

陶瓷颗粒烧结致密化过程中微气孔的扩散与演化^{*}

Micro - Pore Diffusion and Evolution in Densification Process of Ceramics Sintering

田军龙¹,高英俊^{1,2**},罗志荣¹,黄创高¹

TIAN Jun-long¹,GAO Ying-jun^{1,2},LUO Zhi-rong¹,HUANG Chuang-gao¹

(1. 广西大学物理科学与工程技术学院,广西南宁 530004;2. 中国科学院国际材料物理中心,辽宁沈阳 110016)

(1. School of Physics and Engineering, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004, China; 2. International Center for Materials Physics, Chinese Academy of Sciences, Shenyang, Liaoning, 150016, China)

摘要:用扩散界面相场模型研究陶瓷烧结过程中五球模型内部的气孔扩散与演化过程。采用一组随时间和空间连续变化的取向场变量和浓度场变量来表征烧结过程微结构特征,用 Ginzburg-Landau 动力学方程和 Cahn-Hilliard 动力学方程分别描述取向场变量和浓度场变量随时间的演化。结果表明,陶瓷烧结过程中,颗粒间的气孔通过晶界向较大的气孔扩散聚集,颗粒内部的气孔则通过晶粒基体内部向颗粒间的空隙和颗粒外部空间扩散。陶瓷颗粒的气孔通过晶界或基体扩散到晶粒外部空间的过程,就是陶瓷坯体烧结的致密化过程。

关键词:陶瓷烧结 气孔演化 扩散界面相场模型

中图分类号:O766, TQ174 **文献标识码:**A **文章编号:**1005-9164(2010)04-0332-05

Abstract: The evolution and diffusion of pore in sintering, locating in opening space among grains and inside grains, were studied using phase-field method. The microstructure during sintering was described by a set of spatially continuous and time-dependent field variables. The evolution kinetics of orientation field variables and density field variables were described by Ginzburg-Landau equations and Cahn-Hilliard equations, respectively. The simulation results show that small pores locating among the grains diffused and assembled to big pores through grain boundaries and the pore locating inside grains diffused through matrix of grains. These results were well consistent with the experimental results and theoretical results of other simulations.

Key words: ceramics sintering, pore evolution, diffuse interface field variable model

陶瓷制备过程分为 3 个阶段:陶瓷粉体制备、陶瓷成型和陶瓷烧结。陶瓷烧结是制备陶瓷制品的第 3 阶段,也是最后的环节,对陶瓷制品的性能和质量起到关键作用^[1]。陶瓷烧结是高温条件下,微观离散颗粒通过物质相的扩散形成连续固态结构的热力学过程。陶瓷烧结的主要目的是使坯体致密化。在陶瓷的烧结过程中伴随着显微结构改变:晶粒长大和晶

界形成,粉末颗粒聚集成为晶粒结合体,材料致密度增大,同时还发生粉末颗粒的结合以及气孔的链接、收缩和排除^[2,3]。由于实验条件的限制,难以做到实时观测烧结体内的微结构组织的变化过程,因此应用计算机模拟陶瓷烧结过程中气孔演化和扩散规律以及致密化过程,则具有十分重要的现实意义和理论价值。

扩散界面相场模型^[4]是近十几年发展起来的新型材料计算的动力学方法,在研究材料微结构的动态演化过程具有强大的功能和优势,其最先用于计算模拟陶瓷晶粒长大^[5]的动力学过程研究。随着计算机功能的不断提升,近几年扩散界面相场方法得到了迅速的发展和广泛的应用^[5~10]。目前对陶瓷烧结过程

