所以受力不平衡。他们所受的库仑力可用下式求得:

$$\bar{F} = k \sum_i \frac{Q_i q}{r_i} \quad (1-29)$$

其中  $k$  为库伦常数,  $Q_i$  为带电量,  $q$  为原子周围的原子的带电量,  $r_i$  为它们两者的连线的矢量。对于晶粒内部的原子, 合力  $F$  会接近 0, 对边界上的原子这一合力相对较大。

边界上的原子(离子)也不会仅由于库仑力作用就发生跃迁。它们与相连的其他原子间结合还有一定的结合能。原子要跃迁还要能够克服这一结合能才有可能。热振动的原子, 要获得大于  $G$  的能量的涨落概率:

$$p = e^{-\frac{G}{k_b T}} \quad (1-30)$$

原子只有克服了结合能, 库仑力才能够拉动原子, 直到原子到达一个新的位置与其它原子重新结合。

在二维情况下, 离子所受库仑力为:

$$F = - \left( k \frac{Q_1 Q_2}{r^2} + k \frac{Q_1 Q_3}{r^2} + k \frac{Q_1 Q_4}{r^2} + k \frac{Q_1 Q_5}{r^2} + k \frac{Q_1 Q_6}{r^2} \dots \right) \quad (1-31)$$

可以从上式看出, 距离超过 4 倍离子直径的离子对库仑力影响很小, 可忽略。则在给定方向  $\theta = \arctan F_x / F_y$  下, 合力的大小为:

$$\begin{cases} F_x = \sum_i F_i \cos \theta_i \\ F_y = \sum_i F_i \sin \theta_i \end{cases} \quad (1-32)$$

如图 1-8 中黑色离子, 除了受本晶粒的作用力外, 还受近邻晶粒中离子的作用力。

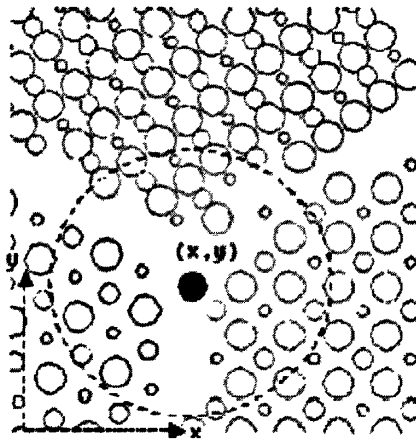


图 1-8 晶粒边界原子的处理方法示意图

因此，此离子所受的合力为：

$$\begin{cases} F_x = F_{ix} + F_{ax} = -KQ_1 \left( \sum_i \cos \theta_i \sum_n \frac{Q_n}{n^2 r_i^2} + \cos \theta_1 \sum_j \frac{Q_j}{l_j^2} \right) \\ F_y = F_{iy} + F_{ay} = -KQ_1 \left( \sum_i \sin \theta_i \sum_n \frac{Q_n}{n^2 r_i^2} + \sin \theta_1 \sum_j \frac{Q_j}{l_j^2} \right) \end{cases} \quad (1-33)$$

式中， $i$  为本晶粒中的  $i$  方向， $n$  为这  $i$  个方向之一上的第  $n$  个离子， $l$  为外晶粒中第  $j$  个离子所考虑的晶粒的距离， $\theta_i$ 、 $\theta_1$  则分别为第  $i$  条直线、第 1 个外部离子和本离子的连线与坐标轴夹角。

在三维情况下，离子所受的合力为：

$$F = kQ_i \sum_i \left( \frac{Q_i}{(Nr)^2 + R^2} \frac{Nr}{\sqrt{(Nr)^2 + R_i^2}} \right) = kQ_i \sum_i \left( \frac{Q_i Nr}{[(Nr) + R_i^2]^{\frac{3}{2}}} \right) \quad (1-34)$$

式中， $i$  代表层中第  $i$  个离子， $Q_i$  为它的电荷， $R_i$  为它与圆形区域的圆心的距离， $N$  为第几层， $r$  为离子间的最小距离。当  $N$  大于某一值时，它对计算离子的合力一般很小，可以忽略不计。

### 1.5.1.3 坐标计算

在二维情况下，选取  $ABO_3$  型立方钙钛矿结构 3 个有代表性的截面：垂直晶胞表面的(001)晶面、经过晶胞面对角线的(110)晶面、经过晶胞体对角线的(111)晶面。如图 1-9 所示。

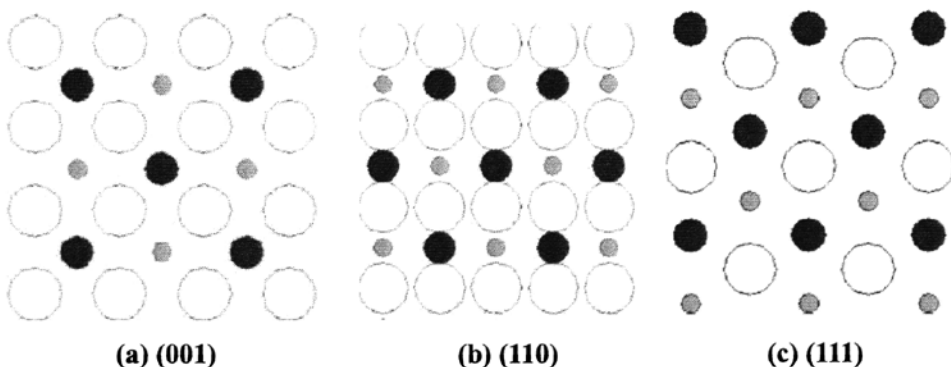


图 1-9  $ABO_3$  型结构的截面离子分布图示意图

假设原子  $P$  为  $ABO_3$  中的  $A$  类原子，坐标为  $(x, y)$ ，在(001)晶面下，其近邻原子  $P'$  坐标为  $(x', y')$ 。计算公式如下：

$$\begin{cases} x' = x + |PP'| * \cos(\alpha + (\pi/2) * rand) \\ y' = y + |PP'| * \sin(\alpha + (\pi/2) * rand) \end{cases} \quad (1-35)$$

式中  $|PP'| = a_0 * \sqrt{2}/2 * r$  ( $a_0$  为晶胞参数,  $r$  为原子半径),  $0 < \alpha < 2\pi$ ,

$rand = \begin{cases} 1,3.(P' \text{为} B \text{类原子}) \\ 0,2.(P' \text{为} O \text{类原子}) \end{cases}$   $rand$  表示  $P'$  相对于  $P$  的近邻位置, 可知  $P'$  的原子类

型。(110)或(111)情况同理可推。

在三维情况下, 假设原子  $P(x, y, z)$  为  $ABO_3$  中的 A 类原子, 其近邻有 8 个 B 原子和 12 个 O 原子, 在不考虑晶粒随机取向时, 其近邻原子  $P'$  坐标计算如下:

$$\begin{cases} x' = x + P\_P' dx[rand] * r * a_0 \\ y' = y + P\_P' dy[rand] * r * a_0 \\ z' = z + P\_P' dz[rand] * r * a_0 \end{cases} \quad (1-36)$$

式中,  $rand$  为整数且  $0 \leq rand \leq 19$ ,  $rand$  用来表示  $P'$  相对于  $P$  的近邻位置。

$P\_P' dx[20], P\_P' dy[20], P\_P' dz[20]$  数组分别存放每个近邻位置与  $P$  原子在  $x, y, z$  方向上的相对单位距离。

考虑随机取向时, 取向可用三个角  $\psi, \theta$  和  $\phi$  表示, 即欧拉角,  $0 < \psi, \theta, \phi < 2\pi$ 。则有坐标变换公式:

$$\begin{cases} x = x'(\cos\phi\cos\psi - \sin\phi\sin\psi\cos\theta) + y'(-\sin\phi\cos\psi - \cos\phi\sin\psi\cos\theta) + z'\sin\psi\sin\theta, \\ y = x'(\cos\phi\cos\psi + \sin\phi\sin\psi\cos\theta) + y'(-\sin\phi\cos\psi + \cos\phi\sin\psi\cos\theta) - z'\sin\psi\sin\theta, \\ z = x'\sin\phi\sin\theta + y'\cos\phi\sin\theta + z'\cos\theta. \end{cases} \quad (1-37)$$

将式(1-35)计算出的  $P'$  坐标( $x, y, z$ )通过坐标变换公式(1-37), 得出加入了晶粒随机取向之后  $P'$  的坐标( $x', y', z'$ )。

## 1.5.2 原子线度三维仿真软件的设计

### 1.5.2.1 原子线度三维仿真的主要思路

从原子线度出发, 采用钛酸钡系( $ABO_3$ )型的钙钛矿结构作为模型, 综合考虑在原子运动层次上作用力、能量、温度等因素对晶粒生长的影响, 以 Microsoft Visual C++ 和 OpenGL 作为编程工具实现这一模型。不仅用不同的半径代表不同的原子, 而且利用坐标变换使每个晶粒具有不同的随机取向, 使得仿真获得的图形对应于高分辨透射电镜照片(HRTEM)。从而不仅能方便地看清楚各个晶粒的不同取向, 而且能容易分辨出晶粒边界区域各个原子(离子)的排布情形。这样从原

子线度考察晶粒的生长过程,更接近于实际陶瓷的制备情形有利于把每个原子受到周围各种原子离子作用效果逐个加以考虑,从而获得更加接近于实际陶瓷晶粒生长演化过程的系列化图谱,并得到相应的量化数据,诸如在不同生长时刻晶粒大小的统计分布以及平均晶粒大小与生长时间的关系曲线,进而可推算晶粒生长的动力学指数等。

### 1.5.2.2 原子线度三维仿真程序流程图

程序流程图如图1-10所示。原子线度仿真的具体步骤分为两大部分:种子的产生和晶粒的生长。先应用Monte-Carlo方法随机产生一定数目( $N_0$ )的初始种子,并随机产生每个晶粒的随机取向(用欧拉角)表示,并按选定的原子半径 $r$ 按随机产生的原子坐标画出种子的图形;在接着的晶粒生长阶段,还会有新的种子产生,具体数目由种子激活系数 $\alpha$ ,烧结温度和初始种子数目( $N_0$ )决定,即新种子数 $N = N_0 - \exp(\alpha T)$ ,而围绕种子区域的原子以一定的概率添加上去,并按相应的晶体结构 $ABO_3$ 排布;当晶粒长大遇到另一个晶粒时,由于弯曲状晶界两边具有不同的自由能,处于晶界上的原子会从晶界的凸面移向凹面,如图1-1(a)所示,其宏观效果就是晶界朝向曲率中心移动,大晶粒吞并小晶粒而长得更大,总的晶粒数目逐渐减少,而平均尺寸不断增大<sup>[64]</sup>。

### 1.5.2.3 核心生长过程描述

假设晶粒 $k$ 的原子 $k_1$ 的第 $j$ 次生长的过程如下:(其中 $1 \leq k \leq$ 总晶粒数, $1 \leq j \leq$ TimesDlg.m\_times(总生长次数))。

(1) 与当前晶粒 $k$ 的每个原子比较距离,得到原子 $k_1$ 所有的次近邻原子和近邻原子数。如果发现原子 $k_1$ 已经是内部原子了,则跳过下面的步骤,计算 $k_{i+1}$ 原子,否则继续执行步骤(2)。

(2) 随机选择原子 $k_1$ 的一个近邻位置,并根据 $ABO_3$ 型的原子分布计算其坐标 $(x_i, y_i, z_i)$ 。假定此位置要长出一个新原子,计算 $(x_i, y_i, z_i)$ 与当前晶粒 $k$ 中所有原子的距离,如果与本品粒某个原子的距离小于最小的原子间距,则说明在 $(x_i, y_i, z_i)$ 位置本来已经存在一个原子,则跳过下面的步骤否则继续执行步骤(3)。

(3) 计算 $(x_i, y_i, z_i)$ 与其他晶粒,假定为晶粒 $j_1$ 的每个原子的距离,当与晶粒 $j_1$ 的某个原子 $j_{11}$ 的间距小于一个原子直径(此参数可以设置更改)时,说明晶粒 $k$ 和晶粒 $j_1$ 已经发生接触,此时应考虑晶粒 $k$ 和晶粒 $j_1$ 之间的结合力大小,在 $(x_i, y_i, z_i)$ 位

置停止生长新原子。如果发现原子 $k_1$ 周围的近邻原子数小于原子 $j_{11}$ 周围的近邻原子数，则说明晶粒 $k$ 对原子 $k_1$ 的结合力小于晶粒 $j_1$ 对原子 $k$ 的结合力，将原子 $k_1$ 从

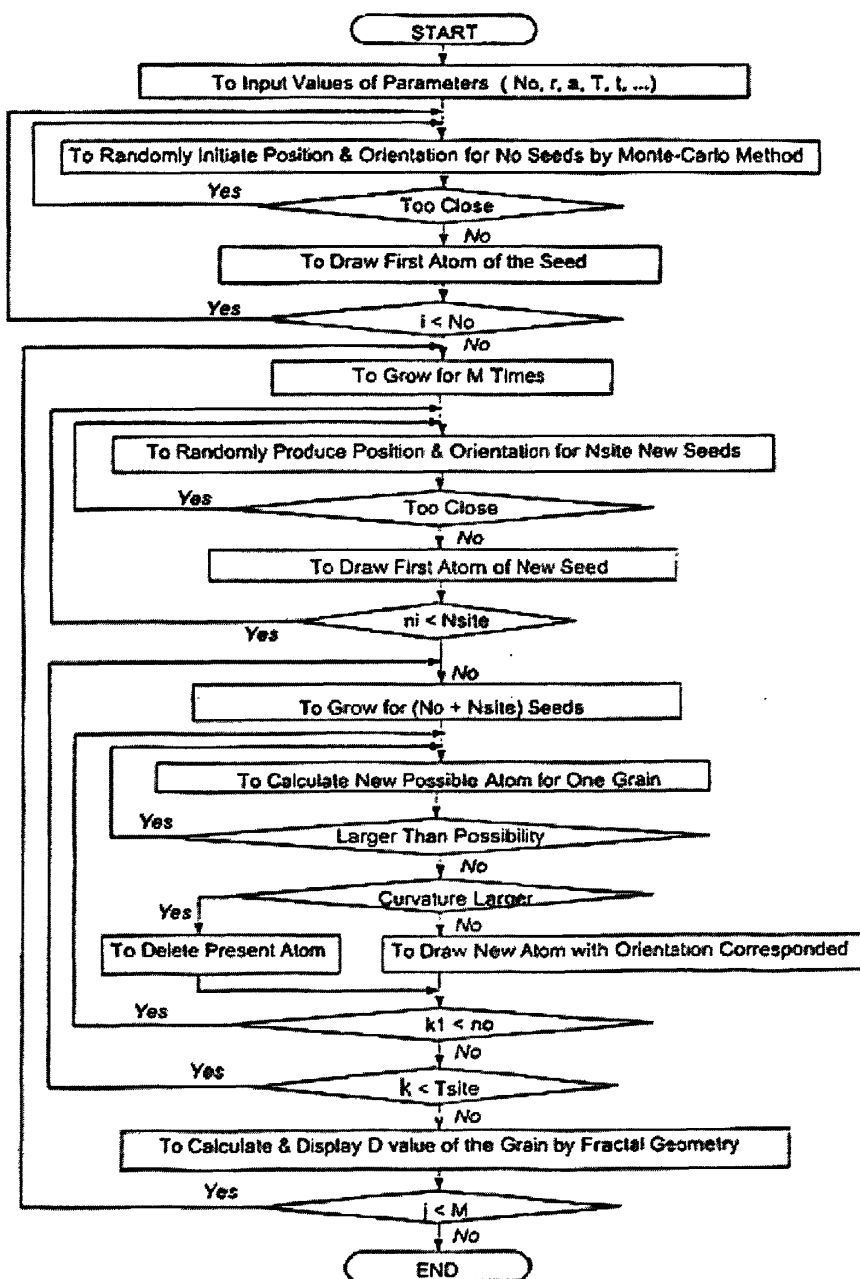


图 1-10 仿真程序流程图

晶粒 $k$ 中删除并跳过下面的步骤；否则继续执行步骤4。

(4) 在 $(x_i, y_i, z_i)$ 位置长出晶粒 $k$ 的一个新原子。晶粒 $k$ 的原子 $k_1$ 的第 $j$ 次生长过程结束。

当每个晶粒的每个原子都按上述步骤完成了给定的生长次数之后整个生长过程结束。

### 1.5.3 原子线度三维仿真软件的实现

此仿真程序实现的功能有：

- I. 三维图形显示、保存和缩放。
- II. 三维图形的截面图，实现多层度、多角度的观察晶粒生长的微观演化过程。
- III. 三维图形的旋转，实现多方位、多角度的观察晶粒生长的微观演化过程。
- IV. 仿真数据输出。仿真数据有自动保存功能，主要有两类：一类是用于绘制阶段性图形的文件，保存原子类型、半径和颜色等数据；一类是用于定量数据分析的文件，即保存不同生长时间下的晶粒数、原子数、边界原子数和空位数等等。

## 1.6 本论文的主要研究内容

本论文主要研究实际陶瓷的合成制备及其烧结过程的计算机模拟仿真。一方面采用固相法合成  $\text{BaTiO}_3$  和 PZT 陶瓷，获得 SEM 照片的微观结构和 CCD 照片的宏观结构，及气孔率和收缩率的定量数据。结果表明烧结体随着气孔的减少而收缩。另外用 HP 测量仪测量不同气孔率样品的电容率，表明在气孔率减小的同时电容率逐渐变大；另一方面在原有仿真基础上，进一步将陶瓷烧结理论应用于计算机模拟仿真。仿真方面新加入的内容主要有：气孔、烧结收缩、介电性能预测。在原子线度陶瓷晶粒生长模型的基础上，将气孔引入到晶粒生长过程中，实现微观结构上带有气孔的陶瓷晶粒生长仿真。仿真中获得相应的晶粒生长动力学指数和晶粒晶界分维值，并进行分析。结果表明，气孔的引入使陶瓷性能指数更加合理，陶瓷生长过程更加符合实际。随着陶瓷晶粒生长，气孔逐渐减少，气孔



体积逐渐变小, 对应着宏观上陶瓷体的收缩。根据仿真获得的气孔变化数据计算得到陶瓷体体积随时间的变化数据, 继而采用 OpenGL 图形库实现宏观上烧结体的收缩仿真。仿真结果与实际陶瓷烧结进行对比表明烧结体收缩仿真在宏观结构上一定程度地实现实际陶瓷烧结过程, 从而完成基于原子线度的陶瓷生长从微观到宏观的致密化过程仿真。初步研究孔隙率与电容率的关系, 孔隙率与电容率关系在一定条件下由 Banno 和 Okazaki 模型预测。

## 第二章 实际陶瓷的制备与表征手段

### 2.1 概述

本章讨论实际陶瓷在烧结过程的宏观和微观结构的具体表征。首先介绍陶瓷样品的制备和处理方法；然后介绍表征方法，包括：扫描电子显微镜(transmission electron microscope, SEM)、CCD、阿基米德排水法测密度、LCR 精密电桥测量电容率等。

### 2.2 BaTiO<sub>3</sub> 和 PZT 陶瓷的制备方法

陶瓷样品的制备方法很多，本论文采用传统的固相反应法来制备 BaTiO<sub>3</sub>、PZT 陶瓷。固相烧结是指松散的粉末或经压制具有一定形状的粉末压坯被置于不超过其熔点的设定温度中在一定的气氛保护下，保温一段时间的操作过程。所设定的温度称为烧结温度，所用的气氛称为烧结气氛，所用的保温时间称为烧结时间。其工艺流程如图 2-1 所示。

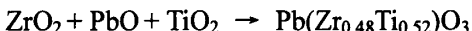
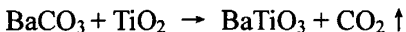
具体实验步骤如下：

#### (1) 原料检验

实验中所使用的原料不同，则原料中含有杂质的种类也会有所不同，而这些杂质在一定的程度上会对样品的性能造成影响。因此通常需对原料生产厂家所提供的指标进行核实，包括原料的主成份、原料的纯度、含杂质类型及含量等等。实验所使用原料的主要信息如表 2-1 所示。

#### (2) 配料

配料前要先将一些潮湿的药品烘干，以免因吸潮而带来的化学计量比偏移，然后用精密电子天平按化学反应配比进行准确称量。化学反应方程式：



#### (3) 球磨

球磨是粉料混合均匀和粉体颗粒细化的过程。球磨时，球磨机的转速、磨球的大小、磨球与粉料的比例及球磨时间等因素都会影响球磨的效率。球磨的步骤

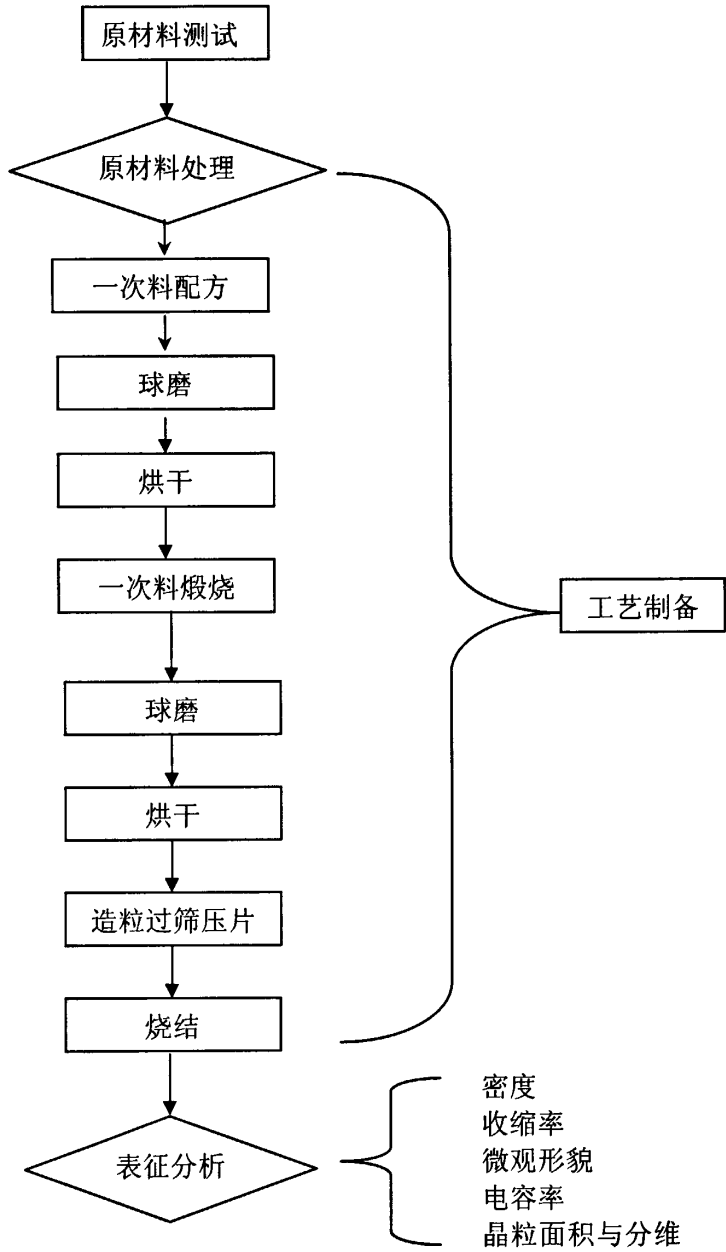


图 2-1 固相法制备陶瓷的工艺流程

表 2-1 实验原料信息

试剂名称	分子式	厂家	纯度
碳酸钡	BaCO <sub>3</sub>	北京市红星化工厂	>99%
二氧化钛	TiO <sub>2</sub>	汕头市西隆化工厂	>98%
二氧化锆	ZrO <sub>2</sub>	国药集团化学试剂有限公司	>99%
一氧化铅	PbO	广东汕头西隆化工厂	>99%

为：将配好的粉料放入磨球为玛瑙球的球磨罐中，以蒸馏水为介质，将料、球和水以 1:1:2 比例装入球磨罐中，装入行星磨球磨机中，正反转各球磨 60 分钟，球磨转速不能过高也不能过低，这样可使原料充分混合均匀，并使颗粒达到一定的细度。

#### (4) 预烧

预烧是通过低温煅烧的方法来获得粒径小、活性高的粉料，从而可以促进粉料的烧结。另外，预烧可以合成主晶相，排除各种盐类反应物中的气体。因为反应物在分解和主晶相合成时，可能伴随着体积的变化，这有可能使得坯体在烧结之前就出现因局部不均匀收缩而导致坯体的开裂。所以粉料经过预烧后也可以提高烧成瓷片的机械性能和介电性能。预烧温度和控制时间的控制对陶瓷性能有一定的影响。预烧温度过高、时间过长，反应虽然完全，但粉体颗粒之间可能已出现粘结，这不利于下一次的粉碎，也降低了粉体的活性。预烧温度过低，则主晶相未完全生成，达不到预期的目的。因此预烧温度选择的依据是以烧成时不再有碳酸、硝酸等盐热分解产生气体，而又不失去粉体的烧结活性为准。预烧温度选取 1000℃

