

学校编号: 10384
学 号: 9931001

分类号 _____ 密级 _____
UDC _____

学 位 论 文

陶瓷晶粒生长仿真的三维扩展 及并行方式研究

方 翔

指 导 教 师: 吉国力 教授

熊兆贤 教授

厦 门 大 学

计算机与信息工程学院自动化系

申请学位级别: 硕 士

专 业 名 称: 系 统 工 程

论文提交日期: 2002 年 5 月 日

论文答辩日期: 2002 年 6 月 日

学位授予单位: 厦 门 大 学

学位授予日期: 2002 年 月 日

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2002 年 6 月 日

摘 要

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。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。而且陶瓷的微观结构并不是静止的,而是处于非平衡的动态之中,因此有必要研究与陶瓷微观结构演化密切相关的晶粒生长动力学问题。在过去 50 多年中,许多学者从不同的角度研究了晶粒生长问题,用计算机进行晶粒生长的仿真研究也是当前热门的课题。

本论文的主要研究内容是从原子尺度出发,根据 Monte Carlo 仿真方法建立 ABO_3 型陶瓷晶粒生长的三维仿真模型,并用 Microsoft Visual C++ 和 OpenGL 开发相应的仿真软件。不论是从定性的仿真图形分析还是从定量的晶粒生长动力学指数 k (生长初期约为 1.8, 生长后期约为 5.5) 或是晶界的分维值 D (生长初期约为 2.6, 生长后期约为 2.2), 都说明我们的仿真工作与其它报导的实验结果互相一致。另外,在原有晶粒生长的串行计算方式的基础上进行并行计算方式研究,给出定性、定量的分析结果。

本论文分为五章。第一章 绪论: 简要介绍陶瓷显微结构的概念以及晶粒生长动力学的基础理论; 概述晶粒生长的 Monte Carlo 的基础仿真模型以及其它的计算机仿真模型。第二章 陶瓷晶粒生长仿真的三维扩展: 从二维仿真模型出发, 讨论三维仿真模型扩展的一些具体问题如离子的受力情况、晶粒的随机取向和边界处理问题, 最后详细介绍三维仿真软件的设计和实现。第三章 三维仿真结果分析: 从定性的仿真图形和定量的仿真数据两方面详细分析 ABO_3 型陶瓷晶粒生长的微观演化过程。第四章 晶粒生长仿真的并行计算方式: 提出关于晶粒生长的一个并行计算方式, 并在原有二维仿真模型的基础上用多线程来实现, 结果表明并行计算方式较原有串行方式有了较大改善。第五章 结论与建议: 总结当前仿真工作的阶段性成果, 并提出仿真模型和软件的不足和改进建议。

关键词: 晶粒生长 三维仿真 并行 多线程 Monte Carlo

注: 资助本文的基金项目有: “陶瓷材料微观演化模型与仿真应用研究 (编号: E0110007)”, 福建省自然科学基金; “陶瓷烧结工艺的仿真与应用软件开发 (编号: 20001601)”, 厦门大学科研自选项目; “ACR 树脂工艺生产过程的建模仿真、控制优化及软件开发 (编号: 2001H020)”, 福建省重点科技项目

ABSTRACT

The physical properties of ceramics are closely related to their microstructure such as the grain scale, grain boundary, grain orientation, etc. It's helpful for the development and application of ceramic materials to find out the relationship between microstructure and macroscopical performance. Moreover, the microstructure of ceramics is not static but dynamic, therefore, it's necessary to study the grain growth kinetics which has close relation with the evolution of ceramic microstructure. During the past 50 years, many scholars had been studying the behavior of grain growth in different ways. The computer simulation of grain growth is also a hot topic.

In this thesis, a three-dimensional model is proposed for the computer simulation of grain growth in ceramics with ABO_3 structure, which is developed with Microsoft Visual C++ and OpenGL. Both the qualitative pictures and the quantitative data, such as grain growth kinetics exponent (about 1.8 in the early stage and 5.5 in the late stage of grain growth) and the values of fractal dimension (about 2.6 in the early stage and 2.2 in the late stage of grain growth), show that the simulation work is in good agreement with experimental results reported. In addition, a parallel computation method is proposed and applied to the ceramic grain simulation in the thesis; both qualitative and quantitative results are also discussed in the thesis.