收稿日期:2010-04-26

作者简介:田军龙(1985-),男,硕士研究生,主要从事材料微结构演化及物理性能研究。

* 国家自然科学基金项目(50661001,50061001),广西自然科学基金项目(0991026,0832029,0639004)资助。

** 通讯作者,教授,博士研究生导师。E-mail:gaoyj@gxu.edu.cn

中微气孔的演化方面的研究,主要局限于气孔的球化和烧结颈形成过程^[11~13]。至于颗粒内部和晶粒之间的微气孔扩散转移以及晶界迁移问题的研究尚未见到报道。本文应用扩散界面相场模型对陶瓷烧结过程中晶粒内和颗粒间空隙处微气孔的演化及其扩散规律进行研究,揭示陶瓷颗粒烧结致密化过程的本质。

1 扩散相场模型

1.1 陶瓷烧结模型的自由能密度函数

陶瓷烧结的驱动力主要来源于包括由能量较高的固-气界面转换成能量较低的固-固界面,通过晶粒之间的合并减少颗粒表面积或晶粒边界区域产生的表面能的降低而引起的自由能降低^[13],从而驱动原子间的相互扩散,导致颗粒相互粘接合并和长大,气孔球化收缩,坯体致密度提高。在陶瓷烧结的相场模型中,变化的微结构可以用一组随空间和时间连续变化的场变量来表征。在陶瓷烧结过程中,颗粒与气孔混合的粉末压块,可以用浓度场 $\rho(\vec{r}, t)$ 来表征相对的质量密度和用长程序参量 $\eta_1(\vec{r}, t), \dots, \eta_p(\vec{r}, t)$ 来表征结晶学中颗粒的取向^[14]。这些取向场分量 $\eta_i(\vec{r}, t)$ 的值在 0~1 之间,并且在空间是连续变化的。在某一特定晶粒内部,仅有一个取向场变量取值为 1,其余取向场变量取值都为 0;在与相邻晶粒的共有晶界上,取向场变量由 1 连续变化到 0;在气相位置其取向变量为 0。对于浓度场变量 $\rho(\vec{r}, t)$ 在 0~1 间连续变化。晶粒内部 $\rho(\vec{r}, t)$ 取值为 1,气孔(气相)位置处的 $\rho(\vec{r}, t)$ 取值为 0。按照 Cahn-Hilliard^[14]和 Ginzburg-Landau^[15]理论所考虑的陶瓷烧结体系,总自由能可以写为^[14]:

$$F = \int [f(\rho, \eta_1, \dots, \eta_p) + \frac{\alpha}{2} (\nabla \rho)^2 + \frac{\beta}{2} \sum_{i=1}^p (\nabla \eta_i)^2] d^3 r \quad (1)$$

其中 $f(\rho, \eta_1, \dots, \eta_p)$ 是局域自由能密度函数, p 是取向场变量的个数, α 和 β 分别是浓度场和取向场变量的梯度项系数,决定一个给定的 $f(\rho, \eta_1, \dots, \eta_p)$ 体系的晶界宽度^[15]。

局域自由能通常近似采用具有对称性的朗道自由能多项式来表示^[15]。烧结过程中的自由能密度必须保证一个固相晶粒与其他不同取向的固相晶粒、气孔内部的气相及周围环境达到相应的平衡状态。这就要求体系自由能密度函数 $f(\rho, \eta_1, \dots, \eta_p)$ 在 $(\rho = \rho_g = 1, \eta_i = \eta_g = 1, \eta_{j \neq i} = 0)$ 处满足极小值的双势阱函数,其中 ρ_g 和 η_g 是颗粒内相对密度和取向场变量参

数。参照文献[14],构造的局域自由能密度函数可表示为^[15]:

$$f = -\frac{A_1}{2} (\rho - \rho_m)^2 + \frac{A_2}{4} (\rho - \rho_m)^4 + \frac{A_3}{4} \rho^4 + \sum_{i=1}^p \left[\left(\frac{A_4}{2} (\rho - \rho_g)^2 - \frac{A_5}{2} \rho^2 \right) \eta_i^2 + \frac{A_6}{4} \eta_i^4 + \frac{A_7}{4} \sum_{j \neq i} \eta_i^2 \eta_j^2 \right] \quad (2)$$