#### (5) 造粒

因为陶瓷粉料相当细小，表面活性很大，且其表面吸附的气体较多，所以单纯的粉体很难较好的成型。为了提高坯体的成型质量，加入适量的粘结剂以增加坯体的塑性和流动性。造粒的方法主要有：手工造粒法、喷雾干燥造粒法和冻结干燥法等。造粒工艺的质量要求为：粉体的密度越大越好，粉体形状近似球形以及各种粉体粒度的配合要好。以聚乙烯醇(PVA)水溶液为增塑剂，采用手工造粒法，制得了粒度均匀，流动性良好的粉粒。

#### (6) 压片成型

实验中，称量适量的粉料，转移到干净的圆筒型金属模具中，抖动使物料分布均匀，放到压片机上，控制在 150—350MPa 左右下压片。注意加压速度不能过快，压力也不能过大，以防止分层。使用的模具的内模直径为 13.00mm、10.00mm、8.00mm，对应为胚片的直径。压制坯片的厚度一般为 1mm~3mm 左右。

### (7) 烧结成瓷

样品放在电脑程序控温的硅碳棒高温电阻炉中在不同温度下烧结，选取 BaTiO<sub>3</sub> 烧结温度 1300℃和 1350℃、PZT1200℃和 1220℃；保温时间均选取 8 个点，即 1、3、6、10、30、60、100 和 300min，升温速度为 5℃/min，从而制得供微观结构分析用的样品。

## 2.3 BaTiO<sub>3</sub> 和 PZT 陶瓷的表征手段

### 2.3.1 陶瓷显微形貌的观察方法

采用 Philips 公司 XL-30 型，扫描电子显微术观察陶瓷的显微形貌。

扫描电子显微术是用电子束扫描样品表面，而产生适宜于观察的二次电子的发射。可能有 20×~50000× 的广阔范围的放大率，并且不要求样品有平滑的表面。为了防止陶瓷绝缘体表面的静电充电，要从钨丝向陶瓷绝缘体试样表面蒸镀一薄层金膜。扫描电子显微术尤其使用于观察表面形貌和断裂表面，并且广泛用于一般显微组织的观察。这种方法的特别有利之处是：通过对试样上一个点的发射电子能谱的分析，就可以定出改点的近似化学组成。

### 2.3.2 陶瓷密度的测试方法

采用阿基米德排水法测试烧结后陶瓷样品的密度，其计算公式如下：

$$\rho = \rho_0 m_1 / (m_1 - m_2) \quad (\text{g/cm}^3) \quad (2-1)$$

式中：ρ——陶瓷样品的密度

ρ<sub>0</sub>——水在空气中的密度

m<sub>1</sub>——陶瓷样品在空气中的重量

m<sub>2</sub>——陶瓷样品在水中的重量

### 2.3.3 线收缩的测试方法

一方面, 采用 Canon PowerShot A630 拍摄样品, 获得样品的 CCD 照片以观察陶瓷烧结过程的宏观变化。另一方面, 用数显游标卡尺测量样品烧结前后的直径, 获得线收缩率数据。

### 2.3.4 介电性能的测试方法

采用美国惠普公司的 LCR 数字电桥(HP 4284 A,  $f=20\text{HZ}\sim 1\text{MHZ}$ )测量样品的电容量(C)和损耗角正切值(D)。通过以下公式计算样品的电容率:

$$\varepsilon_r = \frac{Ch}{\varepsilon_0 S} \quad (2-2)$$

式中,  $\varepsilon_0$  为真空的电容率( $\varepsilon_0=1/36^{-1}\cdot 10^{-19}$  法拉/米),  $h$  为厚度(m),  $S$  为面积( $\text{m}^2$ ),  $C$  为电容。如果测试的样品为圆片状, 则  $S=\pi d^2/4$ ,  $d$  为厚度。将  $\varepsilon_0$  代入式(2-2)可得:

$$\varepsilon_r = 144 * \frac{Ch}{d^2} * 10^9 \quad (2-3)$$

如果  $h$  和  $d$  的单位为 mm, 则公式(2-3)为:

$$\varepsilon_r = 144 * \frac{Ch}{d^2} * 10^{12} \quad (2-4)$$

### 2.3.5 晶粒面积和晶界分维值的测试方法

采用 Image-Pro Plus 软件, 对 SEM 照片进行二次表征, 测量晶粒的面积和晶界分维值。

Image-Pro Plus 6.0 是一个功能强大和完善的图像分析软件。Image-Pro Plus 为图像采集、增强和分析提供了最先进的功能。它还包括: 从照相机、显微镜、录像机或是扫描仪获取图像数据; 支持所有标准的图像文件格式, 如 TIFF、JPEG、BMP、TGA 等等; 支持 8、12、16 位灰度及 32 位浮点图像文件。支持 8 位(调色板)和 24、36、48 位彩色图像文件。可应用和处理 RGB、HIS、HSV 或 YIQ 彩色图像数据; 使用强大的颜色及对比度滤镜增强图像, 包括快速傅立叶变换(FFT)、背景校正、形态及其他空间和几何操作; 自动或手动跟踪和计算对象。测量对象属性, 如: 面积、角度、周长、直径、圆度及长宽比。可使用任意测量单位进行空间刻度校准; 以数值、统计或图表(直方图和点状图)形式查看测量数

据。并可将测量数据保存到磁盘上；可根据预定条件对测量数据进行排序和分类。可使用不同的色彩对分类后的对象进行编码。可按图形或表格方式查看强度测量数据。并可将强度测量数据保存到磁盘上；用空间工具从静止图像中隔离感兴趣区域(AOI)以抽取特征，或用分隔工具按色彩或强度值来抽取特征；从部分聚焦的源图像中合成为共聚焦的图像；从多份荧光取样中合成图像；可生成包括图像、测量数据、文本以及图片的报表；可使用 Media Cybernetics 公司最新的 IQbase 产品来管理图像。也可以创建图像缩略图库，以便于装载、定位和检索。

## 第三章 实际陶瓷的烧结结果分析

### 3.1 概述

在通常的陶瓷工艺中,是先将晶态的或非晶态的粉料压实,然后一定的温度下烧成。由于粉料压块颗粒之间的接触及温度升高时有机物的分解,使得烧结样品具有不同的气孔率。在进一步加热细粒的、多孔的压块时,通常发生三种主要的变化:晶粒尺寸的增大或减小、气孔形状的变化、气孔尺寸和数量的变化。

在热处理的早期阶段,通常可以观察到晶粒尺寸和气孔尺寸都增大,这种情况部分原因是由于出现烧结迅速的细颗粒聚结块,而将聚结块之间的气孔遗留下来;部分原因是由于快速的晶粒长大,在此期间气孔通过随晶界一起移动而聚结在一起。此外,还有结块之间的空间,及少数由颗粒或聚结块的架桥作用产生的较大气孔。因此,在烧结过程中间阶段,则出现的气孔尺寸有一个范围,较大的气孔消除较慢,使烧结过程的较后阶段的气孔浓度有差异。

除了局部结块的密堆的不同之处外,在烧结较后阶段,气孔浓度的差异可能由于原始材料中颗粒尺寸的差异,由于加压期间模壁间摩擦引起的生坯密度的差异以及由于加热期间温度梯度引起的靠近表面的气孔较快的消除的结果,气孔浓度区域性差异的重要性来自这一事实,即样品中含有气孔部分趋于收缩却受到无气孔部分的抑制。这就是说,有效扩散距离不再是从气孔到相邻的晶界,而是气孔-气孔或气孔-表面的距离。

为分析陶瓷烧结过程晶粒及气孔的演化过程,本文分别观察  $\text{BaTiO}_3$  和 PZT 陶瓷的表面及断面 SEM 照片;利用 IPP 软件对 SEM 照片进行二次表征,分析烧结过程的晶粒生长动力学因子及晶粒晶界分维值;根据阿基米德排水法测密度以计算陶瓷的气孔率。

### 3.2 陶瓷烧结过程晶粒的演化

当在高温下加热时,细粒晶体聚集体的平均晶粒尺寸总是要增大的。当平均晶粒尺寸增大时,显然某些晶粒必然收缩和消失。其驱动力在第一章中有介绍过,主要来源于从晶界凹面向凸面迁移的原子所释放的自由能,并导致晶界朝向其曲



率中心移动,使得单位体积中有更少的晶界,从而使材料处于更低总自由能的更稳定状态。

### 3.2.1 显微形貌分析

为了观察烧结过程晶粒生长情况,我们对两种陶瓷样品( $\text{BaTiO}_3$  和 PZT)在某一温度,8个不同保温时间(1, 3, 6, 10, 30, 60, 100 和 300min)下烧结,取烧结后样品的自然表面进行显微形貌分析,以获得晶粒生长的系列化信息。分析中,我们取同一放大倍数 5000 倍,如图 3-1 和图 3-2 所示。从两种样品的系列化演化照片都可以看出,在烧结初期晶粒较小,随着保温时间的延长,晶粒逐渐变大,晶界逐渐清晰;烧结后期可以明显观察到多数晶粒之间成大致  $120^\circ$ 角,这是因为当晶界交角成  $120^\circ$ 角时,晶界两边能量相等,使得二维晶粒的六边形处于最稳定的状态,我们在第一章第二节有详细的说明。

固相法制得的  $\text{BaTiO}_3$  样品在  $1300^\circ\text{C}$ 不同保温时间烧结下的自然表面 SEM 系列演化照片如图 3-1 所示。从 SEM 照片可以看出在烧结保温阶段的前 10 分钟内晶粒生长较缓慢;10 分钟至 60 分钟,晶粒长大比较显著;60 分钟至 300 分钟,这一阶段也可明显看出晶粒长大,但不如 10 分钟至 60 分钟阶段变化快。

固相法制得的 PZT 样品在  $1200^\circ\text{C}$ 不同保温时间下烧结的自然表面 SEM 照片如图 3-2 所示,从这一系列的电镜照片,可以看出晶粒在烧结过程中逐渐长大。在保温烧结的较后阶段 60 分钟至 100 分钟时,晶粒之间的  $120^\circ$ 角很明显;在 300 分钟时晶粒形状偏离稳定的 6 边形,出现较多晶界不规则的晶粒。

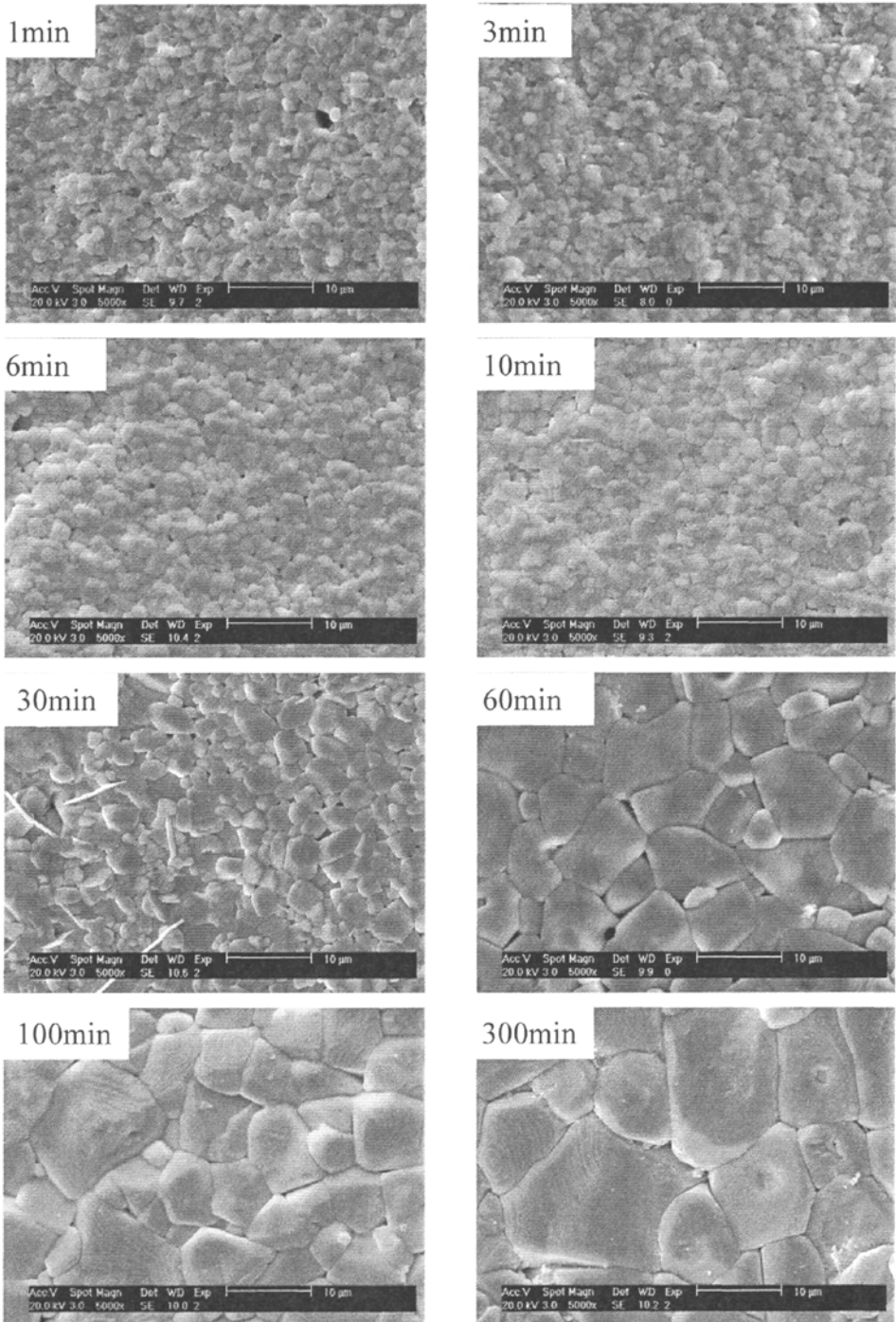


图 3-1 不同保温时间 1300℃烧结的 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷自然表面 SEM 照片

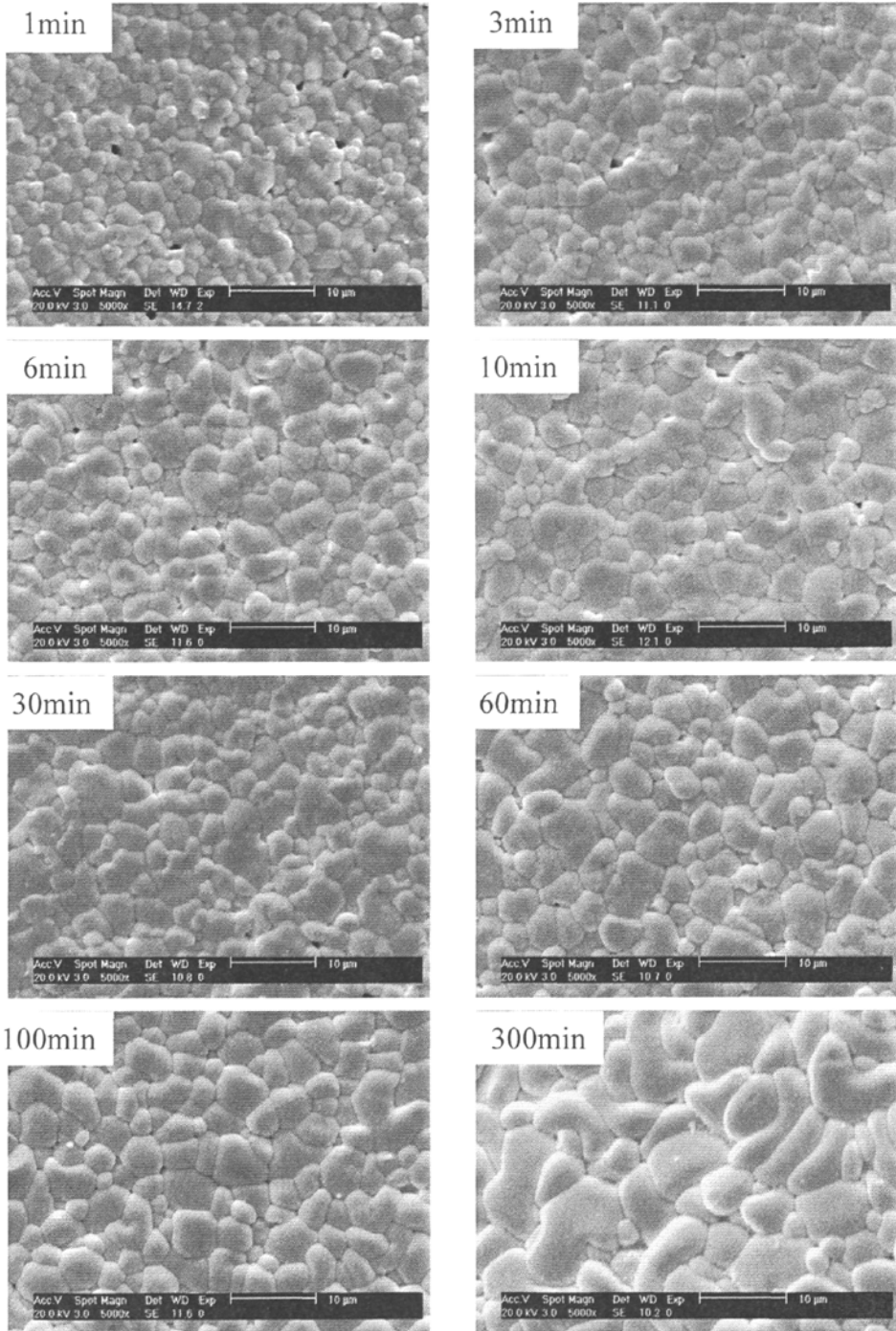


图 3-2 不同保温时间 1200℃烧结的 PZT 陶瓷自然表面 SEM 照片

### 3.2.2 晶粒生长动力学因子

晶粒生长动力学因子的计算公式在第一章第三节有具体介绍,下面结合实际陶瓷来进行分析。

采用扫描电镜拍摄的陶瓷自然表面照片,经过图像处理后的照片用 image-pro plus 6.0 软件分析晶粒面积,获得相关晶粒面积的统计数据,并由此计算出晶粒面积的平均值。

为了探讨陶瓷晶粒生长的动力学因子,分别做出了两种样品陶瓷自然表面的平均晶粒面积与保温时间的双对数关系曲线(图 3-3 和图 3-4)。图中的横坐标代表保温时间的对数值,而纵坐标为各个保温时间(3、6、10、30、60、100 和 300min)样品的平均晶粒面积(A)减去初始点(1min)样品的平均晶粒面积(A<sub>0</sub>)的对数值 [65,66],从而可由曲线的斜率算出晶粒生长的动力学因子。

在 1300℃不同保温时间下烧结的 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷,其平均晶粒面积与保温时间的双对数曲线如图 3-3 所示。对数据进行线性拟合的结果为,前期斜率 0.97471,对应晶粒生长动力学因子为 2.052;后期斜率 0.6483,对应晶粒生长动力学因子为 3.085。前期的晶粒生长动力学因子较后期的小,而晶粒生长动力学因子越小,晶粒生长速度越快,即在 BaTiO<sub>3</sub> 的等温烧结过程,前期晶粒生长的速度较后期的生长速度快。

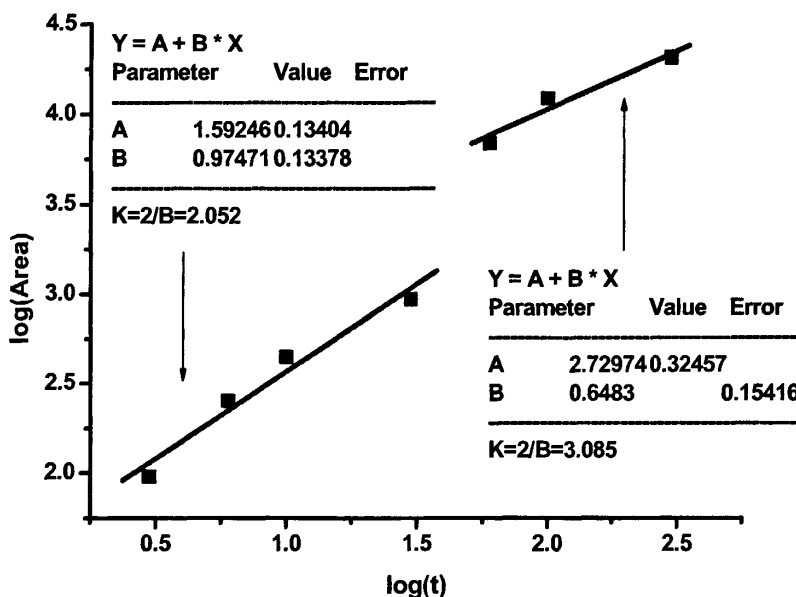


图 3-3 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷平均晶粒面积与保温时间的双对数曲线

在 1200℃不同保温时间下烧结的 PZT 陶瓷，其平均晶粒面积与保温时间的双对数曲线如图 3-4 所示。分析数据的线性拟合结果，前期线性拟合斜率为 0.97599, 对应晶粒生长动力学因子为 2.049; 后期斜率为 0.50453, 对应晶粒生长动力学因子为 3.964。从图中的数据分析可以看出，其晶粒生长动力学因子的变化趋势与 BaTiO<sub>3</sub> 基本一致，即前期晶粒生长动力学因子较后期的小，说明在 PZT 的等温烧结过程，前期晶粒生长的速度较后期的生长速度快。前期的动力学因子 PZT 的 2.049 与 BaTiO<sub>3</sub> 的 2.052 比较接近，后期的动力学因子 PZT 的 3.964 较 BaTiO<sub>3</sub> 的 3.085 大。从晶粒生长动力学因子的对比可以看出，两种样品在烧结前期晶粒生长的速度比较接近，后期 BaTiO<sub>3</sub> 样品的晶粒生长速度较 PZT 的生长速度快。结合两种样品烧结过程自然表面的显微形貌图 3-1 和 3-2，也大致可以看出后期 BaTiO<sub>3</sub> 样品晶粒长大的幅度较 PZT 的大些。

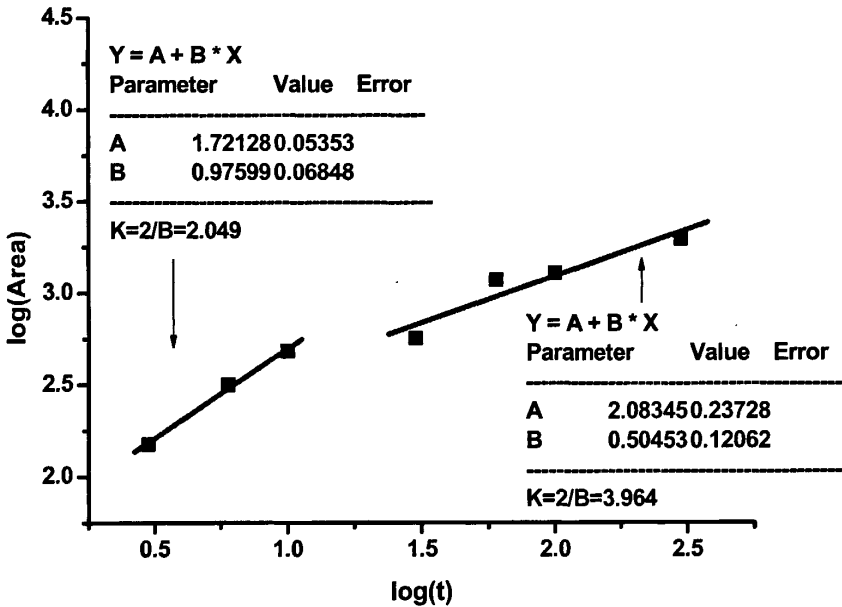


图 3-4 PZT 陶瓷平均晶粒面积与保温时间的双对数曲线

从上述两图曲线都可以看出，两种陶瓷烧结的平均晶粒面积与保温时间的双对数曲线可大致分成两部分。前半部分对应保温时间较短的晶粒生长初期，曲线的斜率较大，相应有较小的晶粒生长动力学因子，为 1~2；后半部分对应保温时间较长的晶粒生长后期，曲线的斜率较小，相应有较大的晶粒生长动力学因子，为 3~4，该值与多种文献报道结果相符<sup>[67,68,69,70]</sup>。也就是说，陶瓷晶粒生长的动力学因子在不同的生长时期是变化的，并不是一个常数。当然，在晶粒生长的初

期和后期之间还可考虑分出一个中间阶段,但不容易确定具体的分界点,有待今后进一步深入研究。

### 3.2.3 晶界分维值

前面有提到利用 image-pro plus 软件计算晶粒面积,除此之外,该软件也可自动计算晶粒的晶界分维值。同样,采用经过处理后的扫描电镜照片,用 image-pro plus 6.0 软件分析晶界分维值,进而获得在不同保温时间陶瓷晶粒的平均晶界分维值。

晶界的分维值与晶粒晶界的规则程度有关,晶界越规则,则分维值越小,反之越大。为了分析晶粒的晶界构形与其分维值的关系,我们选取在 1200℃保温 60 分钟烧结的 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷自然表面的 SEM 照片进行分析,在 SEM 照片中,选取晶界规则程度各不相同的 6 个晶粒,并按照晶界分维值的大小进行有序编号,如图 3-5 所示。图 3-5 中的晶粒其晶界分维值见表 3-1 所示。