The thesis involves five chapters. In chapter 1, the concepts of ceramic microstructure, the basic theory of grain growth kinetics, Monte Carlo simulation model and other computer simulation models are introduced. In chapter 2, not only some concrete problems about the three-dimensional simulation model of ceramic grain growth such as the received forces of the ions in the grain, random orientation of grains and boundary problem, but also the design and development of simulation software are discussed. In chapter 3, the microstructural evolution procedure of ceramic grain growth based on the three-dimensional qualitative simulation pictures and the quantitative simulation results are reported. In chapter 4, a parallel computation method of ceramic grain growth simulation is proposed and analyzed. After realizing it with multithread, we find that the parallel computation method is much better than the former sequential computation method from the simulation results. In chapter 5, some conclusions are remarked and something to be improved for the simulation is pointed out.

Keywords: Grain growth, Monte Carlo, Three- dimensional simulation, Parallel, Multi-thread

Foundation items: the support by the Natural Science Foundation (E0110007) of Fujian Province, the Research Project (20001601) of Xiamen University and the Key Research Project (2001H020) of Fujian Province.

目 录

第一章 绪论.....	1
1.1 前 言.....	1
1.2 陶瓷的显微结构.....	1
1.2.1 微观结构的定义.....	1
1.2.2 微观结构的演化.....	2
1.2.3 微观结构的系统描述.....	4
1.2.4 陶瓷显微结构与分形几何.....	5
1.3 陶瓷烧结的驱动力.....	8
1.4 陶瓷烧结的物质传输.....	9
1.5 陶瓷烧结的理论分析方法.....	10
1.5.1 比例定律.....	10
1.5.2 分析模型.....	11
1.5.3 数值模拟方法.....	13
1.6 晶粒生长的计算机仿真模型.....	14
1.6.1 计算机仿真模型分类.....	14
1.6.2 Monte Carlo 仿真模型.....	15
1.7 本论文的主要研究内容.....	16
第二章 陶瓷晶粒生长仿真的三维扩展.....	17
2.1 概述.....	17
2.2 钛酸钡系陶瓷结构.....	18
2.3 晶粒中离子的受力情况分析.....	18
2.3.1 二维情况.....	19
2.3.2 三维情况.....	21
2.4 晶粒的随机取向.....	23
2.4.1 二维情况.....	23
2.4.2 三维情况.....	26
2.5 边界处理方法.....	29
2.6 三维仿真软件的设计与实现.....	31
2.6.1 原子线度三维仿真的主要思路.....	32
2.6.2 数据结构.....	32
2.6.3 原子线度三维仿真程序流程图.....	33
2.6.4 核心生长过程描述.....	35

2.6.5	原子线度仿真的主要参数.....	35
2.6.6	程序功能模块.....	36
2.7	本章小结.....	39
第三章 三维仿真结果分析.....40		
3.1	不同参数对晶粒生长的影响.....	40
3.1.1	初始种子数目对晶粒生长的影响.....	40
3.1.2	种子激活系数对晶粒生长的影响.....	40
3.1.3	原子半径对晶粒生长的影响.....	43
3.1.4	烧结温度对晶粒生长的影响.....	43
3.2	原子线度模拟的系列演化图形.....	46
3.3	定量仿真结果分析.....	50
3.3.1	晶粒生长动力学定量结果分析.....	50
3.3.2	晶粒生长过程中的分形维数分析.....	51
3.4	与实际陶瓷照片的对照.....	56
3.5	本章小结.....	57
第四章 晶粒生长仿真的并行计算方式.....58		
4.1	前言.....	58
4.2	并行算法的一般设计方法.....	58
4.2.1	并行算法的一般设计思路.....	58
4.2.2	并行算法的基本设计技术.....	59
4.2.3	并行算法的一般设计过程.....	59
4.3	晶粒生长的并行计算方法设计.....	60
4.3.1	基本的设计思路.....	60
4.3.2	并行计算方法设计.....	60
4.3.3	晶粒生长的并行计算方法描述.....	63
4.4	结果与讨论.....	64
4.4.1	仿真速度.....	64
4.4.2	仿真性能.....	66
4.5	三维实现.....	70
4.6	晶粒生长并行计算方法的总结与改进.....	70
4.7	本章小结.....	70

第五章 结论与建议.....	71
5.1 晶粒生长建模及仿真研究的总结.....	71
5.2 不足与改进建议.....	72
参考文献.....	73
致 谢.....	75
附录：程序清单	76