式中 A_1, \dots, A_7 是参数,并且 $\rho_m = \frac{\rho_g}{2}, \rho_g$ 一般情况下取 1。

1.2 系统演化动力学方程

定义了取向场和浓度场变量 $\eta(\vec{r}, t), \rho(\vec{r}, t)$ 的物理意义,陶瓷烧结过程中的晶粒合并和长大以及气孔演化和扩散迁移就可以用其随时间和空间演化的动力学方程来描述。非保守场取向变量 $\eta(\vec{r}, t)$ 随时间的演化方程可用 Ginzburg - Landau 方程描述^[6, 14]:

$$\frac{d\eta_i(\vec{r}, t)}{dt} = -L_i \frac{\delta F}{\delta \eta_i(\vec{r}, t)}, \quad (3)$$

而保守场变量 $\rho(\vec{r}, t)$ 随时间演化过程可以用 Cahn-Hilliard 方程描述^[6, 15]:

$$\frac{d\rho(\vec{r}, t)}{dt} = \nabla \cdot \left\{ L_\rho \nabla \left[\frac{\delta F}{\delta \rho(\vec{r}, t)} \right] \right\}, \quad (4)$$

其中 L_ρ 和 L_i 分别表征与晶界迁移和气孔扩散相关的热力学扩散系数和界面迁移的动力学参数。

1.3 数值化处理

为求解复杂动力学方程组(3)和(4)式,还必须采用数值求解的方法将动力学方程组在时空区间作离散化处理。在本文模拟中,采用 Euler 迭代公式^[16]:

$$\varphi(t + \Delta t) = \varphi(t) + \frac{d\varphi}{dt} \times \Delta t \quad (5)$$

式中 Δt 为离散时间步长, φ 为时间和空间函数。此外,为使数值解具有稳定性,需将 Laplace 算子作用考虑到次近邻格点^[15]:

$$\nabla^2 \varphi_i = \frac{1}{(\Delta x)^2} \left[\frac{1}{2} \sum_j (\varphi_j - \varphi_i) + \frac{1}{4} \sum_n (\varphi_n - \varphi_i) \right] \quad (6)$$

式中, Δx 为离散空间步长, j 和 n 分别代表 i 的最近邻格点与次近邻格点。本文模拟二维陶瓷烧结晶粒合并和长大及气孔演化和扩散迁移,需将连续空间离散为四方格子,采用周期性边界条件。考虑如图 1 所示的颗粒间及颗粒内部的气孔作为演化及扩散迁移过程的初始状态。模拟过程中选取 256×256 格点,图 1 的 4 个大圆中的 4 个方形气孔在初始时,方形的大气孔为 20×20 格点,方形的小气孔为 10×10 格点,颗粒间的 4 个尖形气孔则完全相同大小。模拟

中参数均已进行无量纲化,参数设置如下: $\Delta x = 1$, $\Delta t = 0.2$, $A_1 = 2.6$, $A_2 = 10.4$, $A_3 = 2.0$, $A_4 = 0.3$, $A_5 = 2.0$, $A_6 = 2.0$, $A_7 = 5.0$, $\alpha = 2.0$, $\beta = 1.0$, $L_p = 0.1$, $L_i = 0.02$ 。另外为了直观的显示陶瓷烧结过程中的气孔演化和扩散过程,引入可视变量 $\varphi(\vec{r}, t)$ ^[14]:

$$\varphi(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^p [\eta_i(\vec{r}, t)]^2 \quad (7)$$

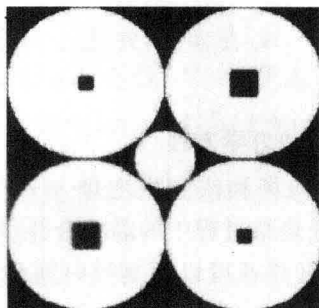


图1 微气孔演化的2种颗粒初始构型

Fig.1 Two types of initial topography of pore evolution 黑色的区域代表气孔。black: pore.