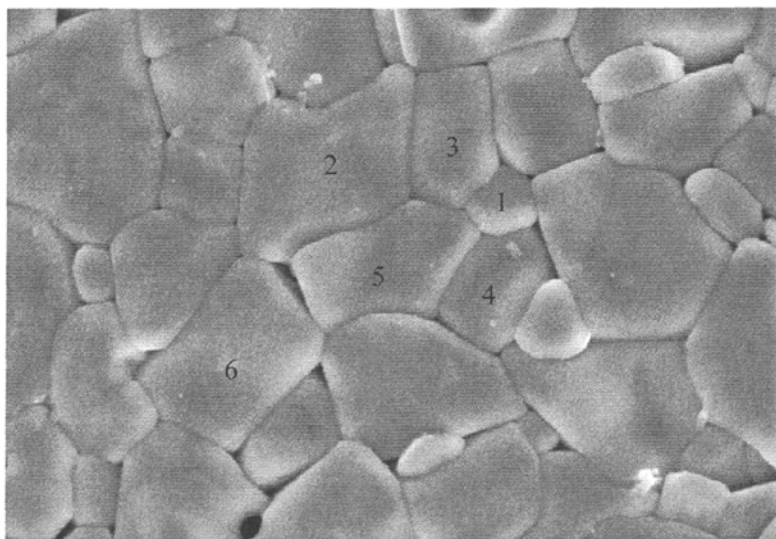


图 3-5 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷 SEM 照片晶粒编号

表 3-1 图 3-5 的晶粒编号所对应的分维值

晶粒编号	1	2	3	4	5	6
分维值	1.077936	1.075013	1.068803	1.063624	1.058838	1.058299

从表 3-1 可以看出晶粒编号为 5 和 6 的晶粒其晶界分维值较编号为 1 和 2 的晶粒小, 对应图 3-5 可看出晶粒编号为 5 和 6 的晶粒其晶界较编号为 1 和 2 的晶粒规则, 进而说明晶界分维值与其规则程度的关系。

为了分析晶粒生长过程晶界分维值的变化, 分别对两种陶瓷样品 8 个不同保温时间的自然表面显微形貌进行分析, 数据如表 3-2 和表 3-3 所示, 对应的晶界分维值与保温时间对数的曲线如图 3-6 和图 3-7 所示。图中的横坐标代表保温时间的对数, 纵坐标为分维值。

BaTiO<sub>3</sub> 样品烧结过程晶界分维值随时间的变化如图 3-6 所示。PZT 样品烧结过程晶界分维值随时间的变化如图 3-7 所示。

从表 3-2 和表 3-3 的数据, 以及图 3-6 和图 3-7 的曲线, 总体可以看出, 两种样品的分维值在前期下降的较快, 后期在相对较小的范围内波动。从晶粒生长演化的角度看, 就是晶粒晶界从不规则逐渐向规则转变。

表 3-2 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷不同保温时间晶界的平均分维值

保温时间	1	3	6	10	30	60	100	300
分维值	1.10516	1.10198	1.09575	1.08856	1.08186	1.06339	1.06993	1.06407

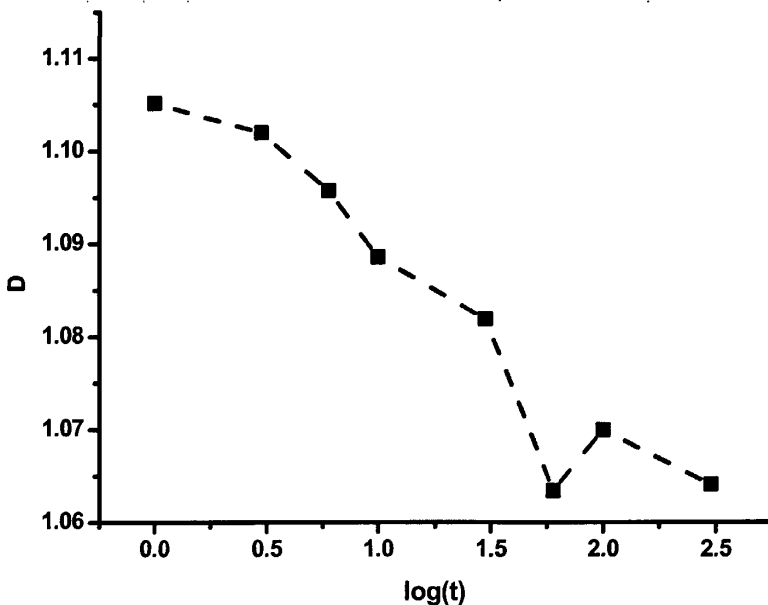


图 3-6 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷晶界分维值与烧结时间对数的曲线

表 3-3 PZT 陶瓷不同保温时间晶界的平均分维值

保温时间	1	3	6	10	30	60	100	300
分维值	1.09802	1.09072	1.08859	1.08648	1.08352	1.07671	1.07840	1.08083

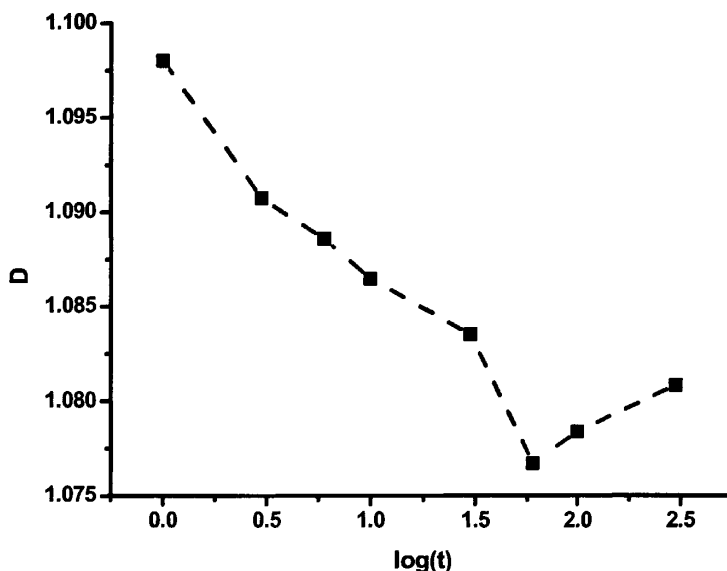


图 3-7 PZT 陶瓷晶界分维值与烧结时间的对数曲线

从两种样品烧结过程的晶界分维值随时间变化的曲线，均可以看出，在烧结保温阶段的前 60 分钟，晶界分维值下降的较快；之后略有升高，即晶界的分维值存在个最低点；后期分维值的变化幅度较小；均是在 60 分钟时分维值最低，如果从晶粒构形与晶界分维值的关系分析，就是保温 60 分钟时规则晶粒较多，异形晶粒较少。两个样品分维值的变化趋势是基本一致，所不同的是，BaTiO<sub>3</sub> 在 300 分钟时，分维值略有下降，而 PZT 略有升高。从 SEM 照片分析两样品分维值的差异。BaTiO<sub>3</sub> 样品的晶粒显微形貌(图 3-2)中的 100min 和 300min 的对比发现，在 100min 的晶粒差异大，不如 300min 的晶粒规则；而 PZT 样品的晶粒显微形貌显示在 300min 时，出现了条状和弯曲状的异形晶粒，因此可能导致其分维值升高。其次，可能由于产品特性不一样及受制备条件的影响，其分维值曲线也不会完全一致。

### 3.3 陶瓷烧结过程气孔的演化

在陶瓷的烧结过程中以及用烧结方法制备的几乎所有陶瓷产品中，总是存在



的第二相是残余的气孔，它是由原始粉料压块内颗粒间的空隙遗留下来的。

在烧结的早期当界面曲率和界面迁移驱动力高时，气孔常常被遗留在后面，结果通常在晶粒中心观察到小气孔群。在烧结的后期，晶粒尺寸较大，界面迁移驱动力较低，气孔则常被界面牵着一一起移动，使晶粒长大变慢。

通常在烧成过程中，气孔的大小和形状发生变化。气孔可能改变形状，变成槽状或孤立的球形，并且尺寸变得更小。

### 3.3.1 显微形貌分析

在 1300℃不同保温时间(1、3、6、10、30、60、100 和 300min)烧结下的 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷断面 SEM 照片如图 3-8 所示，从图中可以看出，烧成过程，气孔从槽状演变为近球形，从初始的连通孔逐渐演变为孤立的孔，而且气孔数量明显减小。

在 1200℃不同保温时间(1、3、6、10、30、60、100 和 300min)烧结下的 PZT 陶瓷断面 SEM 照片如图 3-9 所示。从图中可看出的是，随着保温时间的延长，气孔数量明显减小，保温 60 分钟后，气孔形状逐渐接近于球形。

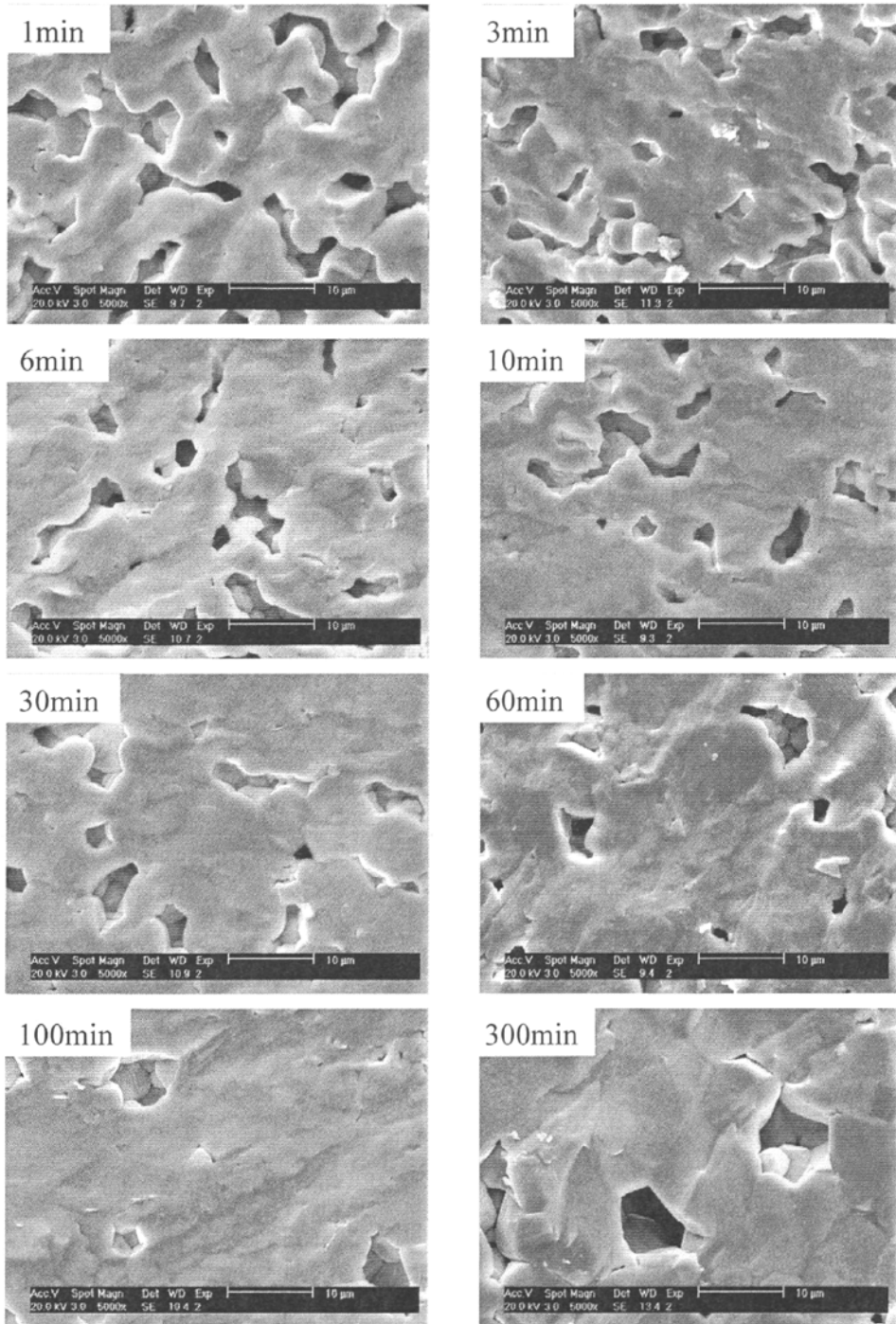


图 3-8 1300°C 不同保温时间烧结下 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的断面 SEM 照片

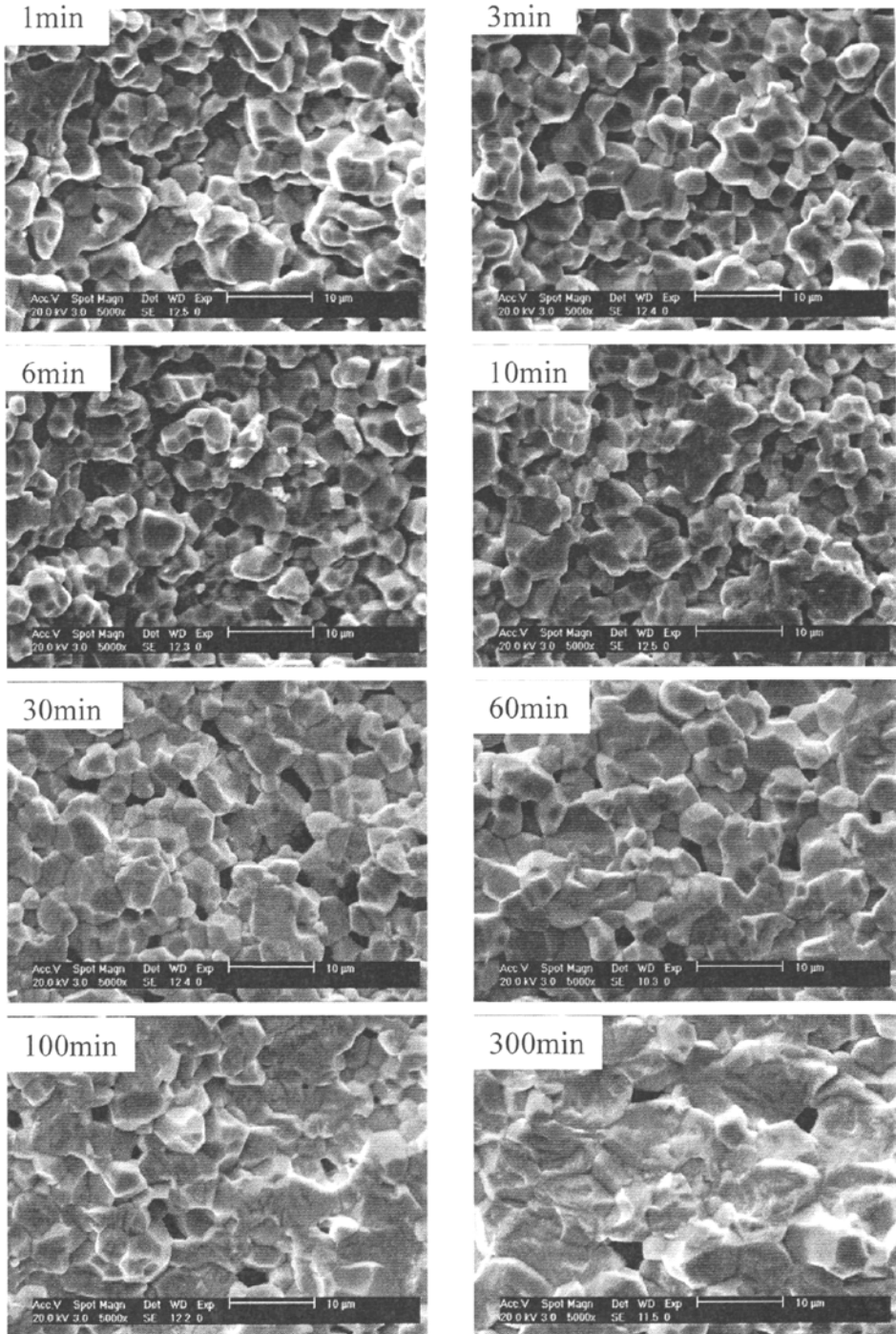


图 3-9 1200°C不同保温时间烧结的 PZT 陶瓷断面 SEM 照片

### 3.3.2 气孔率分析

气孔率的定量测量是粉料经过压实和烧成的陶瓷的特点之一。气孔在尺寸、形状和分布方面可能出现非常大的差别，其定量鉴定总是不简单的。在很多情况下，最好的方法是采用抛光切片进行直线分析或面积分析。这种方法的主要困难在于(1)试样较松软，难以抛光；(2)抛光时试样中的晶粒会脱落，因而得到使人误解的高的数值。

还有一种测定气孔率的方法是压汞法，这是测定开口气孔率的一种方法。此方法是把开口气孔看做毛细管，把试样放在细长的石英玻璃管中，并且抽真空，然后输入水银并施加压力。当压力增加时，尺寸较小的气孔也能渗进水银。根据水银加上试样体积的减少可测定气孔的数量。所得结果是特定材料开口气孔尺寸的特征分布。我们在测试时发现，此方法存在一个问题：如果测试的样品是陶瓷块体，将块体放入容器时，块体与玻璃管之间有个接触点。填充水银时，这个接触点附近总是留有一定的空隙，当再次加压时，把此部分的空间当作了样品的气孔进行填充，进而引起较大的偏差。

本论文采用传统的阿基米德法测的密度计算陶瓷的气孔率，计算公式为：

$$p=1-\rho_1/\rho_2 \quad (3-1)$$

式中：p——陶瓷样品的气孔率

$\rho_1$ ——实测陶瓷样品的密度

$\rho_2$ ——致密陶瓷的密度

如果不考虑粉粒间接触面的长大及粒心距的缩短，而以坯体中之气孔为着眼点，只考虑气孔之收缩、消失或气孔率之变化。其中被广泛地应用的所谓对数收缩方程，其表达形式如下：

$$p - p_0 = k \ln (t/t_0) \quad (3-2)$$

式中，p 为气孔率；t 为烧结时间； $p_0$ 、 $t_0$  分别表示烧结起始时之初气孔率与起始时间；k 包括相关固相烧结及晶粒长大过程中的所有有关物理常数。

此方程与大量实验结果符合得相当好，有趣的是，只要假定气孔形式、粉粒形状及粒度分布在整个过程中保持不变，则式(3-2)可用于多种几何模型之中。例如管状气孔，球状或其它形式的气孔等。其时此方程的形式不变，只要调整常数 k 即可。此方程有时甚至被看做是一种“收缩规律”。由于此方程在推倒过程中，在某些微观结构的简化方面存在欠妥处，它倒有些象是唯象理论的方程了。

此外，根据维象论及统计方法，也可求出气孔率的变化方程如：

$$p / p_0 = (1+kt)^{-n} \quad (3-3)$$

此式也受到大量事实所支持，故被广泛地接受，由此可见其立论假设具有相当好的合理性。

由式(3-3)可以看出，烧结过程的气孔率与烧结时间成指数关系，那么气孔率与烧结时间的双对数则成线性关系。因此，我们对烧结体的气孔率数据与烧结时间取对数，并做出相应曲线，如图 3-10 和图 3-11 所示。图中的横坐标代表保温时间的对数值，而纵坐标为各个保温时间(1、3、6、10、30、60、100 和 300min)样品的气孔率的对数值。

BaTiO<sub>3</sub>陶瓷气孔率与烧结时间的双对数曲线图 3-10 所示，(a)图为 1300℃，(b)图为 1350℃。由线性拟合结果(图中文字部分)可以看出，在 1300℃时，线性拟合斜率 B 值为-0.15191，1350℃时为-0.07651。

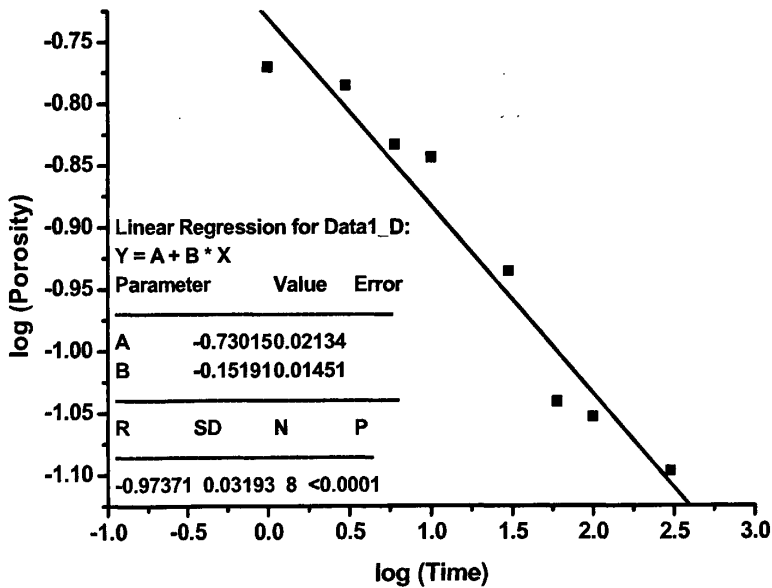


图 3-10(a) BaTiO<sub>3</sub>陶瓷 1300℃烧结过程气孔率与烧结时间的双对数曲线

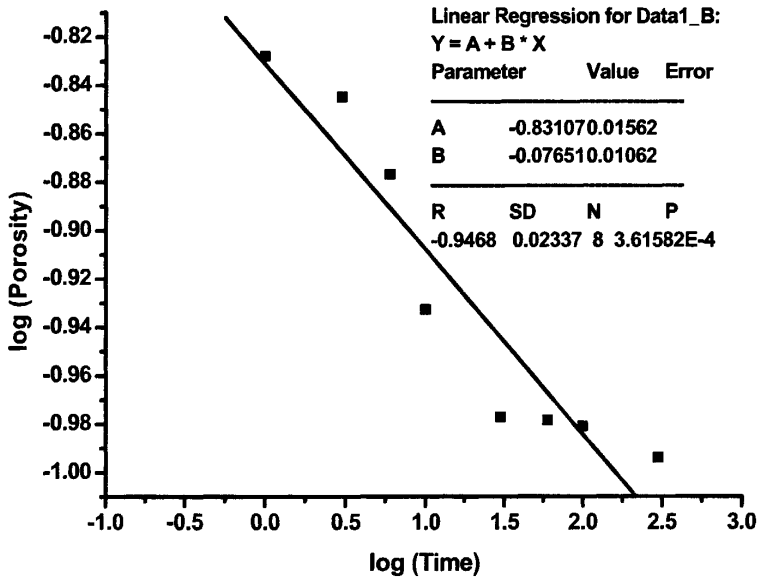


图 3-10(b) BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷 1350℃ 烧结过程气孔率与烧结时间的双对数曲线

PZT 陶瓷气孔率与烧结时间的双对数曲线如图 3-11 所示，(a) 图为 1200℃，(b) 图为 1220℃。同样由线性拟合结果可以看出，在 1200℃ 时，线性拟合斜率 B 值为 -0.0749，1220℃ 时为 -0.0651。

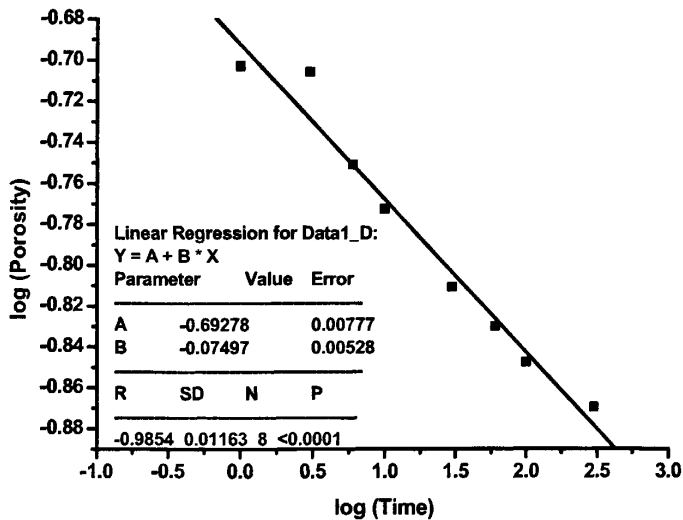


图 3-11(a) PZT 陶瓷 1200℃ 烧结过程气孔率与烧结时间的双对数曲线

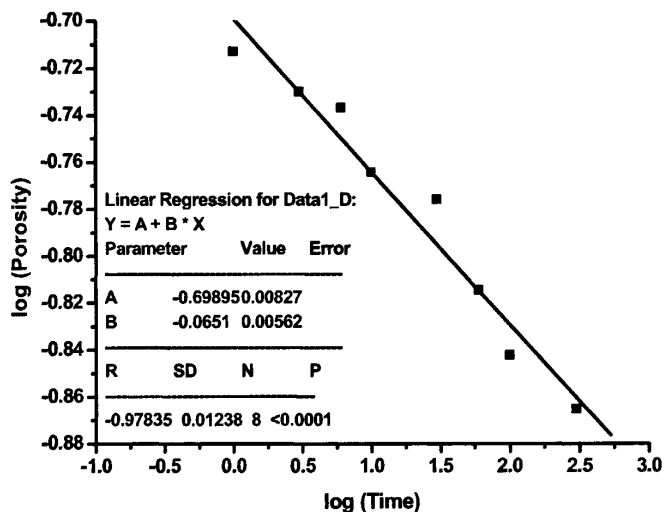


图 3-11(b) PZT 陶瓷 1220℃ 烧结过程气孔率与烧结时间的双对数曲线

由图 3-10 和图 3-11 都可以看出, 样品的气孔率数据与烧结时间的双对数有较大的线性拟合精度, 进一步说明气孔率与烧结时间的指数关系, 此结果与式 (3-3) 相符。