厦门大学博硕士论文摘要库

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，从陶瓷块体（约 10^{-3}m ）、晶粒线度（通常约为 10^{-6}m ）直至原子线度（约 10^{-10}m ）都存在这种关系。与此相关的晶粒尺度、晶界、晶粒取向等都对物理性能有影响。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。而且陶瓷的微观结构并不是静止的，而是处于非平衡的动态之中^[1]，因此有必要研究与陶瓷微观结构演化密切相关的晶粒生长动力学。在过去 50 多年中，许多学者从不同的角度研究了晶粒生长问题，用计算机进行晶粒生长的仿真研究也是当前热门的课题，它所属的计算材料科学领域是一门新兴学科，近年来在每年的国际材料研究学会年会上都有专门的分会场进行讨论。本章首先简要介绍陶瓷的显微结构的概念，然后讨论晶粒生长动力学的基础理论，最后概述晶粒生长的 Monte Carlo 的基础仿真模型以及其它的计算机仿真模型。

1.2 陶瓷的显微结构

陶瓷的各种物理性能不仅与晶粒的晶体结构有关，而且还取决于包括气孔在内的各个相及其排列方式，即与材料的微观结构紧密相连^[2]。而从微观结构上看，陶瓷是由许多大小不一的晶粒和不规则区域即晶界以及气孔等组成的^[1]。

1.2.1 微观结构的定义

微观结构通常定义为材料在显微尺度下具有的内结构^[1]。常见的微观组元包括晶界、位错、气孔等，被认为是相结构中的不连续体。如图 1-1 所示，描述微观结构的几何参数通常有晶粒大小、晶粒形状、晶粒取向、相数目等。其中，相数目主要取决于化学成分，而其它参数主要依赖于制备工艺和使用条件。此外，气孔也可认为是一种不含成分的相。陶瓷的晶粒大小通常用平均粒径、面积及其分布状态来描述。

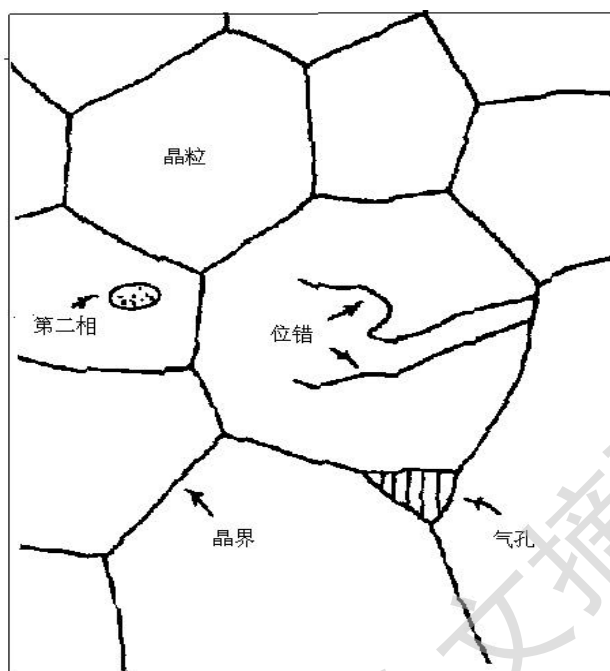


图 1-1 陶瓷微观结构的示意图

晶界是原子间距失配的区域，这种失配导致原子间相对较大的间隙，此处的原子比晶粒内的原子具有较高的能量。有利于原子的扩散和杂质的停留，从而导致晶界的迁移和杂质的吸收。因此，晶界常常是晶粒成核和生长，以及各类原子互相扩散的场所。

微观结构的总能量 E 是微观组元的比能量 U_i 及其密度 q_i 的乘积。如果微观组元的间距仅几个原子距离时，还需要加上他们之间的相互作用能 $\Delta U(q_i)$ ，即

$$E = \sum_i q_i [U_i - \Delta U(q_i)], \quad (1-1)$$

其中，晶界能的主要部分来源于晶界上的最近邻原子，少部分来自于次近邻及更远邻的原子。相同相中近邻晶粒的晶界能随近邻晶粒的相对取向而变化。微观结构的能量为再结晶和晶粒长大提供反应驱动力。

1.2.2 微观结构的演化

陶瓷的微观结构及其宏观物理性能并不是静止的，它们可随外力和温度等因素的变化而改变。如果温度足够高以至有明显的原子移动，则平均晶粒大小将随时间而增大。这种晶粒长大的驱动力来源于原子从凸面晶粒位置移到凹面晶粒位置时所释放出的自由能，原因在于凹面位置原子的近邻原子数更多，处于更稳定的低能态。从晶界的整体上看，晶界朝向曲面中心移动，并且大晶粒吞没小晶粒而长得更大，如图 1-2 所示。