2 模拟结果和分析

图2给出 $T = 100, 1000, 6000, 23000, 46000, 86000, 790000, 1000000$ 不同时间步的晶粒内部气孔和颗粒间气孔演化和扩散迁移过程的形貌。此模型的4个大圆形晶粒内的4个方形气孔在演化开始时,大的方形气孔为 20×20 的方格,小的方形气孔为 10×10 方格。图2(a)中水平直线为过2个晶粒的2个方形气孔中心的水平直线。从图2(a)~(c)中可以看到颗粒内部和颗粒间的气孔表面都逐步由凹向凸过渡,出现球化过程。气孔曲率大的尖端处扩散优势较大,气孔在尖端处首先开始钝化。由图2(a)~(f)中可以看出,初始时颗粒内2个相对较小方形气孔,随着时间演化逐渐消失;初始时晶粒内2个相对较大的方形气孔也逐渐球化变小,最后也消失。这说明晶粒内部的气孔随时间演化也有球化的过程,同时也向晶粒外部空间的扩散迁移。从图2整个演化过程可以看出中间的那个小的圆形晶粒随着时间演化逐渐变成四边形,然后收缩成一点,形成四晶粒交叉点。由于四晶粒交叉点不稳定,为保持界面的张力平衡,四晶粒交叉点将演化为2个三晶粒交叉晶界结构,形成晶界夹角为 120° 的稳定结构^[20]。

图3为 $T = 100, 1000, 6000, 23000, 46000, 86000, 790000, 1000000$ 不同时间步时,对应图2(a)中左上角的方形小气孔处(图2(a)中线段RQ区间)的 φ 值分布的曲线。图3中横坐标 x 轴为格点的位置,纵坐标为取向场变量 η_i 的平方值,即可视变量 $\varphi(\vec{r}, t)$ 的值。 $\varphi(\vec{r}, t)$ 值越大在图2中区域就越白。

$\varphi(\vec{r}, t) > 0.8$ 代表晶粒, $\varphi(\vec{r}, t) < 0.8$ 代表晶界或固-气界面或晶粒内存在没有扩散到外部空间的极微小的残存分散气孔相,而 $\varphi(\vec{r}, t) < 0.4$ 代表较大气孔。从图3可见方形的小方气孔处的 φ 值的曲线随时间演化逐渐增大,对应于图2左角的小方气孔逐渐消失现象。随着时间进一步演化,其 φ 值逐渐达到1,此时表示气孔消失;在图3中的椭圆区域可见, $T = 100$ 时间步时的 φ 值的曲线在 $T = 1000$ 时间步时的 φ 值的曲线的内侧,说明 $T = 1000$ 时间步时左上小方气孔的固-气界面相对于 $T = 100$ 时间步时的界面向外扩展了,表明左上角的方小晶粒内部的气孔向颗粒外部空间的扩散过程。目前关于颗粒内部气孔演化及其扩散迁移现象的研究尚未见相关报道。

图4为 $T = 100, 1000, 86000, 1000000$ 各时间步时所对应于图2右上角的晶粒内的方形大气孔的右边气孔右方处(图2(a)中线段JK区间)的 φ 值分布的曲线。从图4可以看出, $T = 1000$ 时间步时 φ 值的