### 3.4 陶瓷烧结过程宏观的演化

#### 3.4.1 CCD 照片分析

##### 3.4.1.1 烧结升温过程样品的 CCD 照片

为了分析升温过程样品宏观上的变化。我们将 BaTiO<sub>3</sub> 样品在 200℃~1200℃, PZT 样品在 200℃~1100℃, 每隔 100℃ 进行热处理, 并用数显卡尺测量样品的直径。其 CCD 照片如图 3-12 和 3-13 所示。

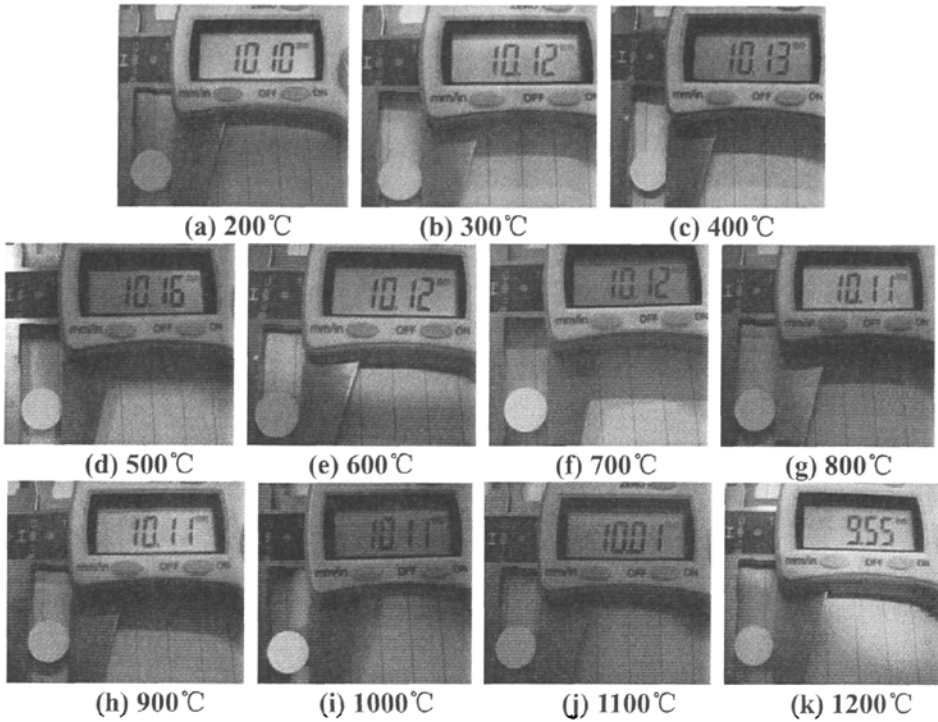


图 3-12 BaTiO<sub>3</sub> 样品在烧结升温过程的线性变化照片

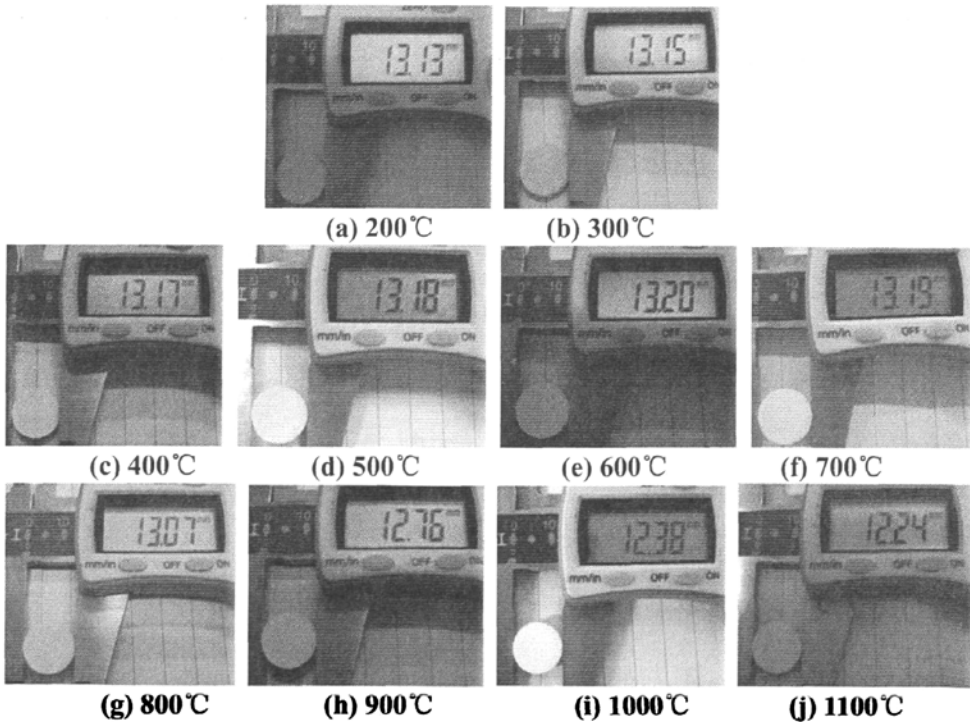


图 3-13 PZT 样品在烧结升温过程的线性变化照片



从以上两图均可以发现，样品在升温过程中有膨胀的现象。 $\text{BaTiO}_3$  样品在  $200^\circ\text{C}$  至  $500^\circ\text{C}$  间膨胀，之后逐渐收缩；PZT 样品在  $200^\circ\text{C}$  至  $600^\circ\text{C}$  间膨胀， $600^\circ\text{C}$  后逐渐收缩。可能是因为样品中吸附水的挥发，有机粘合剂的燃烧，都是在低温区完成的，大致在  $400\sim 500^\circ\text{C}$  之间。在水及有机物转变为气体时，必然发生膨胀。

#### 3.4.1.2 烧结等温过程样品的 CCD 照片

为了可以直观的观察样品保温烧结过程中的收缩现象，我们对同一温度下不同保温时间烧结的样品进行拍摄，对于  $\text{BaTiO}_3$  我们取 3 个不同保温时间烧结后的样品： $1\text{min}$ 、 $100\text{min}$  和  $300\text{min}$ ；而对于 PZT 我们取 4 个样品： $1\text{min}$ 、 $10\text{min}$ 、 $60\text{min}$  和  $120\text{min}$ ，得到如图 3-14 和 3-15 的 CCD 照片。从图片中可以明显观察到样品的烧结收缩现象。

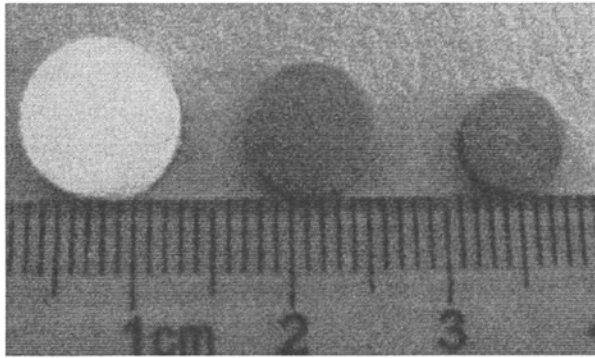


图 3-14  $\text{BaTiO}_3$  在  $1300^\circ\text{C}$  不同保温时间烧结后的 CCD 照片  
(从左至右： $1\text{min}$ 、 $100\text{min}$ 、 $300\text{min}$ )

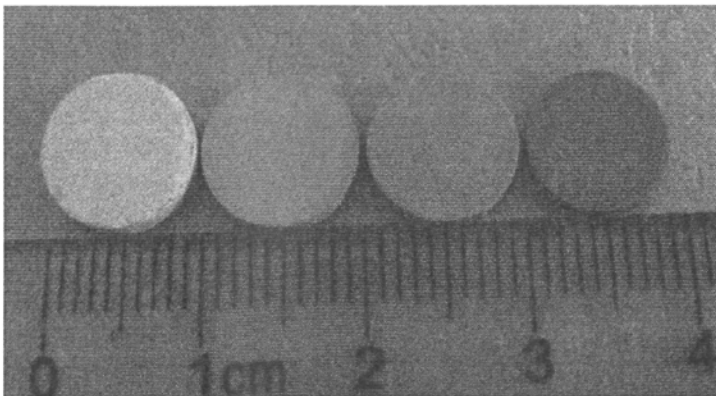


图 3-15 PZT 在  $1200^\circ\text{C}$  不同保温时间烧结后的 CCD 照片  
(从左至右： $1\text{min}$ 、 $10\text{min}$ 、 $60\text{min}$ 、 $120\text{min}$ )

## 3.4.2 线收缩率分析

线收缩率与时间的关系，可由下式表示： $\Delta L / L = (kt)^n$ 。其中  $k$  概括着所有有关的物理常数，如表面能、扩散系数等； $n$  为收缩指数。

为了分析样品烧结收缩现象，本论文除拍摄 CCD 照片的定性分析外，也对样品烧结前后的直径进行测量，以获得线收缩率的定量数据。测量时采取多次测量以求平均值的方法，将烧结前后的直径求差值，获得样品的线收缩率数据。

在上一节对气孔的分析中，我们发现陶瓷样品烧结过程气孔率与保温时间成指数关系。而气孔率的减小导致烧结体的收缩，也就是说气孔率与线收缩率是密切相关的。因此我们对线收缩率数据与保温时间也取对数进行分析，如图 3-16 和图 3-17 所示。图中的横坐标代表保温时间的对数值，而纵坐标为各个保温时间(3、6、10、30、60、100 和 300min)样品的线收缩率的对数值，从而可由曲线的斜率算出晶粒生长的动力学因子。

$BaTiO_3$  陶瓷线收缩率与烧结时间的双对数曲线如图 3-16 所示，(a)图为  $1300^\circ\text{C}$ ，(b)图为  $1350^\circ\text{C}$ 。从线性拟合结果得到，在  $1300^\circ\text{C}$  时，线性拟合斜率  $B$  值为 0.0709， $1350^\circ\text{C}$  时为 0.02872。

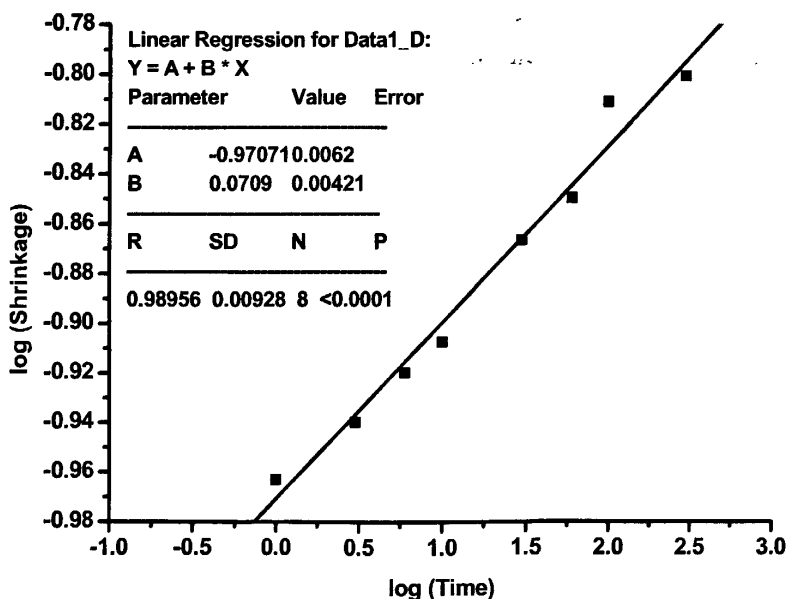


图 3-16(a)  $BaTiO_3$  陶瓷  $1300^\circ\text{C}$  烧结过程线收缩率与烧结时间的双对数曲线

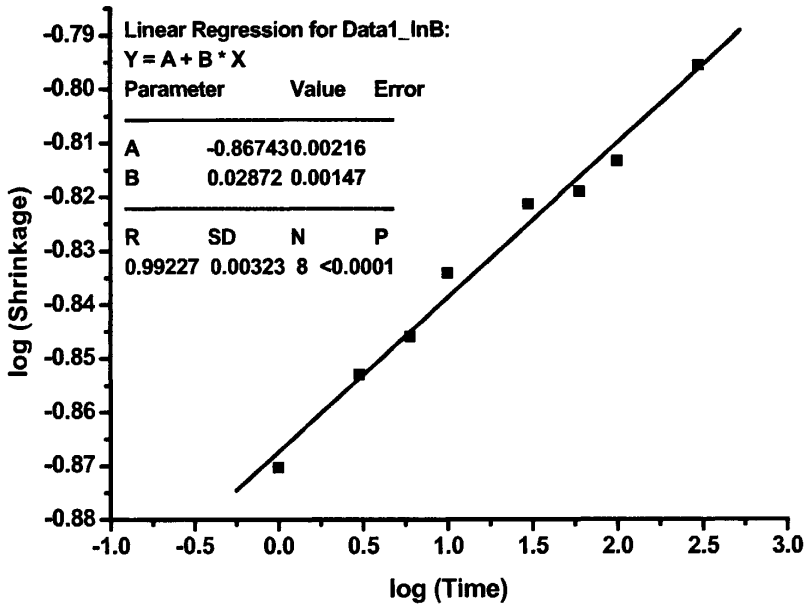


图 3-16(b) BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷 1350°C 烧结过程线收缩率与烧结时间的双对数曲线

PZT 陶瓷线收缩率与烧结时间的双对数曲线如图 3-17 所示, (a) 图为 1200°C, (b) 图为 1220°C。从线性拟合结果得到, 在 1200°C 时, 线性拟合斜率 B 值为 0.06951, 1220°C 时为 0.05929。

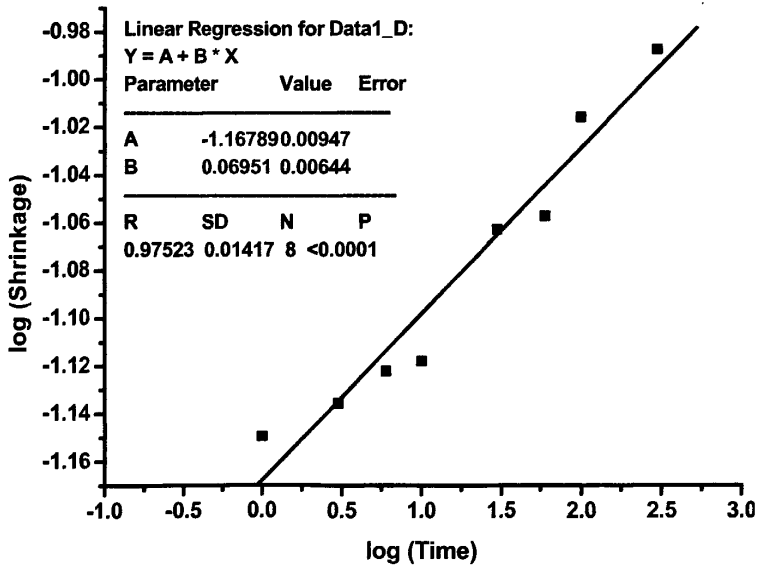


图 3-17(a) PZT 陶瓷 1200°C 烧结过程线收缩率与烧结时间的双对数曲线

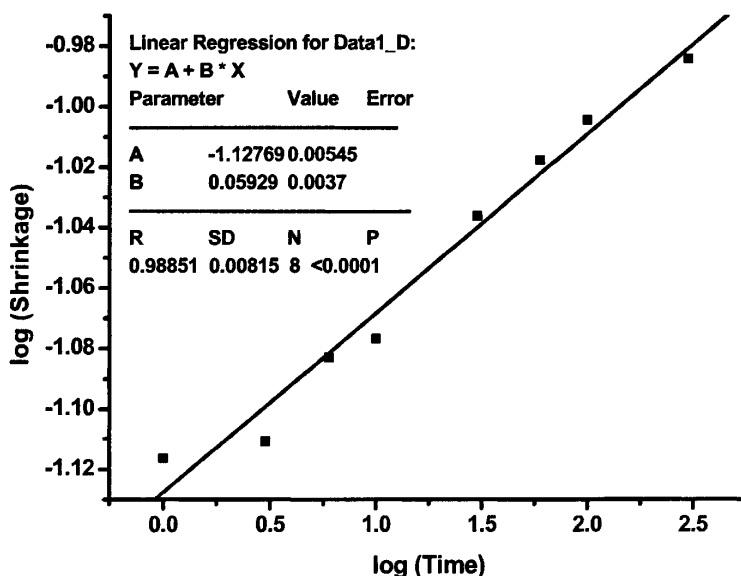


图 3-17(b) PZT 陶瓷 1220°C 烧结过程线收缩率与烧结时间的双对数曲线

从以上结果可以得出的结论是，随着烧结的进行，烧结体逐渐收缩。结合上一小节烧结过程气孔的演化可得知，随着烧结的进行，气孔逐渐减少，气孔率降低；烧结体体积逐渐减小，收缩率逐渐增加。

### 3.5 陶瓷的电容率

为了研究气孔率与电容率的关系，本论文将 1200°C 不同保温时间下烧结得到的 PZT 陶瓷进行电容率的测试，得到 PZT 陶瓷不同气孔率下的电容率。气孔率与电容率的对应数据如表 3-4 所示。

表 3-4 PZT 在不同气孔率下的电容率

气孔率	0.2257	0.2486	0.2178	0.1722	0.1511	0.0895
电容率	613.53	557.18	596.72	763.21	886.02	1015.02

为了在开口气孔和闭口气孔共存的情况下都能预测气孔率与电容率的关系，Okazaki 提出了以下经验公式<sup>[71,72]</sup>：

$$\varepsilon_{app} = (1 - p)(\varepsilon_{sl} - 1) / [1 + N_i(\varepsilon_{sl} - 1)] \quad (3-4)$$

其中  $\varepsilon_{app}$  为多孔陶瓷的电容率， $\varepsilon_{sl}$  为致密陶瓷的电容率， $p$  为气孔率， $N_i$  为退化因子。

- 1、热压和正常烧结产生气孔时  $N_i=0.001p$
- 2、闭口气孔为主时  $N_i=0.002p$
- 3、开口气孔为主时  $N_i=0.004p$
- 4、当开口气孔和闭口气孔共存时可认为  $N_i=(0.002x+0.004y)p$ 。

当气孔率小于 25%时样品的气孔以闭口气孔为主；当样品气孔率大于 25%时，开口气孔和闭口气孔共存甚至以开口气孔为主。将由式(3-4)得到的预测值和实验值比较见图 3-18，在开口气孔和闭口气孔共存时，可以通过调节 x 和 y 的值以达到预测值与实验值相一致。

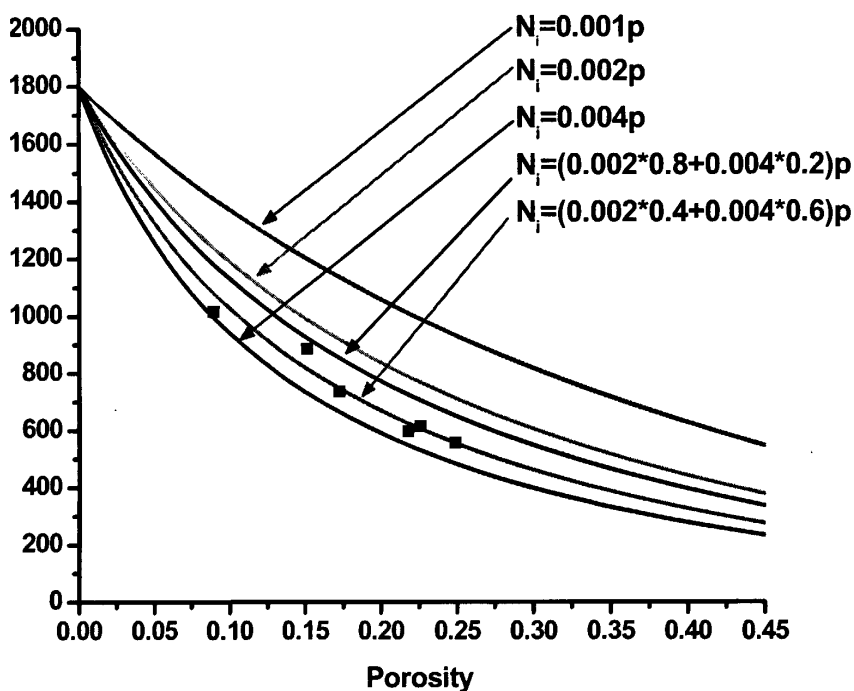


图 3-18 PZT 陶瓷的气孔率与电容率关系实验值与预测值比较(Okazaki 模型)

Wersing 等人<sup>[73]</sup>则通过建立理论来解释气孔率和电容率的关系，他们将多孔 PZT 陶瓷看成孔和陶瓷复合的两项系统，同时引入 Newham 提出的两相系统相连通的概念<sup>[74]</sup>。

Banno<sup>[75]</sup>在 Wersing 等人的基础上考虑孔形状对介电性能的影响并针对闭口气孔为主的情况建立 Banno 修正立方体模型并提出了以下公式试图预测气孔率与电容率的关系：

$$\epsilon^* = \epsilon_{33} \left[ 1 + \frac{1}{p^{1/3} (\epsilon_{33} / \epsilon_0 - 1) K_s^{2/3} + 1} \frac{p^{2/3}}{K_s^{2/3}} - \frac{p^{2/3}}{K_s^{2/3}} \right] \quad (3-5)$$

其中， $\epsilon_{33}^*$ 是多孔陶瓷的电容率， $\epsilon_{33}$ 是致密陶瓷的电容率， $p$ 是气孔率， $K_s$ 为孔形因子，球形孔时  $K_s=1$ ，椭圆形孔时  $K_s=0.5$ ，由于致密陶瓷电容率大，因此可以简化为以下公式：

$$\epsilon_{33}^* = \epsilon_{33} \left[ 1 - \frac{p^{2/3}}{K_s^{2/3}} \right] \quad (3-6)$$

将由(3-6)式得到的预测值与 PZT 样品的实验值进行比较，见图 3-19。根据文献 [72]曾涛等人的实验结果，当样品正常烧结时，所形成的孔接近球形，此时取  $K_s=1$ ；当孔接近椭球形时  $K_s=0.5$ ；调节  $K_s$  的值，当  $K_s=0.4$  时，我们的实验值与预测值符合得较好，如图 3-19 所示。由此猜测此孔形可能为近椭球形。

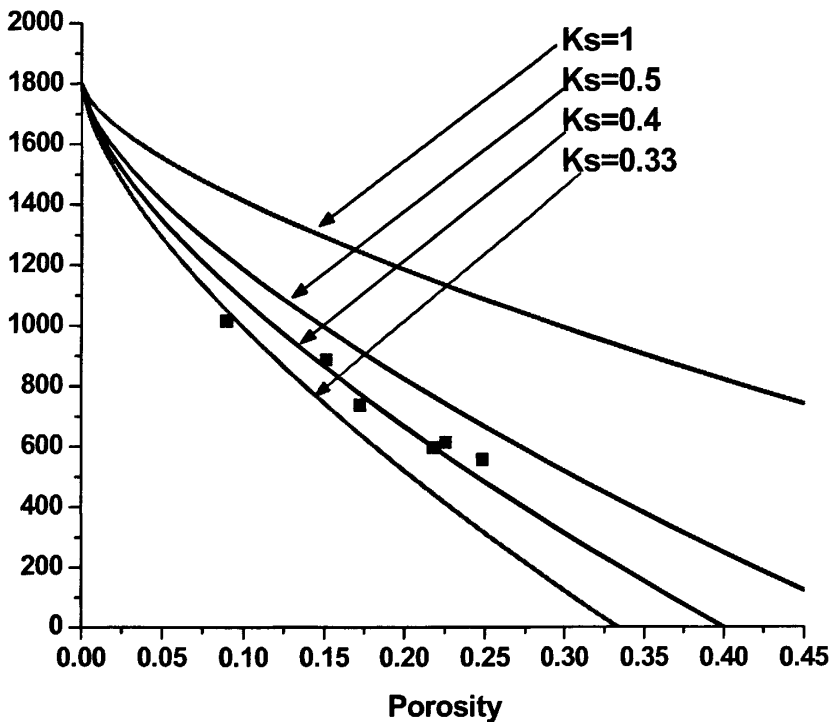


图 3-19 PZT 陶瓷的气孔率与电容率关系实验值与预测值比较(Banno 模型)

从图 3-19 可以看出当气孔率小于 22%时实验值和理论值符合得很好，当气孔率大于 22%时实验值逐渐偏离预测值。因此认为 Banno 模型在以闭口气孔为

主时能较准确地预测孔隙率对电容率的影响。

### 3.6 小结

在本章中,探讨了 BaTiO<sub>3</sub> 和 PZT 陶瓷烧结过程中晶粒和气孔微观上及烧体宏观上的演化,采用 Okazaki 和 Banno 两种模型分析了陶瓷气孔率与电容率的关系,具体小结如下:

(1) BaTiO<sub>3</sub> 和 PZT 陶瓷自然表面的 SEM 系列演化照片,表明在烧结保温阶段,随着保温时间的延长,晶粒数目逐渐减少,晶粒尺寸逐渐变大;在烧结的后期晶粒间的夹角接近 120° 角。