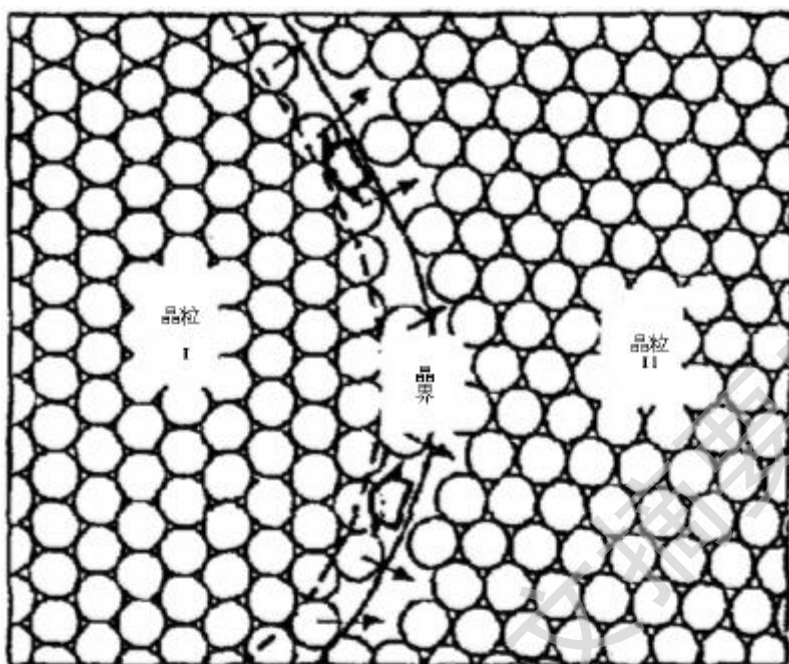


图 1-2 相邻晶粒的原子在弯曲晶界区域的迁移

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^[3]，可表示为

$$dR/dt = a/R^k, \quad (1-2)$$

式中， R 为晶粒半径， t 为时间， a 和 k 分别是常数。一些实验结构表明， k 的数值接近为 1，因此上式可积分成为下式：

$$R^2 - R_0^2 = 2at \quad (1-3)$$

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

$$R^k - R_0^k = 2at \quad (1-4)$$

式中，指数 k 的值通常时 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

$$R = at^{1/k},$$

式中， a 是一个常数。对于大量晶粒，上式应该写成

$$\bar{R} = at^{1/k}, \quad (1-5)$$

其中, \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

$$\bar{A} = C_0 t^{2/k}, \quad (1-6)$$

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

$$\log \bar{A} = (2/k) \log t + C \quad (1-7)$$

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。

自从晶粒生长动力学的平方关系理论提出后, 学者们做了很多实验来获取晶粒生长指数, 并把结果与理想的 $k=2$ 做了比较。经过区域提纯的材料 (杂质浓度很低) 的生长指数实验数据由表 1-1 给出。可以看出, k 的值在 2 到 4 之间变化, 平均值 2.5 ± 0.4 。它们大部分都是从分析微观结构的二维截面得出的, 晶粒平均直径是通过找平均线性截距的方法得到。

表 1-1 区域提纯的材料的晶粒生长指数

金属(已提纯)	指数 k	来源
Al	4	P.Gordon ^[4]
Fe	2.5	H.Hu ^[5]
Pb	2.5	G.F.Bolling ^[6]
Pb	2.4	J.P.Drolet ^[7]
Sn	2.3	J.P.Drolet ^[7]
Sn	2	E.L.Holmes ^[8]

1.2.3 微观结构的系统描述

Hornbogen 提出了材料微观结构的系统描述方法^[1], 认为微观结构包括除去块体结构和相结构之外的所有特征物, 而微观组元是相结构中的不连续体, 诸如晶界、位错、空位以及气孔等, 这些微观组元起源于反应动力学的非平衡现象。从几何形状看, 微观结构形状从高度有序到无序都有, 其大小尺度很宽, 从单晶直径低至原子直径对应于 $10^0 \sim 10^{-9} \text{m}$ 。利用欧几里得 (Euclidean) 几何的体视学能够获得陶瓷微观结构中诸如平均晶粒直径及其分布状态的统计信息。部分组元的欧几里得几何维数分别为 $d=0$ (如点缺陷)、 $d=1$ (如线位错)、 $d=2$ (如规则晶界) 和 $d=3$ (如规则气孔和分散微粒等)^[9]。然而, 对于许多不规则几何特征的组元 (如: 曲折的位错和晶界), 很难采取常用的欧氏几何来描述。事实上, 欧氏维数 $d=1$ 只有对理想笔直的直线才正确。