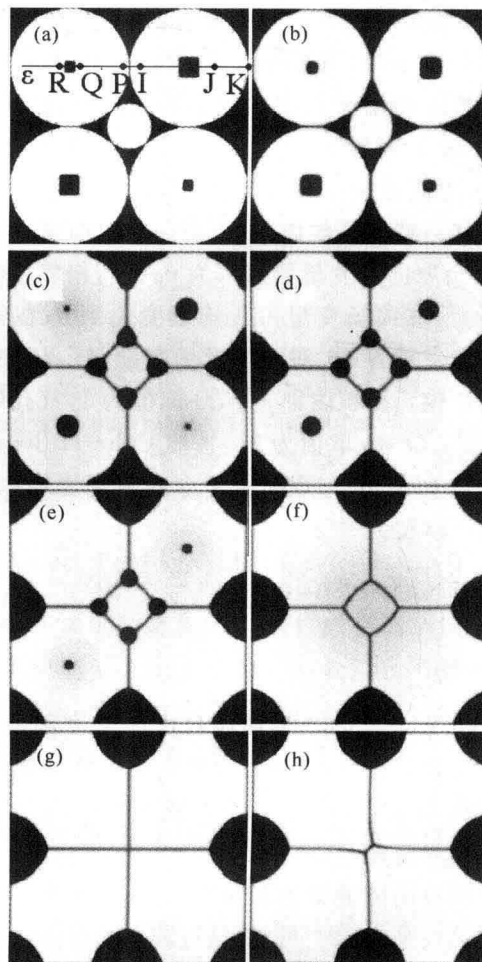


图2 五球颗粒烧结过程中气孔的演化

Fig.2 Pore evolution in the five-ball model in sintering at time step

(a) $T = 100$, ●, ■: 气孔 Pore, —: 晶界 Grain boundary; (b) $T = 1000$; (c) $T = 6000$; (d) $T = 23000$; (e) $T = 46000$; (f) $T = 86000$; (g) $T = 790000$; (h) $T = 1000000$ 。

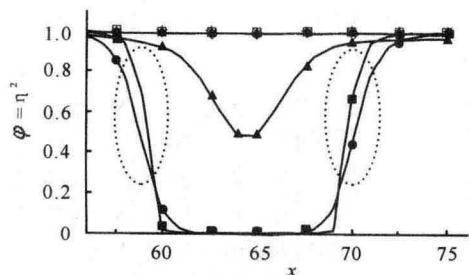


图3 不同时间演化方形小气孔的 φ 值分布

Fig. 3 Distribution of φ value in small pore at different time step

■: $T=100$, ●: $T=1000$, ▲: $T=6000$, ◆: $T=23000$, ※: $T=46000$, -□-: $T=86000$, -◇-: $T=790000$, ☆: $T=1000000$.

曲线位于 $T=100$ 时间步时的 φ 值的曲线的下方,说明演化开始时晶粒内部气孔向晶粒外部扩散迁移时,气相扩散到晶粒基体内部,使得晶粒基体的 φ 值逐渐减小;且在 $T=100$ 及 $T=1000$ 时间步时, φ 值的曲线分别从 $x=213$ 处逐渐增加,说明扩散到晶粒基体的气相浓度存在随距离变化的梯度,即离气孔越远,晶粒内部的气相越少;从晶粒内部气孔处到晶粒外部存在着扩散的气相浓度差,从而表明晶粒内部气孔向晶粒外部空间扩散迁移的过程;随后 φ 值又逐渐下降,这是由于距离晶界很近所引起的; $T=1000000$ 时间步时的 φ 值的曲线在 $T=86000$ 时间步时的 φ 值的曲线的上方,说明随着时间进一步演化,颗粒内部的 φ 值逐渐增大,表明扩散到颗粒内部的气相进一步地向晶粒外部扩散,使得晶粒内部气相减少,坯体进一步得到致密化。根据文献[1]的扩散理论,由此可以判断此模型中晶粒内部的气孔向晶粒外部扩散迁移,是由于晶粒内部的气孔表面有气相渗透到晶粒内部,通过空位扩散、替代扩散等机制,逐步向晶粒基体外部扩散。

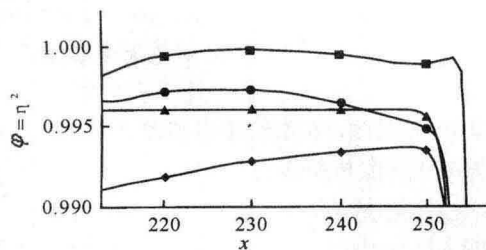


图4 图2(a)中线段JK区域的 φ 值曲线

Fig. 4 φ value at the region of segment JK in Fig. 2(a)

■: $T=100$, ●: $T=1000$, ◆: $T=86000$, ▲: $T=1000000$.