(2) 在烧结前期, BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的晶粒生长动力学因子为 2.052, PZT 为 2.049; 在烧结后期, BaTiO<sub>3</sub> 为 3.085, PZT 为 3.964; 即晶粒生长动力学因子前期大致在 1~2, 后期大致在 3~4。前期的晶粒生长动力学因子小于后期, 晶粒生长动力学因子越小, 晶粒生长速度越快, 说明前期的晶粒生长速度较后期的生长速度快。

(3) 两种陶瓷样品的晶界分维值在前期随着保温时间的延长而逐渐减小, 在保温时间为 60 分钟时, 分维值最低, 而后略有升高。表明烧体在保温过程晶粒晶界逐渐趋向规则, 在保温时间为 60 分钟时的晶粒晶界相对最规则。

(4) BaTiO<sub>3</sub> 和 PZT 陶瓷的断面 SEM 系列演化照片表明随着烧结保温时间的延长, 气孔逐渐消失, 气孔数量明显减少, 气孔形状逐渐由槽状转变为近球状, 连通的气孔群逐渐演变为孤立的单个气孔。随着保温时间的延长, 气孔率逐渐降低。气孔率与保温时间的双对数关系具有较好的线性拟合结果, 进而表明气孔率与保温时间的指数关系。

(5) BaTiO<sub>3</sub> 和 PZT 陶瓷在烧结升温的 200℃~700℃时, 均发生线性膨胀, 而在 700℃后逐渐收缩。在烧结的恒温阶段, 随着保温时间的延长, 样品的线性收缩率逐渐增加。收缩率与保温时间的双对数关系具有较好的线性拟合结果, 进而表明收缩率与保温时间的指数关系。

(6) 采用 Okazaki 及 Banno 模型预测陶瓷电容率的实验中, 将两种模型的电容率预测值与 PZT 实验值进行比较发现, 通过适当调节模型参数, 两种模型均能够较好地预测气孔率对电容率的影响。

## 第四章 带有气孔的陶瓷晶粒生长仿真

### 4.1 概述

在上一章中,介绍了实际陶瓷烧结过程晶粒和气孔的演化,从扫描电镜的显微照片可以发现,晶粒长大的同时,伴有气孔的相应变化。随着晶粒的长大,晶界的出现,气孔的数量明显减少,气孔的形态也有所改变,即由连通的槽状孔转变为孤立的近球形孔。

在本论文之前的仿真工作中,主要针对晶粒生长的演化及其计算机算法进行研究,省略了对气孔的考虑。因此本章基于前人的工作及实际陶瓷的烧结过程,讨论晶粒生长仿真中气孔的引入。

### 4.2 理论基础

粉末总是被压制成某种形状的压坯后再进行烧结。这样的颗粒系统就有另外两个本征的特点:颗粒之间的接触和颗粒之间存在着“空隙”或称气孔;系统表面的减少。自由能的降低主要是通过气孔的收缩来实现的<sup>[2]</sup>。

烧结开始时,气孔的形状并不是球形,而是由尖角形、圆滑菱形、近球形逐渐向球形过渡,如图 4-1 所示。此时,气孔的收缩必然伴随着颗粒接触区的扩展。这个接触区最先被称作颗粒之间的“桥”,旋即被 Kuczynski 定义为颈(neck)<sup>[76]</sup>。

颗粒之间接触的直接结果是颈部出现曲率半径。Laplace 和 Young 以弯曲液体为例,给出了表面的曲率半径、表面张力和表面所受的应力差值<sup>[77,78]</sup>。

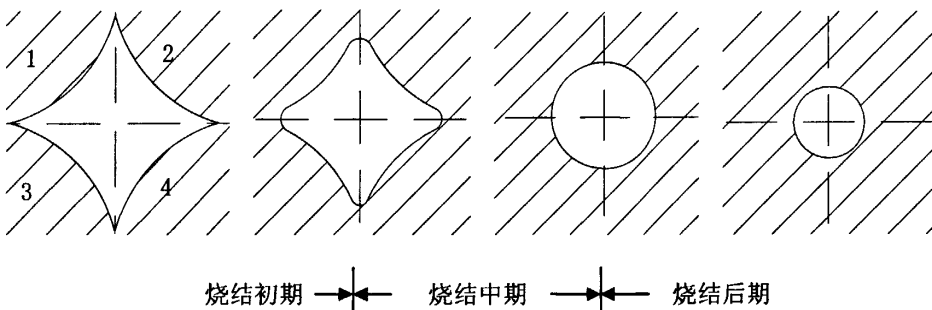


图 4-1 不加压固相烧结气孔形状变化示意图



$$\Delta\sigma = \gamma\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) \quad (4-1)$$

式中  $R_1$  与  $R_2$  为表面上相互垂直的两个曲线的曲率半径，称为主曲率半径。

对于一个球形气孔， $R_1=R_2$ ，则变为 Gibbs 的解释。

对于不加压固相烧结的颗粒系统，由颗粒接触形成的曲率半径对 Laplace 应力有重要影响。颗粒接触形成的颈如图 4-2 所示。

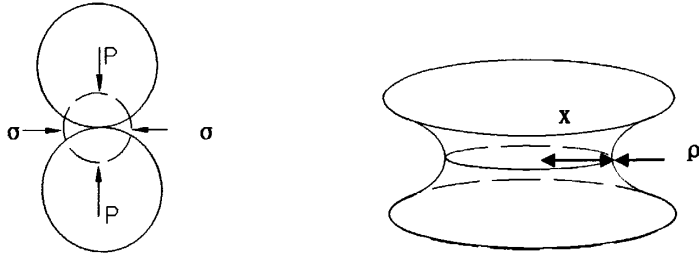


图 4-2 两球形颗粒接触颈部主曲率半径示意图

图中， $x$  表示接触面积的半径， $\rho$  表示颈部的曲率半径，即式 4-1 中的  $R_1$  和  $R_2$ ，则颗粒接触的本征 Laplace 应力为

$$\sigma = \gamma(1/x - 1/\rho) \quad (4-2)$$

式中负号表示  $\rho$  从气孔内计算，正号表示  $x$  在颗粒内计算半径值。同时可注意到，颈部凹表面拉伸应力  $\sigma$  的存在，相当于有压应力  $P$  作用在两球接触面的中心线上，使两球靠近。人们常常对颈部的拉伸应力为负号感到难以理解，因为按连续力学定义，拉伸应力为正，压应力为负。我们可以这样理解： $\sigma$  为负是指的对颈部而言，实际上它指向气孔中心，对颈部为拉伸应力，对气孔则为压应力， $\sigma$  的存在使遍及压坯的气孔都受一个指向各气孔中心的压应力，这样理解  $\sigma$  为负与连续力学的定义就并不矛盾。

### 4.3 带有气孔的陶瓷仿真的设计与实现

为了便于仿真中引入气孔，我们将气孔以特殊的“气孔晶粒”形式，引入仿真程序中，这样有利于实现气孔的移动，气孔形状变化等。“气孔晶粒”由黑色的小球组成，相连的“气孔晶粒”被视为同一个气孔即连通孔。如图 4-3 所示。

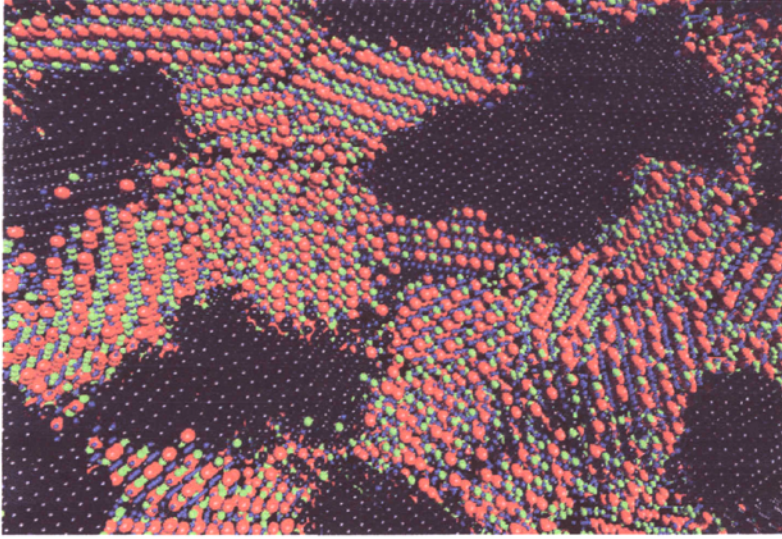


图 4-3 气孔的形式和连通孔情况

#### 4.3.1 含气孔陶瓷仿真的主要思路

首先,程序给予一定时间生成陶瓷坯体,此陶瓷坯体中含有随机分布的气孔,其中随机分布过程中相连的“气孔晶粒”,或“气孔晶粒”与“空隙气孔”,则视作一个气孔,即连通孔,如图 4-3 所示。其次,程序进行晶粒生长仿真,晶粒的生长沿用前人的方法,即蒙特卡罗方法;气孔的处理应用稍加修改的蒙特卡罗方法,即当晶粒与“气孔晶粒”相遇时,根据曲率判断晶粒中原子的迁移,如果晶粒中原子需迁移则“气孔晶粒”中的“气孔原子”消失,当气孔与气孔相遇时,不进行迁移判断。

#### 4.3.2 含气孔陶瓷仿真程序流程图

仿真程序主要分为两个阶段:陶瓷坯体的生成和晶粒生长。生成坯体前,先设定一系列参数,有种子激活系数  $\alpha$ , 初始种子数  $N_0$ , 原子半径  $r$ , 烧结温度  $T$ , 初始气孔率  $P$ ; 坯体生成后, 设定生长次数, 进入生长阶段, 生长阶段, 晶粒生长部分保留原有的生长方法, 而气孔部分可见其程序流程图 4-4 所示。

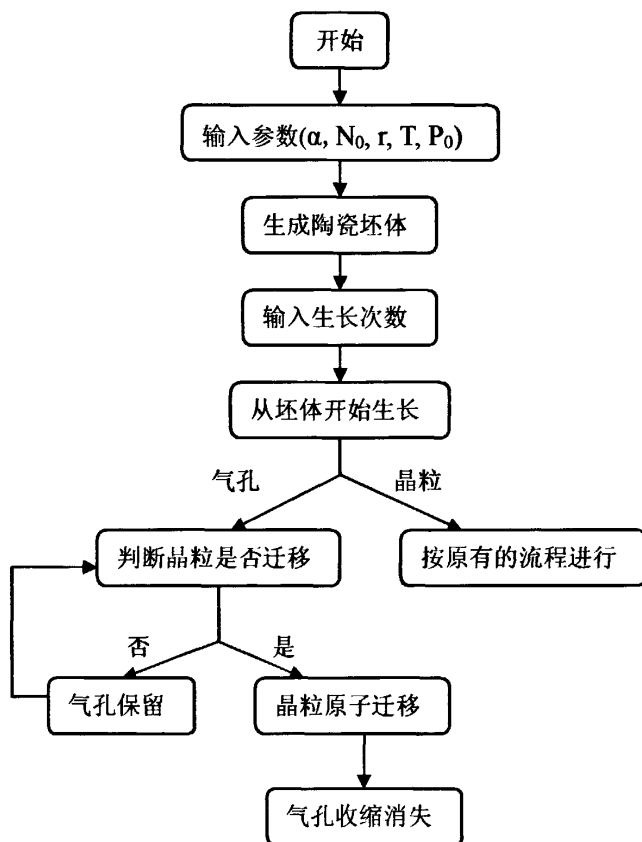


图 4-4 带有气孔的仿真程序流程图

### 4.3.3 含气孔陶瓷仿真的实现

#### 4.3.3.1 不同参数对生成的坯体的影响

这边坯体是指生长次数为 0，也就是还没有进入生长的情况，其中，气孔以特殊的“气孔晶粒”形式表示，与晶粒不同的是，“气孔晶粒”没有随机取向。

“气孔晶粒”由黑色的“气孔原子”组成。

#### A、不同半径对生成的坯体的影响

不同初始半径时生成的坯体如图 4-5 所示，分别取  $r=10、8、6、5、4、3$ ，而其它参数固定取值为： $\alpha=0.1$ ， $N_0=70$ ， $P_0=0.4$

在模拟图形中，当原子半径较小时，如图中的(4)~(6)，有利于观察到整体气孔的形貌及其分布。这就相当于我们拍摄的 SEM 照片，当在低倍下拍摄时，比较容易观察到整体晶粒和气孔的分布情况。

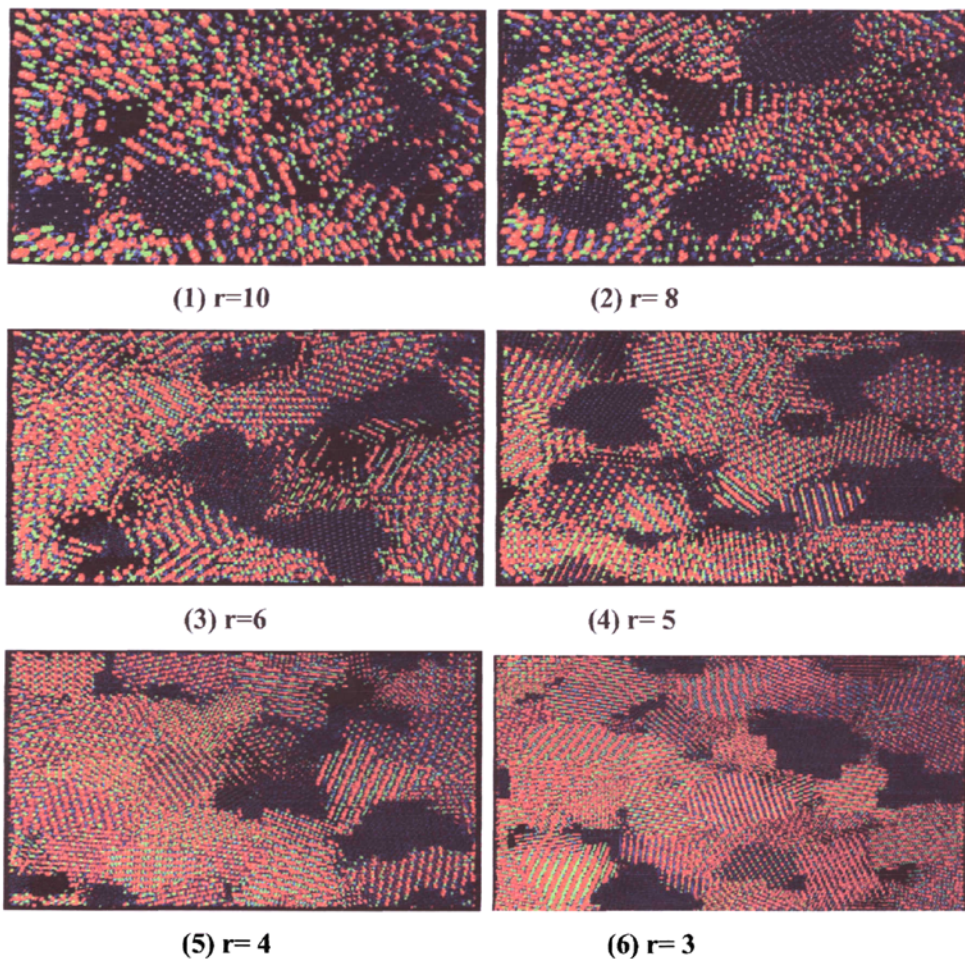


图 4-5 不同初始半径生成的坯体

#### B. 不同的初始气孔率对生成的坯体的影响

不同初始气孔率时生成的坯体如图 4-6 所示，分别取  $P_0=0.4(40\%)$ 、 $0.3(30\%)$ 、 $0.2(20\%)$ ，而其它参数固定取值为： $\alpha=0.1$ ， $N_0=70$ ， $r=6$ 。从图 4-6 可以看出，通过  $P_0$  设置不同的初始气孔率值，可以得到有不同气孔率的坯体。

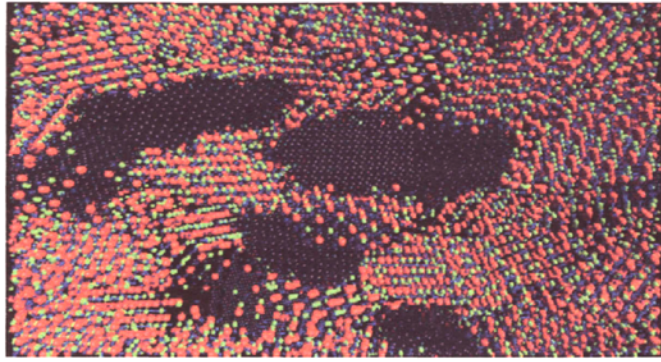
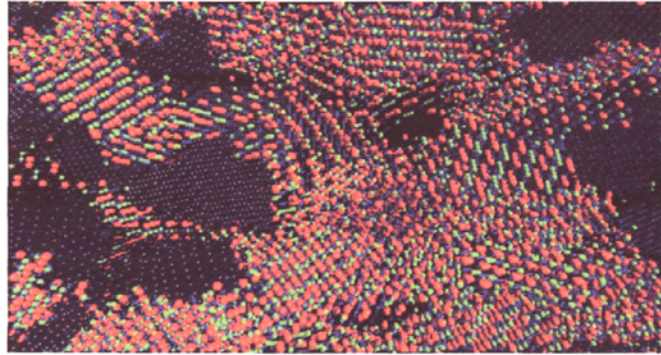
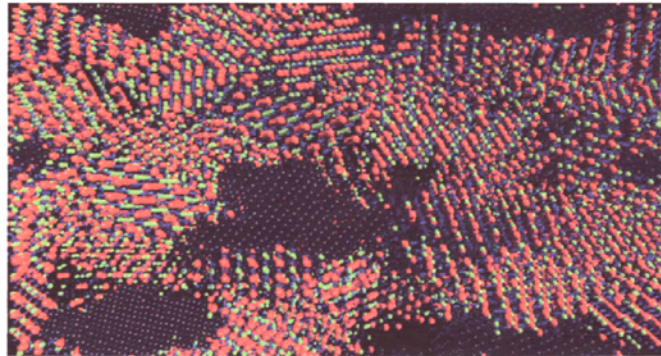
(1)  $P_0=0.4$ (2)  $P_0=0.3$ (3)  $P_0=0.2$ 

图 4-6 不同初始气孔率的坯体

#### 4.3.3.2 原子线度模拟的系列化演化图形

在下列参数下： $N_0=70$ ， $\alpha=0.1$ ， $P_0=0.4(40\%)$ ， $T=1300^\circ\text{C}$ ， $r=4$ 、5 和 6，获得不同初始半径晶粒和气孔的系列演化图形，如图 4-7 所示。其中(a)图半径为 4，(b)图半径为 5，(c)图半径为 6。图中黑色部分表示气孔，从图可以看出，气孔的形状和大小都发生改变。MCS 代表仿真次数，相当于实际陶瓷烧结过程的保温时间。

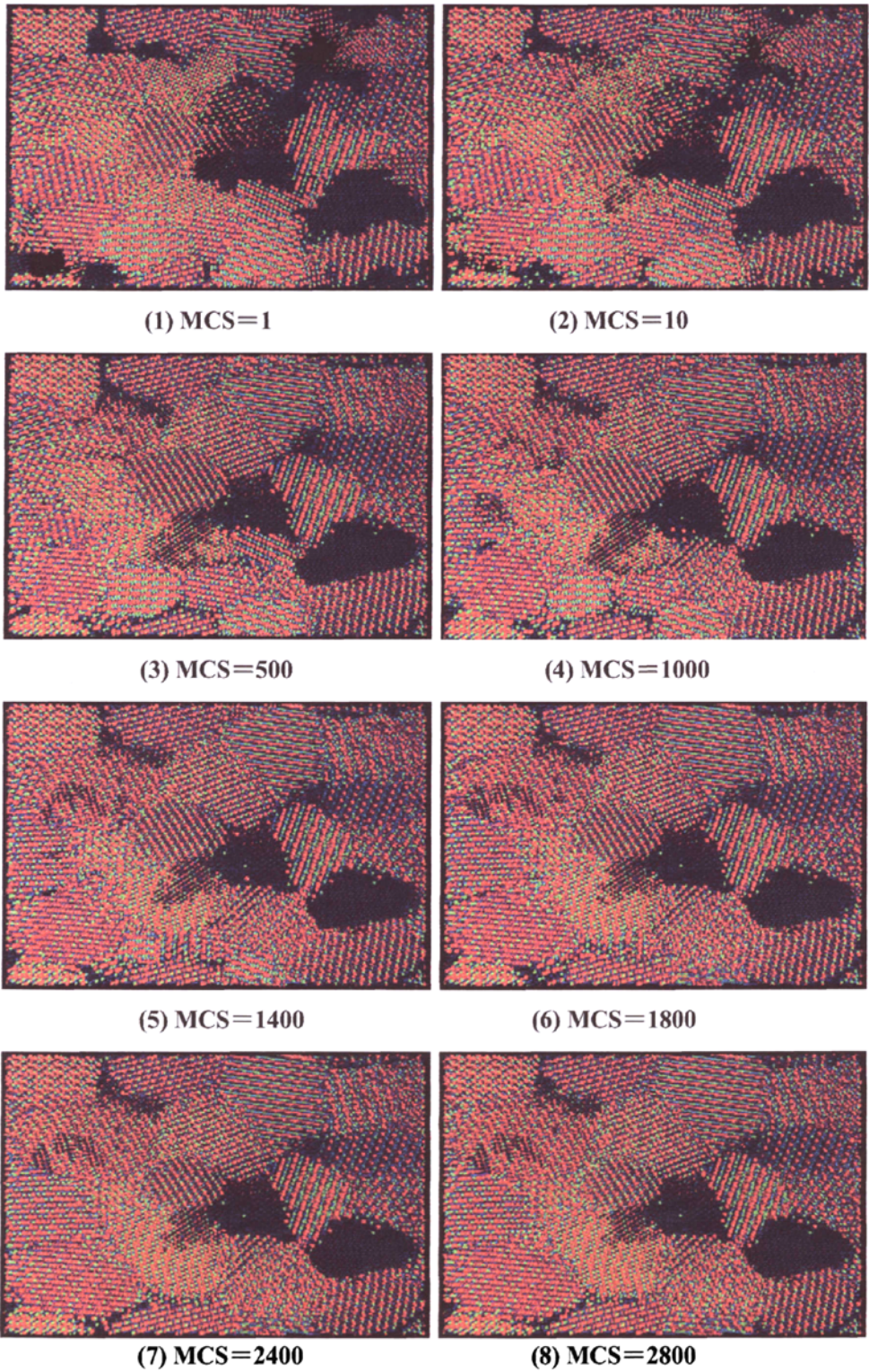


图 4-7(a) 仿真过程晶粒和气孔的系列演化图形( $r=4$ )

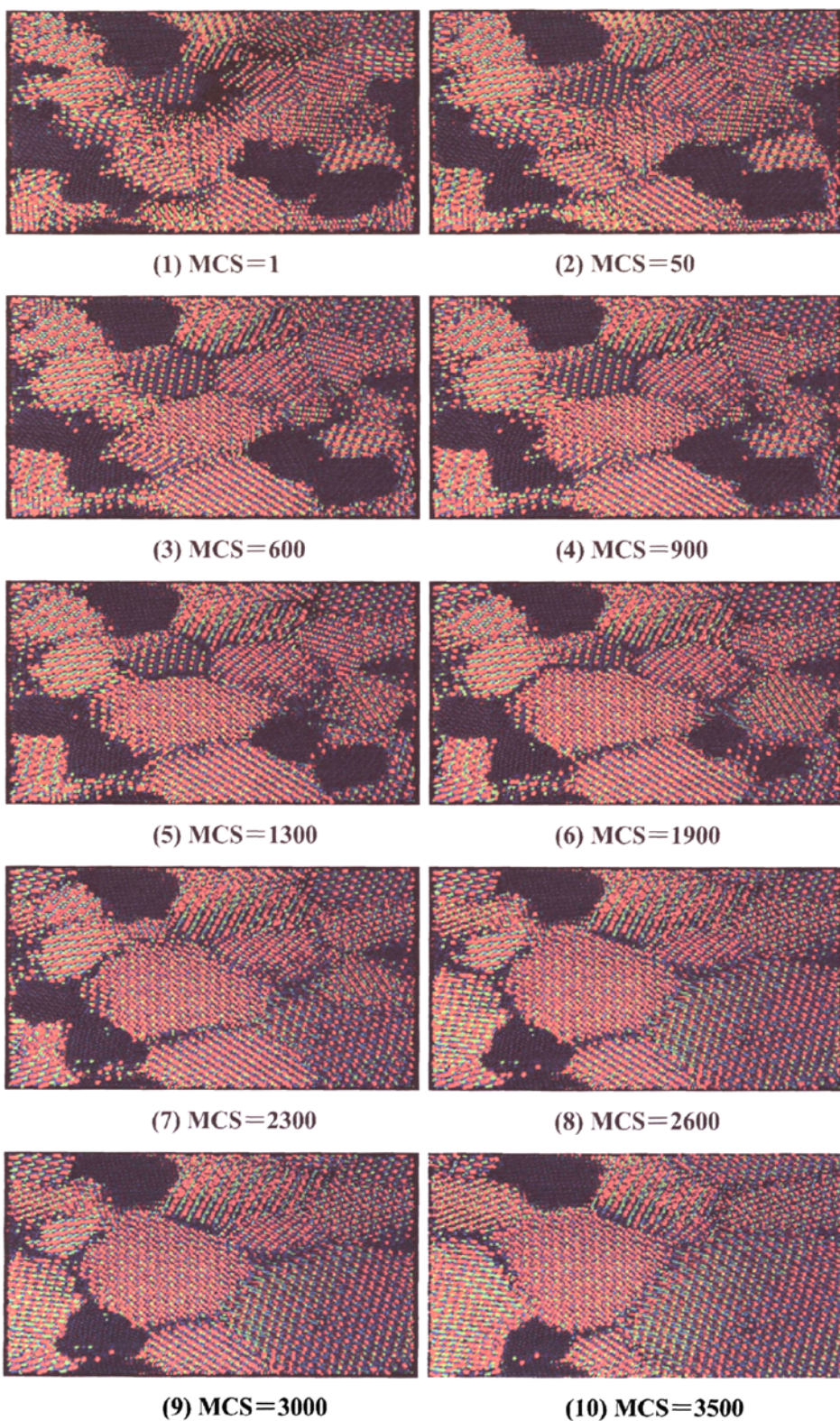


图 4-7(b) 仿真过程晶粒和气孔的系列演化图形( $r=5$ )