1.2.4 陶瓷显微结构与分形几何

尽管利用欧几里得的体视学能够获得陶瓷微观结构中诸如平均晶粒直径及其分布状态的统计信息，但是其他许多不规则形状的微观组元（如位错、晶界等）却很难采用同样方法来处理。这正如海岸线长度的测量一样，蜿蜒曲折的海岸线采用越短的尺子来度量，就能测量到越多的弯曲细节，获得的总长度就越大^[10]。

这类不规则的几何形状，可采用分形几何来处理。几何形状的分维值 D 越大时，说明它的形状越不规则。下面首先给出长度—面积—体积的分形关系^[11]。

1.2.4.1 长度—面积—体积的分形关系

(1) 分形长度与面积的关系

考虑一群几何形状相似的岛屿，具有维数 $D > 1$ 的分形海岸线。标准比例 $P/A^{1/2}$ 在此意义上是有限的，但可采用有效的分形对应物来表示。用一个长度为 G 的码尺测量得到的海岸线长度记为 P_G ，而用 G^2 为单位测量到的岛屿面积记为 A_G ，则可得到普遍化比值：

$$P_G^{1/D} / A_G^{1/2} = C.$$

对于几何上相似的岛屿有相同的比例系数 C 。可见，用两种不同的方法去考察每个岛屿以 G 为单位的线性扩展：标准表达 $A_G^{1/2}$ 和非标准表达 $P_G^{1/D}$ 。若用另一个不同的码尺长度 G' 代替 G ，则有

$$P_{G'}^{1/D} / A_{G'}^{1/2} = C(G'/G)^{1/D-1},$$

即与原来的比值相差一个因子 $(G'/G)^{1/D-1}$ 。上述的长度—面积关系可用于推算一个区域的分形曲线的维数，对前述关系式取对数，有

$$\log P_G = \frac{D}{2} \log A_G + C',$$

式中 C' 为常数，则由此 $\log P_G \sim \log A_G$ 关系曲线的斜率 s ，可求得维数为 $D=2s$ 。

类似地，可讨论一条蜿蜒河流及其流域面积。用一条维数 $D > 1$ 的自相似蜿蜒线代表从源头到河口的河流，当所有河流及其流域都是互相相似时，则河流的长度 P_G 与流域面积 A_G 关系

$$(P_G)^{1/D} \propto A_G^{1/2},$$

而且，流域面积 A_G 与从源头到河口的直线距离 L 关系为

$$A_G^{1/2} \propto L.$$

综合上述两个关系式，得到

$$(P_G)^{1/D} \propto L. \quad (1-8)$$

通常由河流长度 P_G 与流域面积 A_G 的关系图，得出 $D \approx 1.2$ ^[12]。

一个流域的所有河流的累加程度也是正比于该流域的面积。

(2) 分形面积与体积的关系

上述有关长度与面积的关系表达式，很容易推广到由分形曲面而围绕的空间区域，成为

$$A_G^{1/D} \propto V_G^{1/3}, \quad (1-9)$$

式中， A_G 为分形曲面的面积， V_G 为该曲面围成的体积。

蒸气凝固成液体是其中一例^[13]。气体包含各自分割开的分子，除了偶尔由于吸引力连在一起的分子团。这些不同尺寸的分子团处在相互之间统计平衡中。对于足够大的分子团，有一定的表面区域使其具有稳定性。若此时温度降低，则分子团趋向于结合成液滴，并进而合并成大液滴，以减小总表面积，从而降低总能量。条件合适时，液滴长大很快。当出现宏观液滴时，就表明出现了凝固。而凝固液滴的面积与体积满足关系 $A^{1/D} \propto V^{1/3}$ 。