图5为对应 $T=100, 1000, 86000, 1000000$ 各时间步时,图2(a)中两颗晶粒交界处晶界附近(图2(a)中线段PI区间)的 φ 值分布的曲线。由图5可见随着时间演化,开始伴随着晶粒内的气孔向晶粒外扩散

迁移和晶粒间小气孔通过晶界向晶粒外表面扩散,使得晶界逐渐变宽,颜色逐渐变浅。这表明晶粒内部的气孔逐渐扩散到晶界,再通过晶界扩散到晶粒外部的空间;同时也有晶粒间的小气孔通过晶界扩散到晶粒间的大气孔。这说明晶粒间气孔相互扩散时,晶界为主要的扩散通道;对比 $T=86000$ 与 $T=1000000$ 时间步时的 φ 值曲线可见, $T=1000000$ 时间步时的 φ 值曲线在 $T=86000$ 时间步时的 φ 值曲线的内侧,即 $T=1000000$ 时间步时的晶界要比 $T=86000$ 时间步时的晶界要窄,说明随着颗粒内及颗粒间的那4个小气孔完全扩散迁移到外面的大气孔,晶界逐渐变窄。这与文献[17,18]中气孔收缩通过气孔扩散到晶界是相一致。对于图5的分析和图4中所示的晶粒内气孔通过晶界向晶粒外部扩散,说明了本模型中晶粒间的气相扩散迁移主要通道为晶界;而晶粒内部气孔则通过空位扩散、替代扩散等机制向晶粒外部扩散迁移,晶粒内部的气孔比晶粒间的气孔先消失。

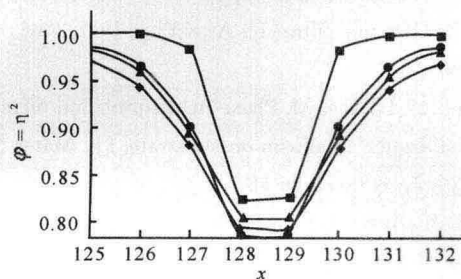


图5 位于晶粒P和I之间(图2a)晶界处的 φ 值分布

Fig. 5 Distribution of φ value at grain boundary between P and I

■: $T=100$, ●: $T=1000$, ◆: $T=86000$, ▲: $T=1000000$.

3 结论

本文应用扩散界面相场模型对陶瓷烧结过程中颗粒内部及颗粒间气孔演化及扩散迁移问题进行了研究。结果表明:陶瓷烧结过程中,颗粒间和颗粒内部的气孔都存在逐步圆化、收缩的趋势。颗粒间的小气孔通过晶界向颗粒间的大气孔扩散迁移,而且晶界为其主要的扩散通道;颗粒内部的气孔通过晶粒基体向颗粒外部逐步扩散迁移,并且较晶粒间的气孔先消失。这些结果与已有的陶瓷颗粒烧结实验和理论结果相符合。陶瓷颗粒的气孔通过晶界或基体扩散到晶粒外部空间的过程,就是陶瓷坯体烧结的致密化过程。

参考文献:

[1] 何贤昶. 陶瓷材料概论[M]. 上海:上海科学普及出版社,2005:130-171.