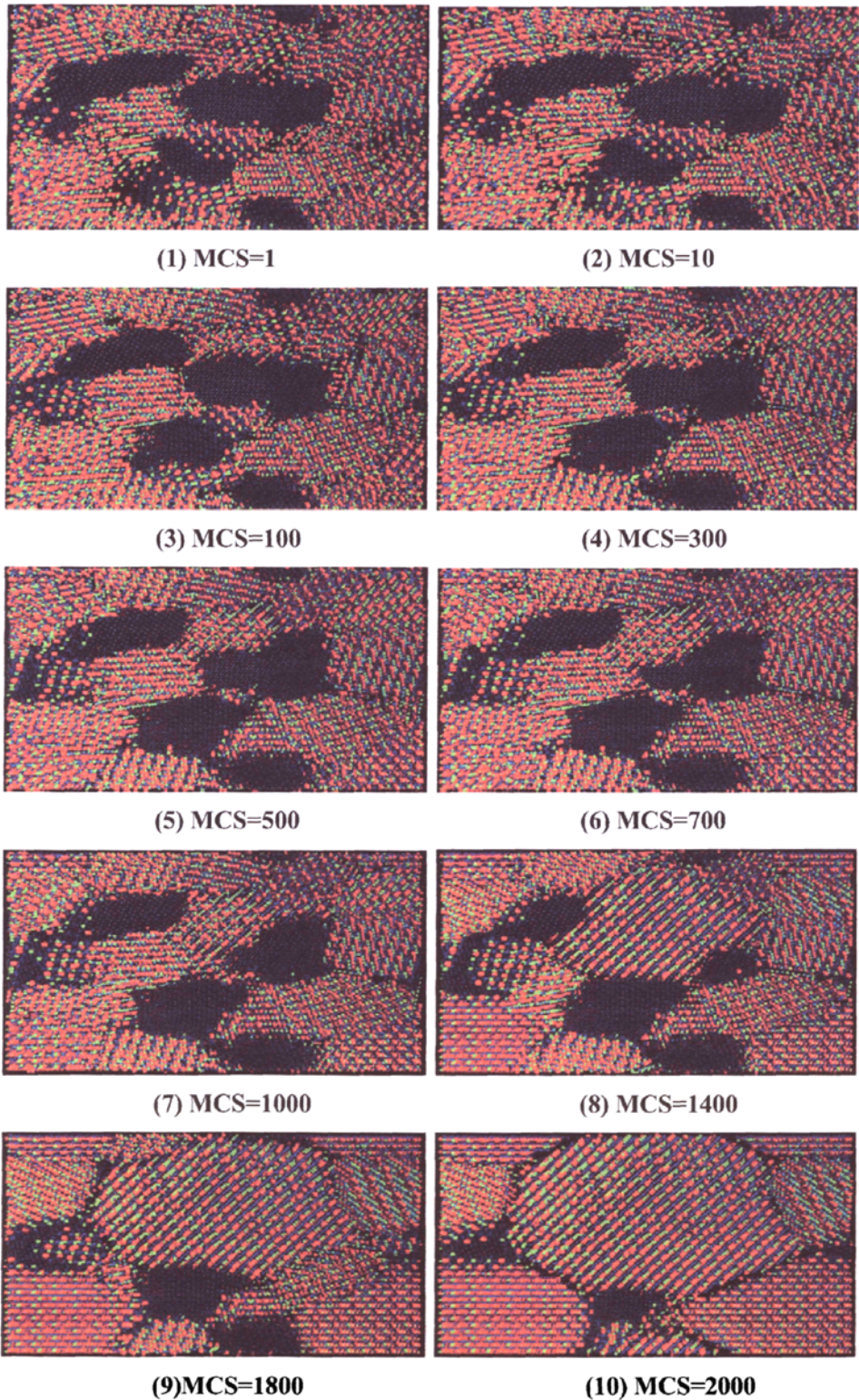


图 4-7(c) 仿真过程晶粒和气孔的系列演化图形( $r=6$ )



从以上仿真图片不难看出，随着仿真过程的进行，晶粒逐渐长大，气孔数量逐渐减少，部分气孔消失，气孔的形状和大小发生改变，这与第三章实际陶瓷的实验分析结果是基本一致的。

#### 4.4 仿真定量结果分析

通过设定参数， $N_0=70$ ， $\alpha=0.1$ ， $r=10$ ， $P_0=0.4$ ， $T=1300^\circ\text{C}$ ，仿真得到的数据进行定量分析。

##### 4.4.1 晶粒生长动力学因子分析

根据第一章提出的晶粒生长动力学指数式(1-23)： $\log \bar{A} = (2/k)\log t + C$ ，式中  $C$  为常数， $K$  为晶粒生长动力学指数， $\bar{A}$  为晶粒的平均面积。

仿真程序可以自动记录仿真数据信息，包括晶粒的面积、体积、数量等，我们用记录得到的晶粒面积数据进行定量分析，如图 4-8 所示。

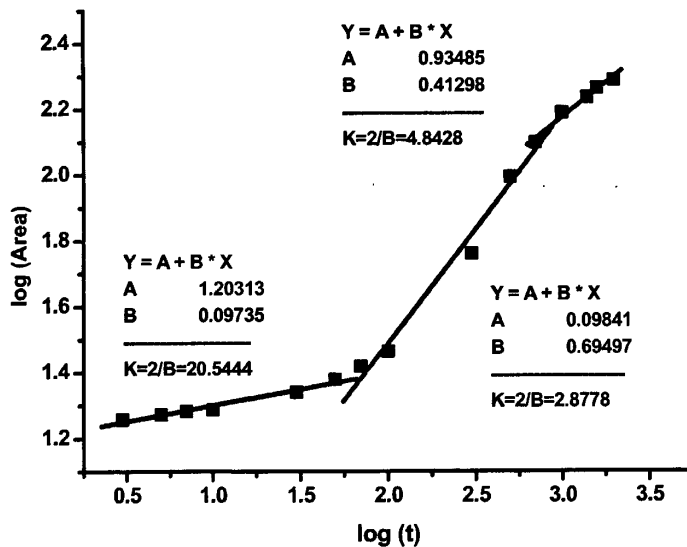


图 4-8 晶粒平均面积—生长时间的双对数曲线图

对图 4-8 中的数据点分三段进行线性拟合，可以得到在生长初期晶粒生长动力学指数  $k=20.5444$ ， $k$  值偏离较大可能是由于生长次数为 1、3、5、7、9、10 和 30 次时，相对于上千次的生长次数 30 次很少，此时能量低，原子很难发生迁移，晶粒生长速度非常缓慢；并且 30 次在短时间内完成使得晶粒生长速度有限。在生长中期  $k=2.8778$ ，这说明在此期间晶粒生长速度快，可能是由于此时气孔率

较高,晶粒之间有相对充足的空间进行生长。在生长后期中  $k=4.8428$ ,这是因为生长后期气孔率低,晶粒充满了整个空间,晶粒发生接触,晶粒的生长受到晶界处不规则晶粒构形的阻碍,所以晶粒生长速度变慢。

#### 4.4.2 晶界分维值分析

在三维仿真中,晶界是一个曲面而不是一条曲线,那么分形面积与体积关系式如下:

$$A_G^{1/D} \propto V_G^{1/3} \quad (4-3)$$

式中,  $A_G$  为分形曲面的面积,  $V_G$  为该曲面围成的体积。

$$\text{将上式两边取对数得到: } \log A_G = C + (D/3)\log V_G \quad (4-4)$$

式中,  $C$  为常数,  $D$  为分维值。同样根据仿真记录的晶粒面积和体积数据进行分析,对  $MCS=70$  时的晶粒进行分析( $MCS$ : 生长次数),根据式(4-4),作  $\log A \sim \log V$  的关系曲线,如图 4-9 所示,进行线性拟合,可算出  $MCS=70$  时,晶粒的分维值  $D=2.59626$ 。

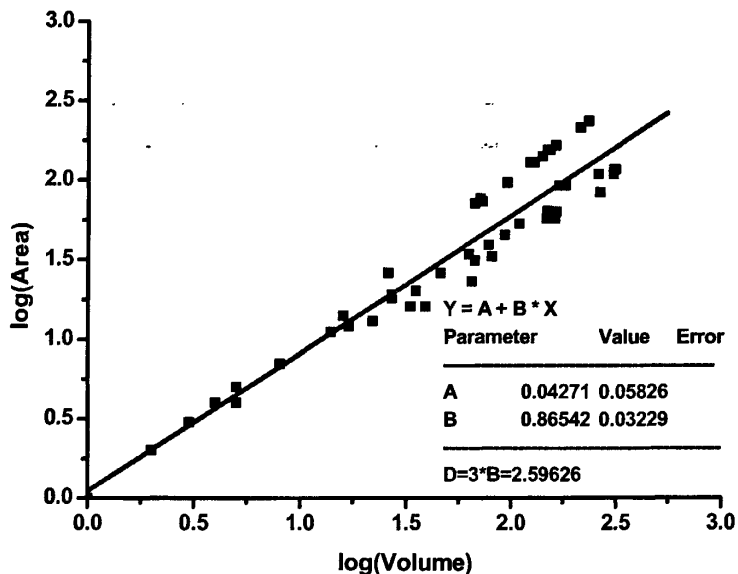
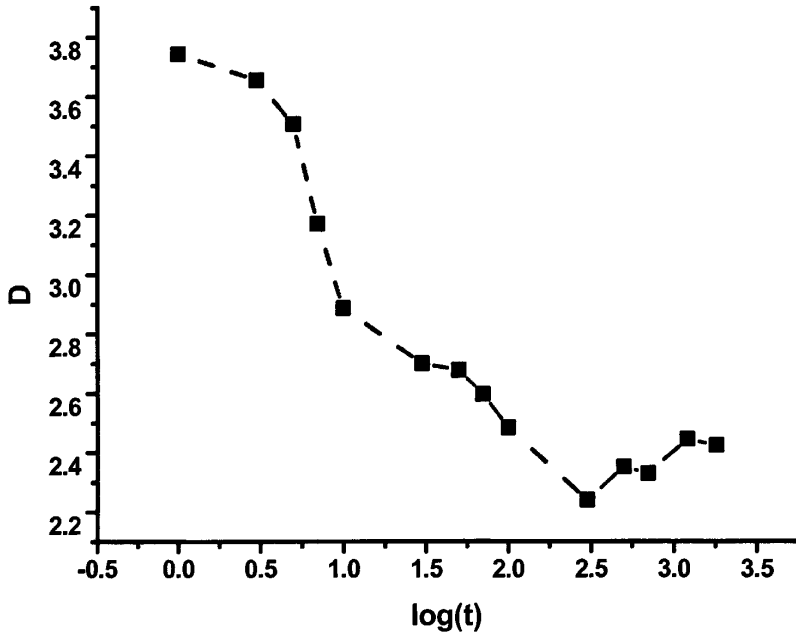


图 4-9 晶粒面积(Area)与体积(Volume)的对数关系( $MCS=70$ )

根据上述方法,我们可以得到不同仿真时间( $MCS$ )下晶粒晶界的平均分维值,如表 4-1 所示。由表 4-1 中的数据进一步得到模拟晶粒生长过程中晶粒晶界的平均分维值与生长时间对数的关系曲线,如图 4-10 所示。

表 4-1 不同仿真时间晶界的平均分维值

生长时间 (MCS)	平均分维值 (D)
10	2.88456
30	2.69931
50	2.67639
70	2.59626
100	2.48292
300	2.24037
500	2.35113
700	2.32827
1200	2.44329
1400	2.49021
1600	2.41902
1800	2.42361

图 4-10 仿真过程晶粒边界平均分维值  $D$  与生长时间对数  $\log(t)$  的关系

从表 4-1 可以看出, 在生长初期分维值较大, 如  $MCS=10$  时, 晶界分维值  $D=2.88456$ ,  $MCS=30$  时,  $D=2.69931$ ; 在生长的后期分维值较小,  $MCS=1600$  时,  $D=2.41902$ ;  $MCS=2000$  时,  $D=2.42361$ ; 另外, 由图 4-10 可清楚的看出, 随着晶粒仿真生长时间的延长, 晶界分维值逐渐变小, 后期变化在一个比较小的范围内波动, 这说明, 在晶粒生长的演化过程中, 晶界的几何形状由不规则逐渐变得较为规则, 这与第三章实际陶瓷中的分析结果相一致, 且仿真中分维值的变化趋势与实际陶瓷的分维值变化趋势是基本一致的。从图 4-10 还能看出, 在晶粒生长初期( $MCS<300$ )时, 晶界的平均分维值下降速度较快, 这说明生长初期的生长速度较快, 与图 4-8 所示的分析结果一致。

#### 4.4.3 气孔率曲线

由第三章中的公式(3-3)可知, 气孔率与生长时间成指数关系, 因此对气孔率 (Porosity) 数据与仿真时间 (Times) 取对数, 并进行线性拟合, 结果如图 4-11 所示。拟合精度  $R=0.99011$ , 具有很好的线性拟合精度, 这也说明了气孔率与生长时间的指数关系; 线性拟合的斜率  $B$  值为  $-0.15798$ , 即为式(3-3)的指数  $-n$  的值。对照实际的  $BaTiO_3$  陶瓷于  $1300^\circ\text{C}$  烧结过程, 其气孔率与烧结时间的双对数曲线如图 3-10(a), 线性拟合斜率  $B$  值为  $-0.15191$ 。由此可知, 仿真结果与实际结果是比较接近的。

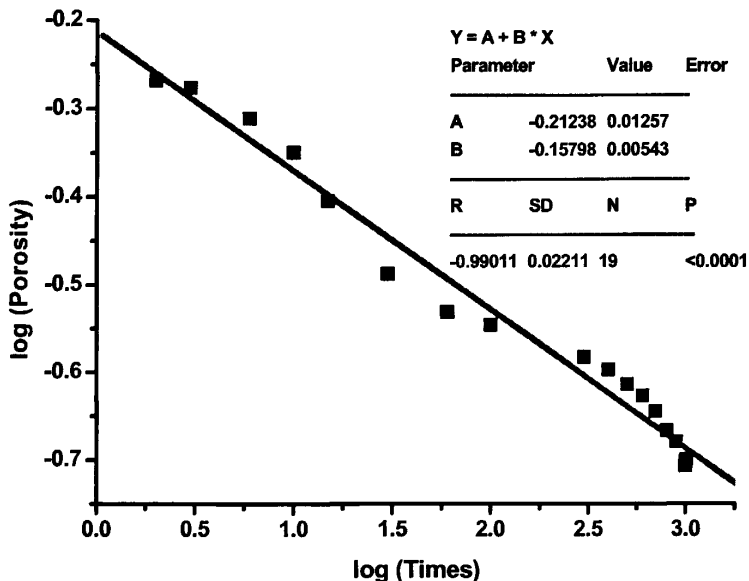


图 4-11 仿真过程气孔率与生长时间的双对数曲线图

## 4.5 小结

在本章中,基于原有的原子线度晶粒生长仿真程序,进行带有气孔的晶粒生长仿真,系统探讨了不同初始参数对陶瓷坯体的影响,仿真过程晶粒和气孔的变化、晶粒生长动力学因子及晶界分维值的变化。具体小结如下:

(1) 当初始半径较小时,有利于观察到仿真开始前坯体的气孔形貌及其分布;通过设置不同的初始气孔率值,可以得到含有不同初始气孔率的坯体。

(2) 当仿真开始进行时,随着仿真时间的延长,晶粒逐渐长大;气孔数量逐渐减少;气孔的形状和大小都发生改变,气孔形状逐渐规则,小气孔有长大的趋势

(3) 在仿真极短时间内(次数少等于 30)生长动力学因子为 20.5444,晶粒生长动力学因子偏大可能是由于相对上千次的生长次数,30 次在较短时间内完成,晶粒长大速度有限;在 30~1000 次时,晶粒生长动力学因子为 2.8788,表明晶粒生长速度较快;在 1000~2000 次时晶粒生长动力学因子为 4.8428,表明晶粒生长速度较慢。30~1000 次,晶粒生长动力学因子大致位于 1~2,1000~2000 次大致位于 3~4,与第三章实际陶瓷晶粒生长动力学因子的变化趋势基本一致。

(4) 仿真前期晶粒边界平均分维值随着生长时间逐渐减小,在生长次数为 700 次时相对最低;700 次后分维值在一个较小的范围内波动。从晶界分维值分析晶粒的规则程度,在前期晶粒逐渐趋向规则,700 次后晶粒形貌较稳定。

(5) 仿真程序自动记录仿真过程气孔率数据,随着仿真时间的延长,气孔率逐渐降低。气孔率与仿真时间的双对数关系有较好的线性拟合结果,进而表明气孔率与仿真时间成指数关系。

带有气孔的晶粒生长仿真的定性数据有仿真图片,定量数据有:晶粒生长动力学因子、晶粒的晶界分维值、气孔率。把定性和定量数据进行综合分析,随着仿真时间的进行,晶粒逐渐长大,在仿真前期晶粒生长速度较后期生长速度快,晶粒晶界逐渐由不规则向规则转变,与此同时气孔率逐渐降低。这一仿真结果基本符合实际陶瓷在烧结过程中的微观演化结果。

## 第五章 陶瓷烧结收缩的仿真

### 5.1 概述

在上一章中，我们讨论了气孔的仿真。仿真中，气孔数量逐渐减少，气孔由连通孔逐渐转变为孤立的孔。从气孔率与仿真时间的双对数图可看出，气孔率在仿真过程中逐渐降低。

在实际的烧成过程中，气孔被排，即致密化过程；致密化过程消失的气孔所占的那部分体积消失，从而导致烧结样品体积的减小，体积烧缩等于排除的气孔体积。因此气孔的消失和烧结样品的收缩是同时发生的，基于这一点，本论文在气孔仿真的基础上，进行烧结收缩的仿真。

### 5.2 理论基础

气孔减小的体积就是坯体收缩的体积。所以，坯体体积收缩率( $\Delta v\%$ ) = (初始样品体积 - 当前样品体积) / 初始样品体积 = (初始孔隙体积 - 当前孔隙体积) / 初始样品体积 = 气孔收缩率( $\Delta p\%$ )。

仿真时，假设坯体内部密度均匀分布，坯体均匀收缩，直径和高度收缩的比例一样。初始坯体体积  $V_0$ ，当前样品体积  $V$ ；初始孔隙体积  $V_{p0}$ ，当前孔隙体积  $V_p$ ；初始直径  $d_0$ ，初始高度  $h_0$ 。假设直径和高度的变化系数为  $x$ ，即当前的直径  $d=d_0x$ ，当前高度  $=h_0x$ ，则：

$$\Delta v\% = \frac{V_0 - V}{V_0} = \frac{V_{p0} - V_p}{V_0} = \Delta p\%$$

$$\frac{V_0 - V}{V_0} = \frac{\frac{1}{4}\pi d_0^2 h_0 - \frac{1}{4}(d_0 x)^2 (h_0 x)}{\frac{1}{4}\pi d_0^2 h_0}$$

$$\Delta v\% = \frac{\frac{1}{4}\pi d_0^2 h_0 - \frac{1}{4}\pi (d_0 x)^2 (h_0 x)}{\frac{1}{4}\pi d_0^2 h_0}$$

$$\Rightarrow x^3 = 1 - \Delta v\%$$

$$x = \sqrt[3]{1 - \Delta v\%} = \sqrt[3]{1 - \Delta p\%} \quad (5-1)$$

$$\Rightarrow d = d_0 \sqrt[3]{1 - \Delta p\%}, \quad h = h_0 \sqrt[3]{1 - \Delta p\%} \quad (5-2)$$

## 5.3 陶瓷收缩仿真的设计与实现

### 5.3.1 陶瓷收缩仿真的主要思路

前面我们有提到，在仿真过程中，程序可以自动记录数据，并得到随仿真进行，初始气孔率略升高，之后气孔率降低的仿真结果。对于一个烧结体，气孔率降低必然导致烧结体体积减小，减小的体积就是消失的气孔体积。收缩仿真根据程序自动记录的气孔减少的实时数据，计算烧结体减少的体积并体现在烧结体上，进而实现实时收缩。这里实时的意思是仿真时，在带有气孔的晶粒生长仿真的同时，进行烧结体收缩仿真，其界面如图 5-1 所示。

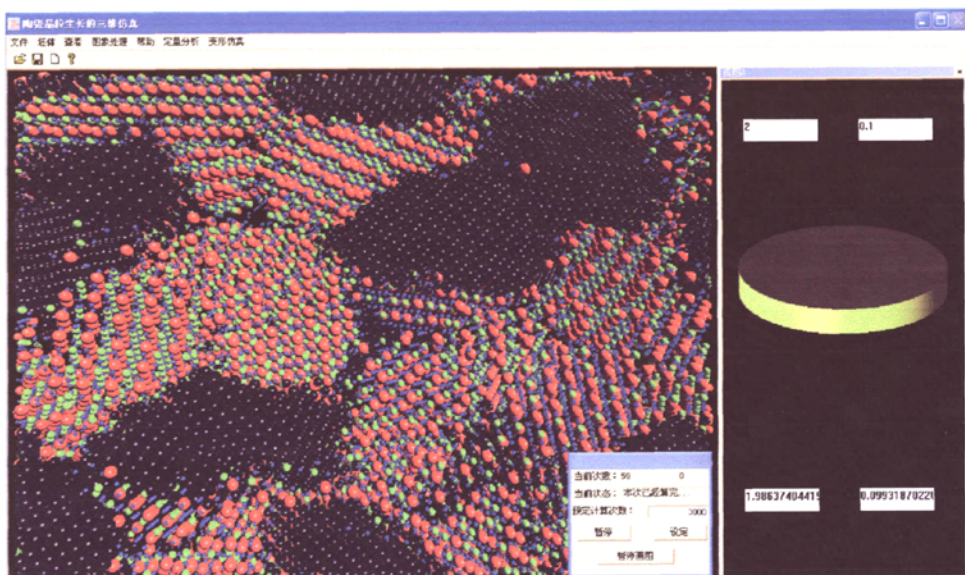


图 5-1 陶瓷烧结过程微观与宏观演化的实时仿真界面

图中，左边为烧结过程微观结构的仿真，即原有的仿真程序；右边为收缩仿真部分，烧结体上边的两个文本框显示烧结体初始的直径和厚度，烧结体下边的两个文本框显示烧结体当前的直径和厚度。当初始气孔率较低时，气孔率降低的较少，体现在烧结体上的收缩从样品上看不明显，而实际上存在收缩的情况。因此，在下面两个文本框中显示当前直径和厚度，更有利于观察烧结体的收缩的情况。这样，在仿真时，左边可以观察到晶粒的长大，晶界的形成，气孔形状和大

小的改变，气孔率降低等微观的动态演化过程；右边可同时观察到随着左边微观结构上的变化，烧结体做出相应的动态变化，即径向和厚度方向尺寸的变化，并在文本框中，显示实时变化的数据。