而哺乳动物的大脑皮层褶皱，形成准空间填充的表面^[14]。小动物的大脑皮层相对较光滑，而大动物的皮层却有明显复杂的绕折，以保持白色的神经轴突与灰色的神经末端的适当比例。试验证明：大脑皮层的面积与体积关系 $A^{1/D} \propto V^{1/3}$ 中，分形维数 $D=2.73\sim 2.79$ ，可见，已接近完全三维空间的维数 $D=3$ 。

一般来说，在三维空间中，晶粒的表面与体积的分形维数在 2~3 之间，分形维数值越大，说明晶粒的表面越不规则。

1.2.4.2 陶瓷显微结构的分形表征

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 ε 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^[10]。根据关系式

$$L(\varepsilon) \sim \varepsilon^{1-D}, \quad (1-10)$$

式中 D 为分维值。取对数，可得双对数关系式

$$\log L(\varepsilon) = (1-D) \log \varepsilon + C, \quad (1-11)$$

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 ε 与 $L(\varepsilon)$ 数据，最后利用式(1-11)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

$$R^2 = \frac{(n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i)^2}{(n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2)(n \sum y_i^2 - (\sum y_i)^2)}, \quad (1-12)$$

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^[15]

$$P \sim A^{D/2}, \quad (1-13)$$

式中， P 为周长， A 为面积， D 为分维值。其对数表达式为

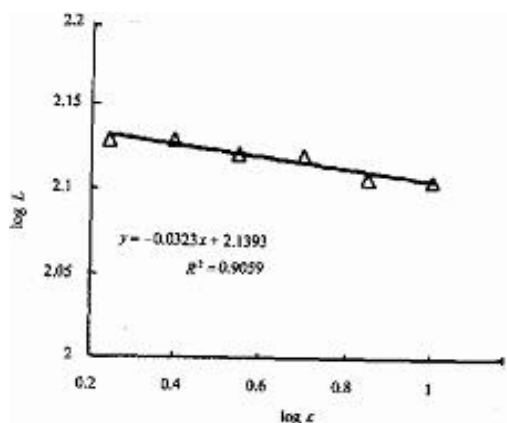
$$\log P = (D/2)\log A + C, \quad (1-14)$$

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 ε 测量其表观长度 P ，并用对应的单位面积 ε^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 (1-14) 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。



图 1-3 PST 陶瓷中一个晶粒的 TEM 照片

例如^[11]，针对图 1-3 所示的 PST 陶瓷中一个晶粒边界，如果采用类似 Richardson 表征海岸线的方法，获得该晶粒相应的 $\log L$ 与 $\log \varepsilon$ 数据，作出双对数坐标关系图，如图 1-4 所示，并利用式 (1-11) 进行数据拟合，算得晶粒边界的分维值 $D=1.0323$ ，并有较好的拟合精度 $R^2=0.9059$ 。用 Mandelbrot 公式，作出如图 1-5 所示的双对数关系图 $\log P \sim \log A$ ，利用式 (1-14) 进行线性回归拟合，得到相应的分维值 $D=1.0256$ ，且有很好的拟合精度 $R^2=0.9993$ 。考虑到存在一定的试验误差，可以认为上述两种方法得到的分维值大致相同。



PST 晶粒边界的长度与标尺对数关系

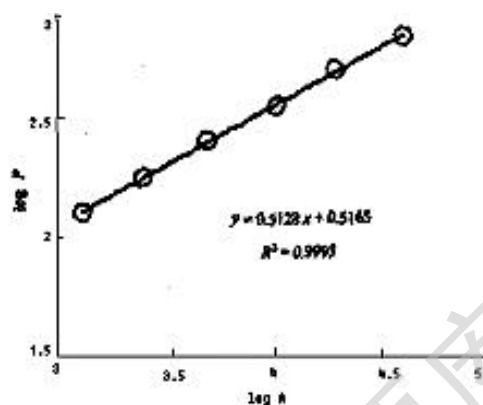


图 1-4 一个

图 1-5 一个 PST 晶粒边界的长度与面积对数关系

1.3 陶瓷烧结的驱动力

陶瓷晶粒生长动力学主要与烧结过程中陶瓷的晶粒生长有关，在烧结过程中伴有系统自由能的降低。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 1mol 粉体

$$N = \frac{3M}{4pa^3 r} = \frac{3V_m}{4pa^3}, \quad (1-15)$$

式中， M 为分子重量， r 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

$$S_A = 4pa^2 N = 3V_m / a, \quad (1-16)$$

则其总表面能 E_s 为

$$E_s = 3g_{sv} V_m / a, \quad (1-17)$$

式中， g_{sv} 为表面能。若 $g_{sv} = 1\text{J}/\text{m}^2$, $a = 1\mu\text{m}$, $V_m = 25 \times 10^{-6}\text{m}^3$ ，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