- [2] 殷庆瑞,祝炳和. 功能陶瓷和微观结构性能与制备技术[M]. 北京:冶金工业出版社,2005:130-192.
- [3] 景晓宁,赵建华,何陵辉. 固相烧结后期晶粒和气孔拓扑生长演化的二维相场模拟[J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21:170-173.
- [4] Chen L Q, Yang W. Computer simulation of the domain dynamics of a quenched system with a large number of nonconserved order parameters: The grain-growth kinetics[J]. Phys Rev B, 1994, 50: 15752-15756.
- [5] Chen L Q, Fan D. Computer simulation model for coupled grain growth-application to Al_2O_3 - ZrO_2 two-phase systems[J]. J Am Ceram Soc, 1996, 79 (5): 1163-1168.
- [6] 高英俊, 张海林, 金星, 等. 相场法研究硬质颗粒钉扎的两相晶粒长大过程[J]. 金属学报, 2009, 45(10): 1190-1198.
- [7] Suwa Y, Saito Y, Onodera H. Phase-field simulation of recrystallization based on the unified subgrain theory [J]. Comput Mater Sci, 2008, 44: 286-295.
- [8] Li Y L, Chen L Q. Temperature-strain phase diagram for $BaTiO_3$ thin films[J]. Appl Phys Lett, 2006, 88(7): 072905.
- [9] Slembach I, Apel M. Phase-field simulation of rapid crystallization of silicon on substrate[J]. Mater Sci Eng A, 2007, 449-451, 96-98.
- [10] Asp K, Agren J. Phase-field simulation of sintering and related phenomena[J]. Acta Mater, 2006, 54: 1241-1248.
- [11] 景晓宁,倪勇,何陵辉,等. 陶瓷烧结过程空隙演化的二维相场模拟[J]. 无机材料学报, 2002, 17: 1078-1082.
- [12] 谢晖,孙军,杨刘晓,等. Mo 粉末烧结过程的相场模拟[J]. 铸造技术, 2006, 27:1078-1082.
- [13] Lu G Q, Ishizaki L X (ed.). Grain boundary controlled properties of fine ceramics[M]. Elsevier Applied Science, London, 1992:88-100.
- [14] Kazaryan A, Wang Y, Patton Bruce R. Generalized phase field approach for computer simulation of sintering: incorporation of rigid-body motion[M]. Scripta Materialia, 1999, 41: 487-492.
- [15] Fan Danan, Long QingChen. Diffusion-controlled grain growth in two-phase solids [J]. Acta Mater, 1997, 45: 3297-3310.
- [16] Oono Y, Pori S. Computationally efficient modeling of ordering of quenched phases[J]. Phys Rev Lett, 1987, 58(8): 836-839.
- [17] Lu G Q. Evolution of the pore structure of a ceramic powder compact during sintering[J]. Journal of Materials Pechnology, 1996, 59:297-302.
- [18] Cavus Falamaki, Mahdi Shafiee, Alireza Aghaie. Initial sintering stage pore growth mechanism applied to the manufacture of ceramic membrane supports[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2004, 24: 2285-2292.

(责任编辑:邓大玉)

(上接第 323 页 Continue from page 323)

致谢

对所受的 3 项资助项目,以及项目组成员谢星星、侯志军和梅燕 3 位同学所做的工作表示感谢。

参考文献:

- [1] 戴彧虹,袁亚湘. 非线性共轭梯度法[M]. 上海:上海科学技术出版社,2001:30-50.
- [2] Dai Y H, Yuan Y X. A nonlinear conjugate gradient method with a strong global convergence property [J]. SIAM Journal of Optimization, 1999, 10(1): 177-182.
- [3] Dai Y H, Yuan Y. An efficient hybrid conjugate gradient method for unconstrained optimization [J]. Annals of Operations Research, 2001, 103:33-47.
- [4] 戴志锋,陈兰平. 一种混合 HS-DY 共轭梯度法[J]. 计算数学, 2005, 27(4):429-434.
- [5] 董晓亮,李郴良,何郁波. 一类修正的 DY 共轭梯度法及其全局收敛性[J]. 数值计算与计算机应用, 2010, 31(1):1-7.
- [6] 董晓亮,高岳林,何郁波. 一类混合的 FR-PC 共轭梯度法及其全局收敛性[J]. 河南师范大学学报, 2010, 38(2):42-44.
- [7] 莫降涛,顾能柱,韦增欣. 修正 PRP 共轭梯度法的全局收敛性及其数值结果[J]. 数值计算与计算机应用, 2007, 28(1):56-62.
- [8] Morè J J, Garbow B S, Hillstrome K E. Testing unconstrained optimization software [J]. ACM Trans Math Software, 1981, 7:17-41.

(责任编辑:尹 闯)