### 5.3.2 陶瓷收缩仿真程序流程图

加入实时的收缩仿真时，保留原有的仿真程序，使得原有的程序与收缩仿真程序同时进行。流程图如图 5-2 所示：

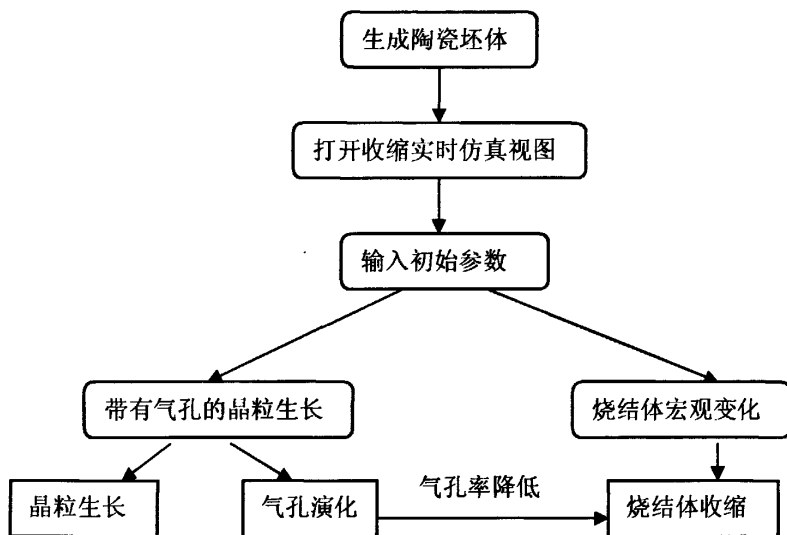


图 5-2 陶瓷烧结过程微观与宏观演化的实时仿真流程图

### 5.3.3 陶瓷收缩仿真的实现

在收缩仿真中，可以实时体现烧结体的收缩。当然如果不需要在观察微观结构演化的同时观察烧结体的变化，可以根据需要，选择在微观演化仿真结束后，用仿真记录的数据，再观察烧结过程烧结体的变化情况。相对于实时仿真，我们称之为分时仿真。无论是实时仿真还是分时仿真，只要是同一次仿真，其烧结体的变化情况是完全一致的。图 5-3(a)是利用微观结构仿真结束后的数据，画出的在仿真过程烧结体的收缩示意图，这是在初始气孔率较高，气孔率降低较多的情况下发生的烧结体收缩情况，这样可以明显的观察到烧结体收缩的情况。对照于实际烧结过程陶瓷体的收缩示意图 5-3(b)，可看出陶瓷体收缩仿真程序的真实性。



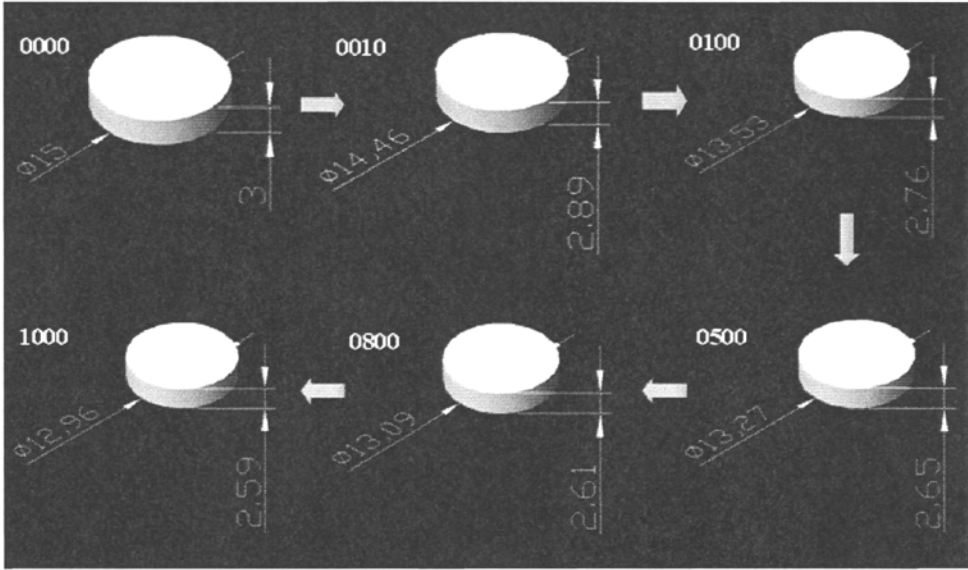


图 5-3(a) 仿真过程中陶瓷样品的收缩过程示意图

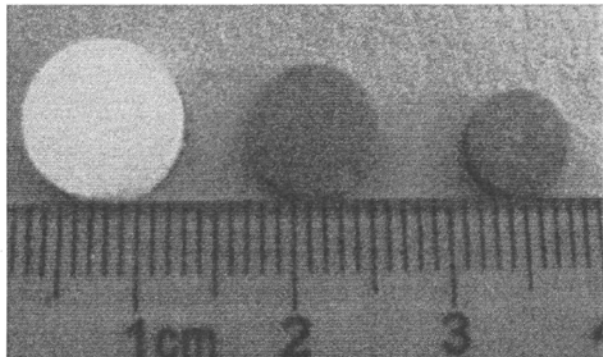


图 5-3(b) 实际烧结过程陶瓷样品的收缩过程示意图

## 5.4 定量结果分析讨论

仿真初始设定的参数为： $N_0=70$ ， $\alpha=0.1$ ， $r=10$ ， $P_0=0.4$ ， $T=1300^\circ\text{C}$ ， $d_0=2$ ， $h_0=0.1$ 。其中  $d_0$  为初始直径， $h_0$  为初始厚度，其它参数的定义与上一章相同。

体积收缩率与仿真生长时间的双对数曲线如图 5-4(a)所示，线性收缩率与仿真生长时间的双对数曲线如图 5-4(b)所示。由两图可以看出随着仿真生长的进行，烧结体逐渐收缩；由于仿真中，我们假设烧结体发生均匀收缩，因此体积收缩与线性收缩在趋势上是一致的，所不同的是收缩量，体积收缩率与线性收缩率成三次方的关系。

由本章第二节可知，当前的直径  $d=d_0x$ ，则线收缩率为：

$$\Delta L\% = \frac{d_0 - d_0x}{d_0} = 1 - x = 1 - \sqrt[3]{1 - \Delta V\%}$$

因此线收缩率( $\Delta L\%$ )与体积收缩率( $\Delta V\%$ )为三次方的关系。

由图 5-4 还可以看出，线性拟合曲线分两部分，前期的斜率大于后期的斜率，也就是前期烧结体收缩的速度大于后期，这可能是由于前期烧结体内气孔较多，气孔消失的较快，烧结体收缩的较快；后期气孔较少，这时的烧结体开口气孔较少，气孔消失的速度相对较慢。

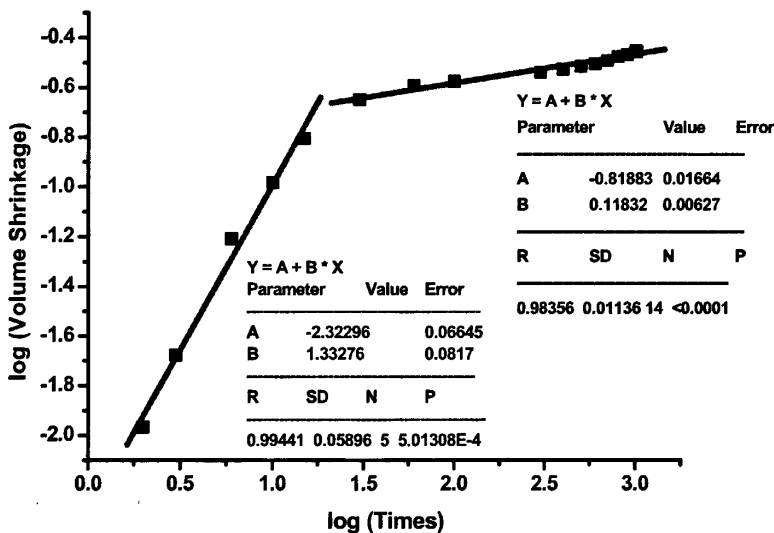


图 5-4(a) 体积收缩率与仿真生长时间的双对数关系曲线

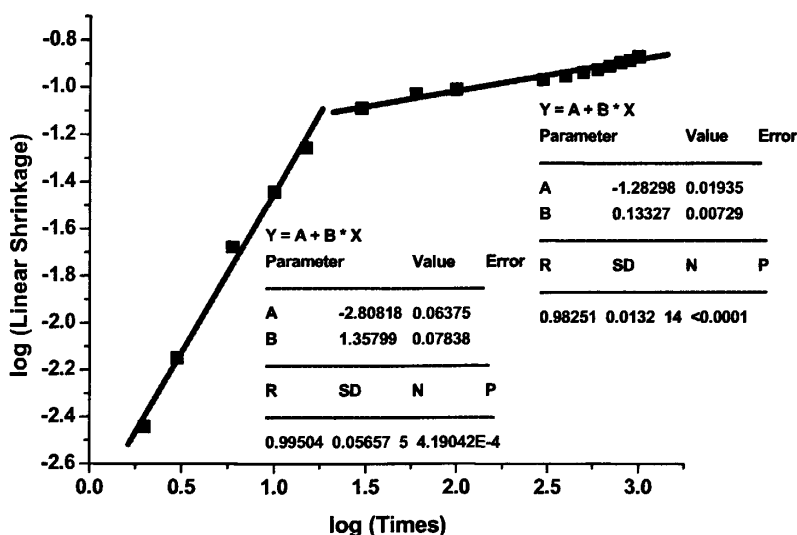


图 5-4(b) 线性收缩率与仿真生长时间的双对数关系曲线

## 5.5 小结

本章主要是结合实际陶瓷的烧结过程, 基于仿真过程气孔率的减少进行陶瓷烧结体的收缩模拟。模拟的方法和结果总结如下:

(1) 仿真界面同时显示微观气孔和晶粒的仿真及宏观烧结体收缩的仿真。使用含有气孔的晶粒生长仿真的气孔率数据, 计算烧结体的收缩量, 并实时体现在烧结体上。仿真进行时, 通过仿真界面可观察到在部分晶粒消失而另部分晶粒逐渐长大, 晶界逐渐形成及气孔逐渐减少时, 烧结体的直径和厚度都在减小。使用气孔率数据实现收缩仿真, 一定程度上体现了仿真的真实性。

(2) 仿真中假设烧结体均匀收缩, 在直径和厚度方向有同样的收缩率。仿真进行时, 收缩率随着仿真的进行而逐渐降低; 仿真前期收缩速度快于仿真后期。

## 第六章 晶体生长过程的介电性能仿真预测

### 6.1 概述

在前两章中,分别介绍了气孔和烧结收缩的仿真,实现了微观和宏观的烧结致密化仿真,可实时观察气孔的演化和烧结样品的收缩过程。

我们进行陶瓷烧结计算机模拟的同时,希望我们的模拟工作可以预报烧结材料的性能。因此本论文在烧结过程的计算机模拟仿真的基础上,对烧结过程介电性的仿真进行初步试探。

### 6.2 理论基础

介电性能理论计算,主要是基于 Okazaki 和 Banno 模型,这两个模型的建立在第三章中有详细介绍,因此在本节简要介绍使用的模型公式,具体参数可详见本论文第三章第五节。Okazaki 和 Banno 模型都是基于气孔率与电容率的关系,即不同的气孔率对应不同的电容率。其中,Okazaki 公式为:

$$\varepsilon_{app} = (1-p)(\varepsilon_{sl}-1)/[1+N_i(\varepsilon_{sl}-1)] \quad (6-1)$$

式中  $\varepsilon_{app}$  为多孔陶瓷的电容率,  $\varepsilon_{sl}$  为致密陶瓷的电容率,  $p$  为气孔率,  $N_i$  为退化因子。Banno 的简化公式为:

$$\varepsilon_{33}^* = \varepsilon_{33}[1 - \frac{p^{2/3}}{K_s^{2/3}}] \quad (6-2)$$

式中  $\varepsilon_{33}^*$  是多孔陶瓷的电容率,  $\varepsilon_{33}$  是致密陶瓷的电容率,  $p$  是气孔率,  $K_s$  为孔形因子,球形孔时  $K_s=1$ ,椭圆形孔时  $K_s=0.5$ 。

### 6.3 介电性能仿真预测的设计与实现

#### 6.3.1 介电性能仿真预测的主要思路

仿真中我们采用 Okazaki 和 Banno 模型进行介电性能预测。从晶粒生长和气孔的仿真中得到晶粒生长过程气孔率数据,根据式(6-1)和式(6-2),利用计算机程序计算相应的介电性能。根据不同的材料,设定不同的参数得到不同的电容率值,同时画出相应的曲线。仿真结束后,可开始进行数据分析,其界面如图 6-1 所示。

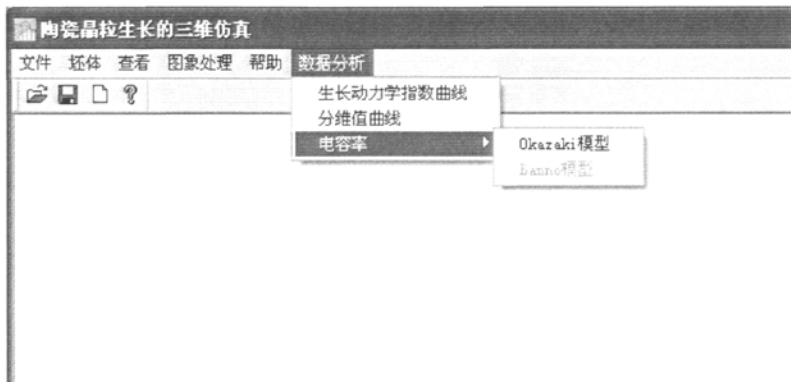


图 6-1 仿真中的数据分析界面

选择电容率, 根据选择的模型打开晶粒生长仿真数据, 进入计算电容率的界面。计算电容率的界面如图 6-2 所示, (a)为 Okazaki 模型, (b)为 Banno 模型。图 6-2 左侧为模型的具体参数, 其中, 气孔率文本框显示仿真结束时的气孔率值, 致密陶瓷电容率文本框根据具体不同的材料输入不同的值, 根据不同的材料特性选择退极化因子(Okazaki 模型)和孔形因子(Banno 模型), 通过单击计算电容率按钮可计算当前气孔率对应的电容率值。右侧可画出相应的曲线, 共可画出三种曲线: 电容率与气孔率、气孔率与仿真时间、电容率与仿真时间。

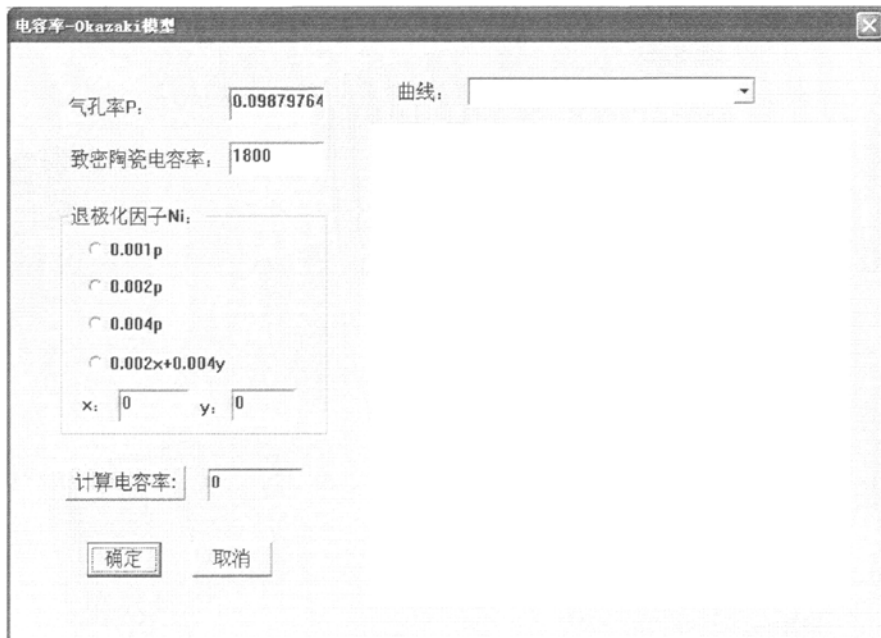


图 6-2(a) Okazaki 模型计算电容率界面

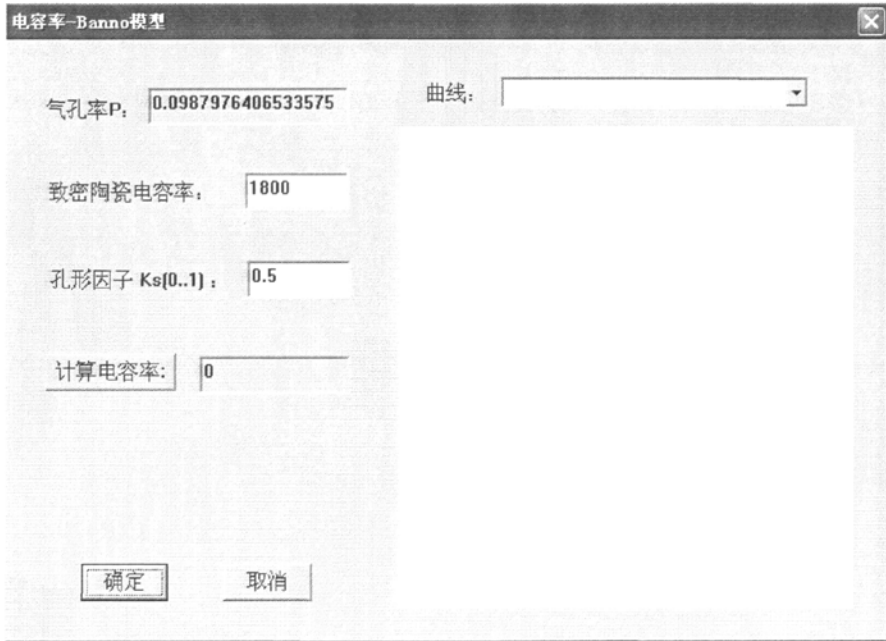


图 6-2(b) Banno 模型计算电容率界面

### 6.3.2 介电性能仿真程序预测的流程图

在晶粒生长仿真结束后，就可以进行电容率的计算。此部分可以计算出仿真结束时的电容率并显示出来，画出电容率与气孔率、气孔率与仿真时间、电容率与仿真时间的关系曲线。程序流程图如图 6-3 所示。

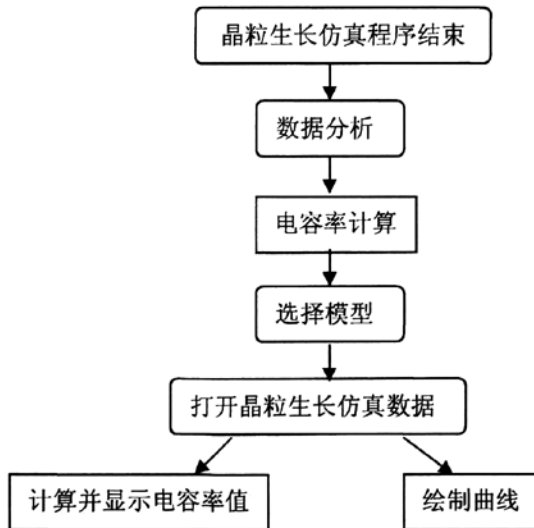


图 6-3 介电性能仿真预测流程图

## 6.3.3 介电性能仿真预测的实现

在介电性能仿真中，仿真结束后，可以计算材料的电容率。当选择模型后，根据模型对应的公式 6-1 或 6-2，仿真程序自动计算并画出电容率与气孔率的关系曲线。图 6-4(a)所示为仿真程序根据 Okazaki 模型计算公式及仿真数据，自动画出的电容率与气孔率关系曲线。为了分析仿真程序绘制曲线的准确性，我们使用同样的数据用 Origin 软件进行曲线绘制加以比照，如图 6-4(b)所示。

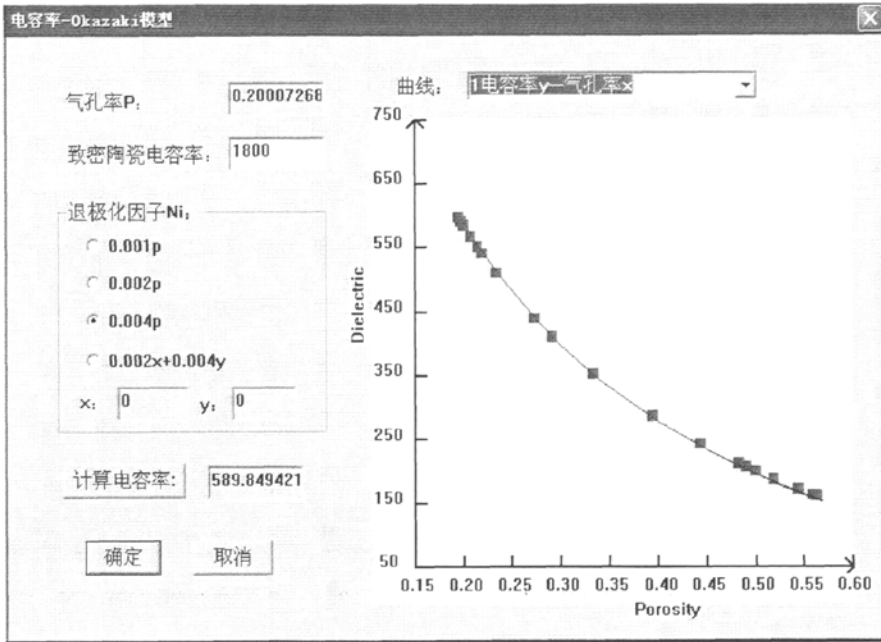


图 6-4(a) 电容率与气孔率的关系曲线(仿真程序)

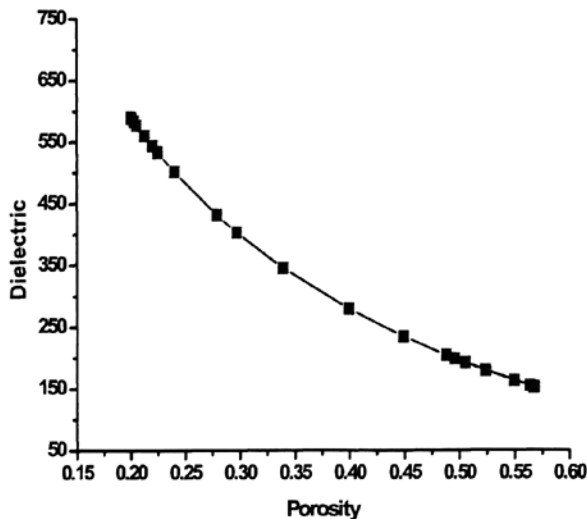


图 6-4(b) 电容率与气孔率的关系曲线(Origin 软件)

我们的介电性能仿真是基于气孔率的不同,所以,此部分也加入气孔率随着仿真时间的变化曲线,仿真程序绘制的曲线如图 6-5(a)所示,同一数据采用 Origin 软件手动绘制的曲线如图 6-5(b)所示。

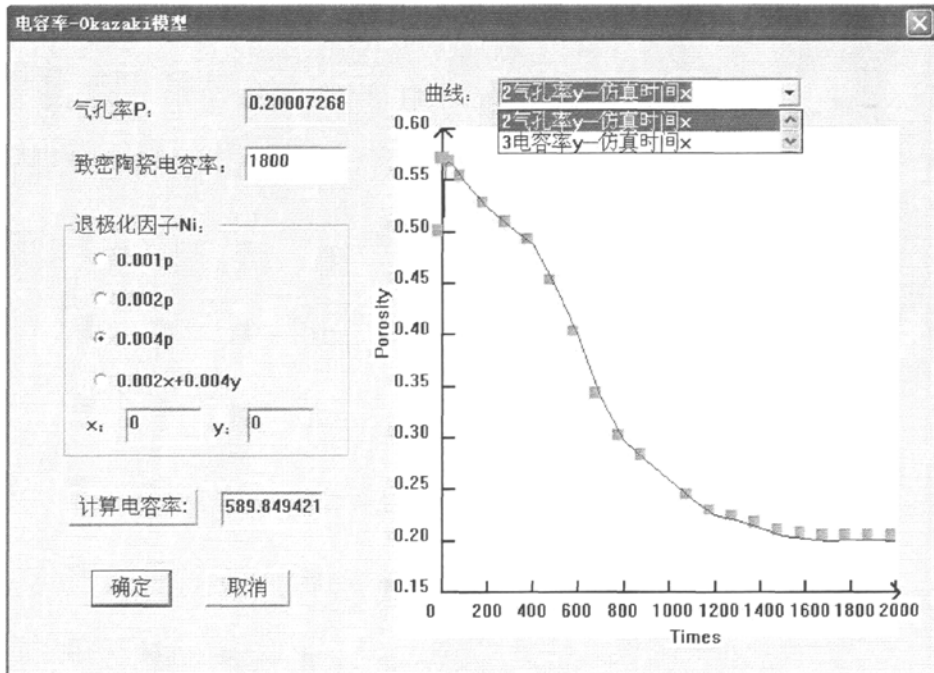


图 6-5(a) 气孔率与仿真时间的关系曲线(仿真软件)

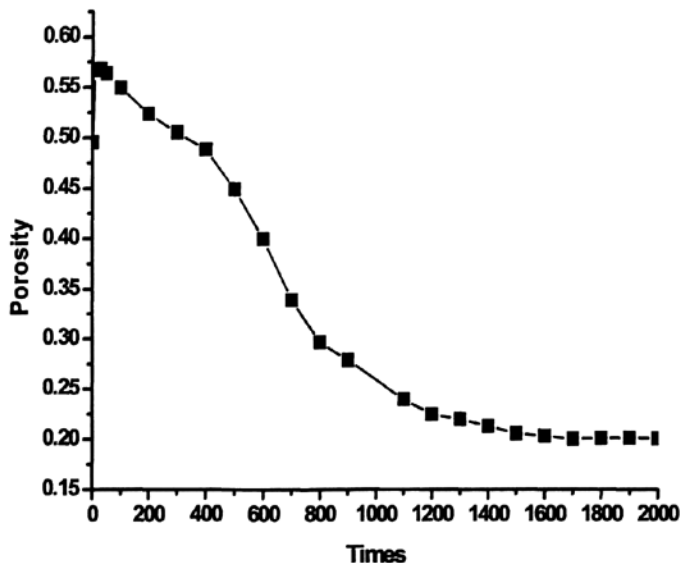


图 6-5(b) 气孔率与仿真时间的关系曲线(Origin 软件)