$$W = P \cdot V_m \quad (1-18)$$

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

第三种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 ΔG 为

$$\Delta G = -RT \ln K_{eq} \quad (1-19)$$

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

1.4 陶瓷烧结的物质传输

上述驱动力仅提供晶粒生长的可能性, 还需有物质的传输过程。物质传输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

$$J = -D\nabla c, \quad (1-20)$$

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

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot D\nabla c \approx D\nabla^2 c. \quad (1-21)$$

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

$$J_a = -\frac{DC_a}{\Omega kT} \nabla(U_a - U_v), \quad (1-22)$$

式中, D 是原子的自扩散系统, C_a 是固体中原子占据的格点分数, Ω 为一个原子的体积, k 为 Boltzmann 常数, 而 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

$$J_a = -J_v \quad (1-23)$$

平衡状态下, 就有下式:

$$J_a = \frac{D_v}{\Omega} \nabla C_v \quad (1-24)$$

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

$$J_{ix} = -\frac{D_i}{\Omega_i} \frac{dC_i}{dx} - \frac{C_i D_i Z_i e E}{\Omega_i kT} \quad (1-25)$$

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。

1.5 陶瓷烧结的理论分析方法

陶瓷烧结过程的理论分析方法多种多样。诸如比例定律、分析模型、数值模拟、拓扑模型、统计模型以及唯象方程。其主要内容简述如下：

1.5.1 比例定律

比例定律由 Herring 在 1950 年提出，主要试图解答尺度的变化对烧结速率的影响。考虑尺度的改变对微观结构演化的影响时，颗粒尺寸通常是最基本的参数。比例定律对烧结作如下假设：(a) 任何给定粉末系统的颗粒尺寸保持不变；(b) 几何变化保持相似性。如果一个系统中诸如晶粒和气孔的每一线性尺度等于某一数值因子乘以另一系统中对应物的线性尺度，则这两个系统属于几何相似的，可表达成

$$(\text{线性尺度})_1 = \lambda (\text{线性尺度})_2, \quad (1-26)$$

式中的 λ 为某一数值因子。对于几何相似的系统就包含有一个系统相对另一个系统的简单放大倍数关系。若 R 和 t 分别是用于物质一定变化的晶粒半径和时间，则该定律可写成

$$t_2 / t_1 = (R_2 / R_1)^m = I^m, \quad (1-27)$$

式中， m 为依赖于烧结机制的指数，其中：表面扩散时 $m=4$ ，晶格扩散时 $m=3$ 或 $m=4$ ，气相传质时 $m=2$ ，晶界扩散时 $m=4$ ，塑性流动时 $m=1$ ，以及黏性流动时 $m=1$ 。对于某一给定变化，烧结速率反比于时间，上述方程可写成

$$(\text{速率 } 1 / \text{速率 } 2) = I^{-m}, \quad (1-28)$$

可见，对于小的 λ 值，即颗粒尺寸较小时，晶界扩散比气相传质的烧结速率高；相反地，对于大的 λ 值，即颗粒尺寸较大时，气相传质起主要作用。具体烧结速率可表示成

$$\text{烧结速率} = AD / (kTR^m). \quad (1-29)$$

式中， A 为与几何物理有关的常数， D 为扩散系数， k 为 Boltzmann 常数， T 为绝对温度， R 为晶粒大小，而 m 为比例定律指数，它与烧结机制有关，晶格扩散时 $m=3$ ，晶界扩散时 $m=4$ 。比例定律有助于理解烧结机制的颗粒尺寸的依存性，以及了解颗粒尺寸如何影响不同机制的相对速率。不过，比例定律难以用于判断具体的烧结机制。

1.5.2 分析模型

对于“分析模型”方法，先假设一个相对简单的理想几何形状，并针对每一机制列出烧结动力学的传质方程，尽管烧结是个连续过程，坯体的微观结构会经历明显的变化过程。为方便起见，可把烧结过程分成 3 个阶段：前期、中期和后期。对于每个阶段都提出一个与烧结体的微观结构大体近似的几何学模型。在烧结前期，通过扩散、气相传质、塑性流动或黏性流动，发生快速的颗粒之间的颈部生长。这个阶段采用相切接触的

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库