由气孔率与仿真时间及气孔率与电容率的关系, 仿真程序自动计算并画出电容率与仿真时间的曲线, 如图 6-6(a)所示, 对应的采用 Origin 软件手动绘制的曲线如图 6-6(b)。

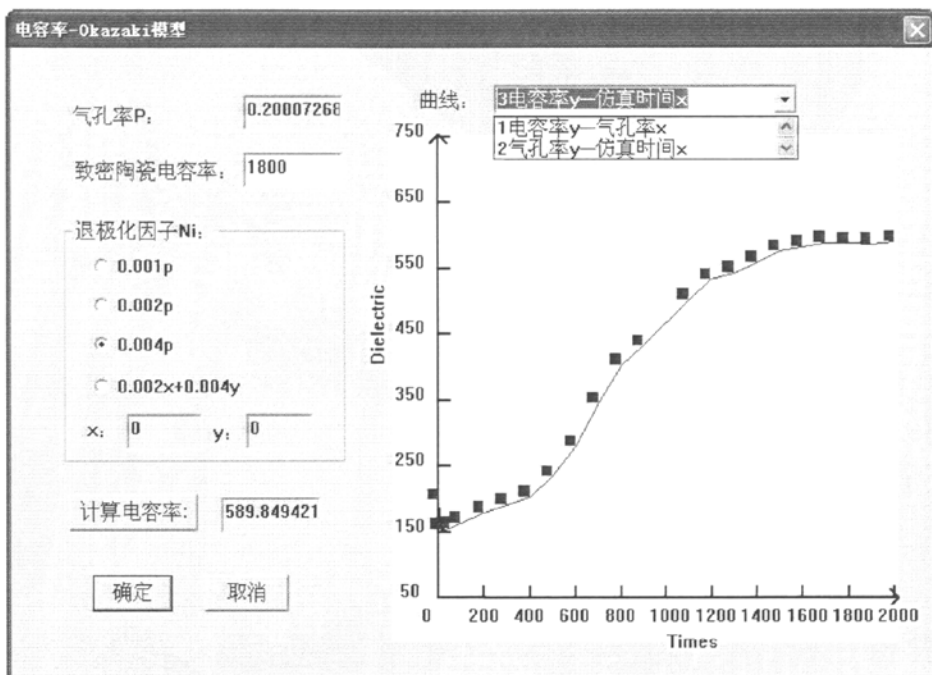


图 6-6(a) 电容率与仿真时间的关系曲线(仿真软件)

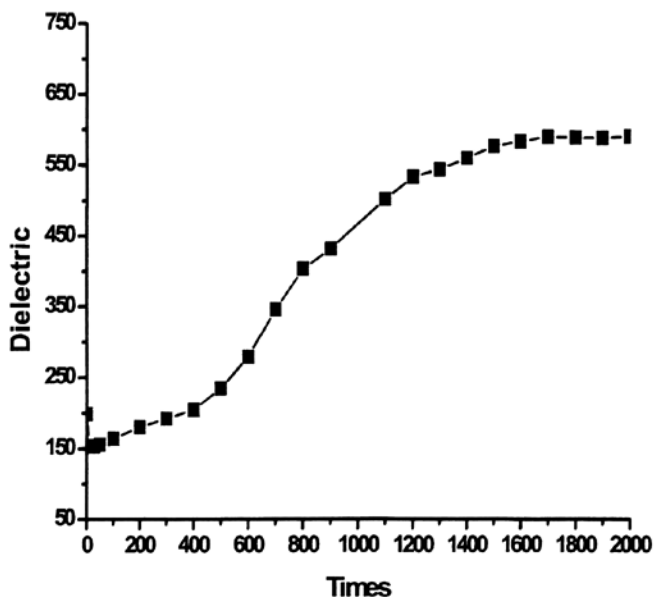


图 6-6(b) 电容率与仿真时间的关系曲线(Origin 软件)

从以上仿真程序自动计算并绘制出的曲线与 Origin 软件绘制的曲线对比可以看出, 仿真程序所绘制的曲线具有较高的准确度。

从图 6-6 可以看出, 随着仿真时间的进行, 材料的电容率逐渐增大, 对应于实际陶瓷烧结过程, 即随着保温时间的延长, 材料的介电性能逐渐改善。而且, 开始阶段介电性能提高的较快, 后期阶段虽然也有提高, 但提高缓慢。实际陶瓷的烧结过程, 保温时间一般设置为 2 小时。因为当保温时间超过 2 小时时, 延长保温时间对性能的改善很有限。一般这时采取改变其它因素来提高性能, 而不是无限延长保温时间。

## 6.4 小结

本章主要借助 Okazaki 和 Banno 模型用于仿真预测陶瓷的介电性能, 并在仿真程序中自动计算并绘制曲线。可实现的功能总结如下:

(1) 仿真结束后, 通过打开自动保存的数据, 仿真程序可自动计算并显示仿真结束后的电容率值。

(2) 自动计算并绘制电容率与气孔率的关系曲线。

(3) 自动计算并绘制气孔率与仿真时间的关系曲线。

(4) 自动计算并绘制电容率与仿真时间的关系曲线。

仿真程序自动计算绘制的曲线与使用 Origin 软件手动绘制的曲线相对照, 表明仿真程序绘制曲线具有较高的准确性。

## 第七章 总结与建议

### 7.1 总结

本论文在总结前人研究成果的基础上,即原子线度陶瓷晶粒生长的三维仿真模型,结合实际陶瓷的烧结特点,在陶瓷仿真中引入气孔,进行致密化的微观和宏观的仿真,并初步探讨了介电性能的仿真预测。

一方面,采用干压成型法制备陶瓷样品,利用现代材料显微分析手段—扫描电镜(SEM),结合全自动图像定量数据处理软件,探索实际钛酸钡和PZT陶瓷的晶粒生长演化状况,不仅获得晶粒生长的系列化显微图像的定性信息,而且取得晶粒生长的动力学因子(Kinetic Exponent)和晶界分维值(Fractal Value of Grain Boundaries)等定量数据;利用阿基米德排水法测密度获得气孔率数据,CCD成像技术获得陶瓷烧结致密化等信息。

另一方面,基于原有的三维仿真模拟软件包,增加烧结时气孔变化和尺寸收缩的仿真。根据输入的材料合成制备工艺参数,模拟仿真钛酸钡类陶瓷材料的晶粒生长演化状态,既能直观地看到带有气孔的陶瓷晶粒生长及烧结致密化的系列化动态演化图像,也能同时获得对应晶粒生长的动力学因子和晶界分形值等定量参数。本文初步尝试对陶瓷的介电性能进行仿真预测。目前,仿真软件已经具备以下功能和特点:

1. 可以仿真多种参数( $r, s, \alpha, T$ )下 $ABO_3$ 型陶瓷的晶粒生长及气孔演化的情形;
2. 仿真的各种结果(图形和数据)均可自动保存,并且存储格式合理,可以方便地用各种处理工具打开,比如Origin、Matlab等。
3. 可以定期、动态地保存仿真环境,这样不仅可以将由外因(如断电等)而造成的计算数据的损失降到最低,而且可以快速重放仿真的过程。
4. 可以灵活观看图形,即可以实时地显示晶粒生长的微观演化图像,而如果只需要定量数据时,也可以在程序运行过程中,屏蔽作图程序,加快运算速度;在程序运行过程中,不仅可以自由放大或缩小图形,而且可以自由选取需要显示的界面图形或多面图以及对部分晶粒旋转显示;既可以按一定的规律定期自动保存仿真图形,也可以人工保存所需要的图形。
5. 在仿真界面显示中,可同时观察到微观的气孔演化和宏观的样品收缩。

6. 仿真软件既可自动处理仿真数据获得陶瓷晶粒生长动力学因子和晶界分维值，也能自动绘制仿真过程气孔率与仿真时间、气孔率与电容率以及电容率与仿真时间的曲线。

## 7.2 不足与改进建议

陶瓷烧结的仿真软件需要改进之处总结如下：

1. 运算速度：我们在提高运算速度上，研究了并行计算方法，而且一定程度上提高了运算速度。但是并行算法与原有程序兼容性不是很好，在并行程序基础上对仿真工作进一步推进时，出现出错现象，基于稳定性的考虑本文的工作是在串行算法的基础上进行的，而不是并行算法的基础上，仿真程序的运算速度还有待进一步改善。
2. 第二相粒子：根据实际陶瓷的制备可知，我们在制备过程中，由于实验条件的差异，使我们的样品中存在杂质相，或者由于某些特性的考虑，我们会对预烧后的样品掺杂所需的原料后进行烧结，这样在烧结后的产品中存在第二相。不同的第二相粒子对烧结体系有着不同的影响，如果在以后的工作中可以考虑第二相粒子，将是对仿真工作的进一步推进。
3. 收缩变形：在陶瓷烧成时，不仅烧结样品会发生收缩，而且通常会有不同程度的变形。当我们将对圆片状或长条状的样品进行烧结时，经常会有翘曲的情况发生，这是实验中的常见现象。而我们的仿真工作出于对内部气孔率的考虑及微观与宏观的结合，只考虑了烧结体的均匀收缩，有待于今后实现不均匀收缩的仿真工作。
4. 性能仿真：在性能仿真方面，我们只初步考虑了材料的介电性能。如果能够根据实际情况，通过设定不同参数，得到更多相关性能的仿真结果，就可通过仿真来分析实际实验的相关条件，从而指导实际陶瓷材料的实验过程，提高材料研发效率。

参考文献

- [1] 熊兆贤. 陶瓷材料的分形研究[M]. 北京: 科学出版社, 2000.
- [2] 果世驹. 粉末烧结理论[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998.
- [3] 曾人杰. 无机材料化学[M]. 厦门: 厦门大学出版社, 2003.
- [4] C. Zener, Theory of Growth of Spherical Precipitates from Solid Solution [J], Tran. Metall. Soc. AIME, 1948, 175: 48-50.
- [5] L.F. Richardson, The Problem of Contiguity: An Appendix of Statistics of Deadly Quarrels [J]. General System Yearbook, 1961, 6: 139-187.
- [6] B.B Mandelbort, The Fractal Geometry of Natrue [M], New York: Freeman, 1983.
- [7] 陈明和, 谢兰生等. 计算机模拟与预测方法在材料科学研究中的应用[J]. 机械工料, 2005, 29: 1-3.
- [8] 张令通. 计算机在材料模拟计算与设计中的应用[J]. 大理学院学报. 2002, 1: 18-25.
- [9] 刘祖耀, 郑子樵等. 正常晶粒长大的计算机模拟[I][J]. 中国有色金属学报, 2003, 13: 1357-1360.
- [10] 刘祖耀, 郑子樵等. 正常晶粒长大的计算机模拟[II][J]. 中国有色金属学报, 2004, 14: 122-126.
- [11] 陈伟元, 钟晓征等. 多晶材料晶粒生长的计算机模拟研究[J]. 原子与分子物理学报. 2000, 17: 297-302.
- [12] 肖贡强, 王丽娟等. 晶粒长大的蒙特卡罗模拟及其算法应用研究[J]. 南昌大学学报, 2004, 26(3): 22-25.
- [13] 张继祥, 关小军, 孙胜. 一种改进的晶粒长大 Monte Carlo 模拟方法[J]. 金属学报, 2004, 40: 457-461.
- [14] 张继祥. 基于 Monte Carlo 方法的材料退火过程模拟模型及计算机仿真关键技术研究[D]. 济南: 山东大学, 2006.
- [15] 王浩, 刘国权, 秦湘阁. Monte Carlo 大尺度仿真 3D 晶粒长大的动力学研究[A]. 第二届全国背散射电子衍射(EBSD)技术及其应用学术会议暨第六届全国材料科学与图像科技学术会议论文集[C], 2007.
- [16] 丁恒敏. 铸造合金的微观组织模拟[D]. 武汉: 华中科技大学, 2005.
- [17] Choudhury S 和 Jayaganthan R. Monte Carlo Simulation of Grain Growth in 2D and 3D Bicrystals with Mobile and Immobile Impurities [J]. Mater. Chem. Phys., 2008, 109: 325-333.
- [18] Ogibayashi S. Monte Carlo Simulation of Grain Growth Taking into Account the Influence of Temperature [J]. ISIJ Int, 2008, 48: 368-370.
- [19] Qiu FL, Egerton TA. Monte Carlo Simulation of Nano-Particle Sintering [J]. Powder Technol,

- 2008, 182: 42-50.
- [20] Kinderlehrer D, Livshits I, Ta'Asan S. A Variational Approach to Modeling and Simulation of Grain Growth [J]. *Siam Journal on Scientific Computing*, 2006, 28: 1694-1715.
- [21] Francis AJ, Roberts CG. Monte Carlo Simulations and Experimental Observations of Templated Grain Growth in Thin Platinum Films [J]. *Acta Mater.*, 2007, 55: 6159-6169.
- [22] Morhacova E, Morhac M. A Study of the Influence of Input Parameters on the Microstructure Development of Polycrystalline Materials in Monte Carlo Simulations of Grain Growth [J]. 2007, 45: 105-114.
- [23] Lee DK, Ko KJ. et. Monte Carlo Simulation of Abnormal Grain Growth by Sub-Boundary-Enhanced Solid-State Wetting [J]. *Scripta Mater*, 2008, 58: 683-686.
- [24] Haghighat SMH. An Analytical and Experimental Investigation on the Normal Grain Growth in Metals Using the Monte Carlo Method [J]. *Materials & Design*, 2007, 28: 2533-2539.
- [25] Ramirez A, Carrillo F, Gonzalez JL, et al. Stochastic Simulation of Grain Growth during Continuous Casting [J]. *Mater. Sci. Eng. A.*, 2006, 421: 208-216.
- [26] W. D. Kingery, B. Francois. *Sintering and Related Phenomena*. Breach Science Publ New York, 1967:471.
- [27] F.F. Lange. Sinterability of Agglomerated Powders[J]. *J Am Ceram Soc.*, 1984, 67(2): 83-85.
- [28] L.A. Xue, R.J. Brook. *Ibid*, 1989, 72: 341-343.
- [29] J. Pan, H.N. Ch'ng, and A.C.F. Cocks, Sintering Kinetics of Large Pores [J]. *Mech Mater*. 2005, 37: 705-721.
- [30] 施剑林. 固相烧结- I : 气孔显微结构模型及其热力学稳定性致密化方程[J]. *硅酸盐学报*. 1997, 25(5): 499-513.
- [31] 施剑林. 固相烧结- II : 粗化与致密化关系及物质传输途径[J]. *硅酸盐学报*, 1997, 25(6):657-660.
- [32] X.N. Jing, J.H. Zhao, G. Subhash, and X.-L. Gao. Anisotropic Grain Growth with Pore Drag under Applied Loads [J]. *Mater. Sci. Eng. A.*, 2005, 412: 271-278.
- [33] F. Wakai, T. Akatsu, and Y. Shinoda. Shrinkage and Disappearance of a Closed Pore in the Sintering of Particle Cluster [J]. *Acta Mater.*, 2006, 54: 793-805.
- [34] G. Tomandl, and P. Varkoly. Three-Dimensional Computer Modeling of Grain Growth and Pore Shrinkage during Sintering [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2001, 67: 12-16.
- [35] Veena Tikare and Elizabeth A. Holm. Simulation of Grain Growth and Pore Migration in a Thermal Gradient [J]. *J. Am. Ceram.Soc.*, 1998, 81::480-484.
- [36] Bulshin M Yo. *Powder Metallurgy* [M]. Russian: Metallrugizat. 1948.
- [37] Pines B Ya. Sintering, Creep, Relaxation, and Other Phenomena Controlled by Selfdiffusion in Crystalline Bodies [J]. *Usp. Fiz. Nauk.*, 1954, 52: 501-523.
- [38] Pines B Ya and Ya. E. Gegusin. Self-diffusion and heterodiffusion in heterogeneous porous bodies [J]. *Journal of technical physics*, 1953, 23(9): 1559-1572.

- [39] Andrievskii R A, Fedorechenko I M. Problems of Powder Metallurgy and Strength of Materials [J]. Izd An Ukrssr Kiev, 1958, (6): 19-21.
- [40] Makipirtti S A. Acta Polytechnica Scand, 1959, 265(1): 1-4.
- [41] Tikkanen M H, Maekipirtti S A. A new phenomenological sintering equation [J]. Inter J Powder Metall, 1965, 1(1): 15-19.
- [42] Ivensen V A. Densification of Metal Powders during Sintering [M]. New York/London: Consultants Bureau, 1973.
- [43] Pejovenik S et al. Powder Metal Inter, 1979, 11: 22-24.
- [44] Zeming He, Jan Ma. Densification and Grain Growth during Interface Reaction Controlled Sintering of Alumina Ceramics [J]. Ceramics International, 2001, 27: 261-264.
- [45] Zeming He, and J. Ma. Constitutive Modeling of Alumina Sintering: grain-size effect on dominant densification mechanism [J]. Computational Materials Science, 2005, 32: 196-202.
- [46] Zeming He, and J. Ma. Constitutive Modeling of the Densification and Grain Growth of Fine-Grained Alumina Ceramics [J]. Mater. Sci. Eng. A., 2003, 361: 130-135.
- [47] Zeming He, and J. Ma. Constitutive Modeling of the Densification of PZT Ceramics[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2003, 64: 177-183.
- [48] HongGee Kim, Olivier Gilia, Pierre Doremus, and Didier Bouvard. Near Net Shape Processing of a Sintered Alumina Component: Adjustment of Pressing Parameters Through Finite Element Simulation [J]. International Journal of Mechanical Sciences, 2002, 44: 2523-2539.
- [49] HongGee Kim, Olivier Gillia, and Didier Bouvard. A Phenomenological Constitutive Model for the Sintering of Alumina Powder [J]. J. Eur. Ceram. Soc., 2003, 23: 1675-1685.
- [50] Ozkan, N. Briscoe, B.J. Overall Shape of Sintered Alumina Compacts [J]. Ceram. Int., 1997, 23: 521-536.
- [51] A.Tselikh, W. Thompson, A. Easton, I. Freshwater. A Geometrical Finite Element Model of the Sintering Process of Advanced Ceramics [J]. Computational Materials Science. 1995, 3: 457-464.
- [52] S. Kucherenko, J. Pan, and J.A. Yomans. A Combined Finite Element and Finite Difference Scheme for Computer Simulation of Microstructure Evolution and Its Application to Pore-Boundary Separation during Sintering [J]. Computational Materials Science, 2000, 18: 76-92.
- [53] H.N. Ch'ng, and J. Pan, Cubic Spline Elements for Modelling Microstructural Evolution of Materials Controlled by Solid-State Diffusion and Grain-Boundary Migration [J]. Journal of Computational Physics, 2004, 196: 724-750.
- [54] H.N. Ch'ng, and J. Pan, Modelling Microstructural Evolution of Porous Polycrystalline Materials and Numerical Study of Anisotropic Sintering [J]. Journal of Computational Physics, 2005, 204: 430-461.

- [55] S. Kiani, J. Pan, J.A. Yeomans, and J.A. Teomans. A New Scheme of Finding the Master Sintering Curve [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, 89(11): 3393-3396 .
- [56] S. Kiani, J. Pan, J. A. Yeomans, M. Barriere, and P. Blanchart, *Journal of the European Ceramic Society*. 2007, 27: 2377-2383.
- [57] Z.X.Xiong, Microstructural characterization of Pb(ScTa)O<sub>3</sub> ceramics [J], *Ferroelectrics*, 1999, 229: 153-158
- [58] 熊兆贤, 吉国力, 方翔. 钛酸钡系陶瓷的晶粒生长动力学仿真研究[J]. *功能材料*, 2001, 10: 772-774;
- [59] Z.X. Xiong, G.L. Ji, X. Fang. Simulation of Grain Growth for ABO<sub>3</sub> Type Ceramics [J]. *Mater. Sci. Eng. B.*, 2003, 99: 541-548.
- [60] 沈晓勇. 陶瓷材料微观演化模型与仿真研究[D]. 厦门: 厦门大学硕士论文, 2000.
- [61] 方翔. 陶瓷晶粒生长仿真的三维扩展及并行方式研究[D]. 厦门: 厦门大学硕士论文, 2000.
- [62] 林耘, 吉国力等. 陶瓷晶粒生长仿真的最优化方法[J]. *厦门大学学报*, 2005, 44: 251-254.
- [63] G. L. Ji, Y. P. Yang, Y. Lin, and Z. X. Xiong, Parallel Simulation of Ceramic Grain Growth on the Platform of MPI [J]. *Key Engineering Materials*, 2007, 336: 2490-2492.
- [64] M.N. Rahaman. *Ceramic Processing and Sintering* [M]. Marcel Dekker, Inc., NewYork, 1995.
- [65] 熊兆贤, 冼定国, Baba-Kishi K Z. (Ba<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.9</sub>)(Ti<sub>0.999</sub>Nb<sub>0.001</sub>)O<sub>3</sub> 陶瓷晶粒生长的动力学因子[J]. *硅酸盐学报*, 2001, 2: 146-150.
- [66] Atkinson H V. *Current Opinion in Solid State & Materials Science* [J]. *Acta Metall*, 1988, 36: 469-476.
- [67] Feltham P. *Grain Growth in Metals* [J]. *Acta Metall*, 1957, 5: 97-104.
- [68] Coble R L. *Initial Sintering of Alumina* [J]. *J Am Ceram Soc* , 1958, 41: 55-63.
- [69] Hillert M. *On the Theory of Normal and Abnormal Grain Growth* [J]. *Acta Metall*, 1965, 13: 227-234.
- [70] Greskovich C, Lay K W. *Grain Growth in Very Porous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Compacts* [J]. *J Am Ceram Soc*, 1972, 55: 142 -148.
- [71] Okazaki K. *Ferroelectrics*, 1981, 35: 173-175.
- [72] 曾涛, 董显林等. 孔隙率及晶粒尺寸对多孔 PZT 陶瓷介电和压电性能的影响及机理研究[J]. *物理学报*, 2006, 55: 3073-3079.
- [73] Wersing W, Lubitz K, Mohaupt J. Mohaupt, *Dielectric, Elastic and Piezoelectric Properties of Porous PZT Ceramics* [J]. *Ferroelectrics*, 1986, 68: 77-97.
- [74] Nesnham R E, Skinner D P, *Connectivity and Piezoelectric-Pyroelectric Composites* [J]. *Cross L E. Mat. Res. Bull.* 1978, 13: 525-536.
- [75] Banno H. *Effects of Shape and Volume Fraction of Closed Pores on Dielectric, Elastic, and Electromechanical Properties of Dielectric and Piezoelectric Ceramics: a Theoretical Approach*



- [J]. Am. Ceram. Soc. Bull. 1987, 66: 1332.
- [76] Shaler A J. The Surface Tension of Solid Copper [J]. Metall Trans AIME, 1949, 185: 186.
- [77] De Laplace P S, *Mechanique Celeste* [M]. Suppl to Book 10. Paris: Impr Imperiale, 1806.
- [78] Yong T. Metal Powder Industries Federation [C]. Princeton New Jersey: G Powder, 1980, 1: 45-47.

## 致 谢

值此论文完成之际，谨向我的导师熊兆贤老师致以最衷心的感谢。包含在这篇论文中的不仅仅是一些数据、一些理论，更多的是熊老师殷殷的教诲和追求真理的热忱。熊老师治学严谨而且又善于博采众长，对于实验中出现问题总能提出新颖的见解，尤其是老师总能将理论联系于实践中，这都给了我深刻的影响和启迪。两年实验室里的学习生活是我学生时代最美好的时光，我不仅学到了实用的专业技能，更重要的是学会了许多做人的道理。在这里向熊老师致以衷心的感谢！

感谢信息科学与工程技术学院的吉国力老师在计算机模拟方面提供的帮助；感谢材料系薛昊老师理论方面的指导；感谢材料系邱红、宋春晓老师等在材料性能测试过程中给予的热情关怀和帮助；同时感谢薛茹老师在电镜操作方面给予的指导。

感谢信息科学与工程技术学院的杨艺鹏和洪炳峰同学在计算机仿真模拟上给予的帮助，在他们的帮助下顺利完成毕业设计；同时，感谢本实验室已毕业的张冲、陈亚勇、王静、贺雄飞等师兄师姐，还有在读的冯保林、刘永玺、吴尤娜、成昌华、童朝建、孟岩岩、李洁、郑建森、高芳和麦满芳等同学对我的帮助和关怀。

在此，我还要特别感谢我的家人及关心和支持我的同学、朋友，在我多年的求学生涯中，是他们始终不遗余力地支持和支持我，使我得以全身心地投入到学习和科研中，不断追求更高的理想。

最后，在此感谢所有关心和帮助过我的老师和同学！

李丽梅

2008-06 于厦大

## 发表论文情况

1. L.M. Li, G.L. Ji, Y. P. Yang and Z.X. Xiong. Practical Evolutions and Computer Simulation of Pores in BaTiO<sub>3</sub> Ceramics during Sintering Process. Key Engineering Materials, 368-372(2008)1585-1587.