

含有烧结助剂的复相陶瓷材料烧结过程的 元胞自动机模拟*

王 珉 赵 军 艾 兴 刘 继 刚

(山东大学机械工程学院高效洁净机械制造教育部重点实验室 济南 250061)

摘 要 基于晶界能和晶界曲率的晶粒生长驱动力理论,建立了含有烧结助剂的复相陶瓷晶粒生长的元胞自动机模型并进行了模拟。结果表明,烧结助剂对晶界有着强烈的钉扎作用,其晶粒生长指数小于未含烧结助剂时的生长指数。模拟结果与制备的含有烧结助剂的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ 复相陶瓷材料微观形貌组织吻合,表明所建立的模型适用于含有烧结助剂的陶瓷材料烧过程模拟。

关键词 无机非金属材料,元胞自动机,陶瓷材料,烧结助剂

分类号 TH145

文章编号 1005-3093(2011)06-0618-07

Cellular Automata Simulation of the Ceramic Material Sintering Process with Sintering Additives

WANG Min ZHAO Jun** AI Xing LIU Jigang

(Key Laboratory of High Efficiency and Clean Mechanical Manufacture, Ministry of Education, School of Mechanical Engineering, Shandong University, Jinan 250061)

* Supported by National Basic Research Program of China No.2009CB724402 and National Natural Foundation of China No.51175310.

Manuscript received April 20, 2011; in revised form June 27, 2011.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(0531)88393904, E-mail:zhaojun@sdu.edu.cn

ABSTRACT A grain growth simulation model for ceramic material sintering process with sintering additives based on cellular automata is constructed based on the grain growth driving force theory of grain boundary energy and the curvature of the grain boundary. The results show that the sintering additives on the grain boundaries have a strong pinning effect. The grain growth index of the ceramic material with sintering additives is lower than that without sintering additives. Add sintering additives can effectively refine the grains. The simulation results are in good agreement with the microstructure of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ ceramic materials with sintering additives. Cellular automata model is applicable to the grain growth simulation of the ceramic material with sintering additives in sintering process.

KEY WORDS inorganic non-metallic materials, cellular automata, ceramic material, sintering additives

陶瓷材料具有高硬度、高耐磨性及良好的高温稳定性,多用作金属切削刀具,其主要缺点是脆性大,通过在基体材料中添加二相粒子、粘结剂和烧结助剂可显著提高其力学性能,其中烧结助剂虽然添加的量很少,但对烧结过程中晶粒的生长情况及微观组织结构的演变与局部的拓扑结构有着明显的影响,研究陶瓷材料烧结过程中烧结助剂对陶瓷材料晶粒的生

长及微观组织结构的影响有重要意义。

烧结助剂在烧结过程中可能存在降低晶界迁移率、提高表面扩散率、促进晶格和晶界扩散、削弱晶界的不均匀性和降低晶粒表面能等作用^[1,2]。Bateman等^[3]研究发现在 Al_2O_3 烧结过程中添加MgO不会影响所制备材料晶粒的特性,但能明显抑制 Al_2O_3 晶粒长大,获得比未添加MgO时更细小的晶粒。Bennison等^[4]和Wang等^[5]研究发现在 Al_2O_3 中添加少量MgO会抑制晶粒生长并明显提高烧结体的致密度。Coble等^[1]和Rittidech等^[6]研究发现 Al_2O_3 烧结后的平均粒径随着MgO的增加而减小,但当MgO含量大于0.1%时,其对 Al_2O_3 晶

* 国家重点基础研究发展计划 2009CB724402 和国家自然科学基金 51175310 资助项目。

2011 年 4 月 20 日收到初稿; 2011 年 6 月 27 日收到修改稿。

本文联系人: 赵 军, 教授

粒生长的抑制作用降低。李家亮等^[7]、牛铤等^[8]、杨海涛等^[9]分别研究了不同烧结助剂在陶瓷材料中的应用。

目前利用计算机模拟对晶粒生长进行的研究已较多^[10],常用的研究方法有相场法(Phase field)^[11,12]、蒙特卡罗方法(Monte Carlo, MC)^[13-16]、元胞自动机法(Cellular Automata, CA)^[17-19]等。采用CA方法进行的晶粒生长模拟的研究也有不少,如Hesselbarth等^[20]进行了再结晶形核及其晶粒生长的动力学模拟,Liu^[21]提出了将MC方法与CA方法结合的二维晶粒生长模型,J.Geiger等^[22]提出了一种基于热力学思想的CA方法并模拟了晶粒的二维生长情况,H.L.Ding等^[23,24]建立了基于最低能量原则的二维和三维元胞自动机模型等。但用CA方法对陶瓷材料烧结过程晶粒生长的模拟研究却极少。

本文基于晶界能和晶界曲率的晶粒生长驱动力理论建立了含有烧结助剂的复相陶瓷材料烧结过程中晶粒生长CA模型,分析了烧结助剂对晶粒生长的阻碍作用机理,并对陶瓷材料晶粒生长情况进行了模拟。在未含烧结助剂和含有烧结助剂的情况下分别进行了模拟对比,制备了含有烧结助剂的陶瓷材料,对比表明模拟结果与实际烧结情况吻合,能较为准确的反应含有烧结助剂的陶瓷材料烧结过程。

1 含有烧结助剂的复相陶瓷元胞自动机模型的建立

1.1 元胞自动机模型的建立及其物理学意义

元胞自动机是一种随机数学模型,它将待求解体系分解为有限个元胞,并把时间离散为一定间隔的时间步(通常称为CAS步),每个元胞由不同取向表示其状态,所有元胞按一定的转换规则在每个时间步同时进行状态转变,每个元胞状态受其邻居元胞状态的影响,同时也影响邻居元胞的状态。具有相同取向且相邻的元胞代表一个晶粒,相邻的两个不同取向的元胞代表两个晶粒之间存在晶界,本文采用二维四边形元胞空间对模拟区域进行划分,邻接关系采用Moore型^[10]。

晶界能是晶粒长大的驱动力,晶界能与晶界曲率的变化共同决定了晶界运动,设晶界能各向同性,则元胞*i*的晶界能 E_i 可表达为^[25]:

$$E_i = J_i^k \sum_k^{nn} (1 - \delta_{S_i} \delta_{S_k}) \quad (1)$$

式中 J_i^k 为元胞*i*和邻接元胞*k*之间的晶界能量度,文献[11]中 J 取1; nn 为元胞*i*的邻接总数,本文中 nn 取8; δ 为Kronecher符号; S_i 为元胞*i*的取向值; S_k 为邻接元胞*k*的取向值。若元胞*i*的取向值转变为元胞*j*的取向值,则将晶界能的改变记为 $\Delta E_{i,j}$,

即^[25]:

$$\Delta E_{i,j} = E_j - E_i \quad (2)$$

1.2 烧结助剂对晶粒生长的阻碍作用机理

晶粒长大的过程中,晶界迁移的驱动力来源于晶界能的降低。当烧结助剂位于晶界上时,由于其占据一部分晶界面积,使得晶界能降低,若这部分晶界要脱离烧结助剂,则晶界能将增加,当晶界能所产生的驱动力不足以使晶界与烧结助剂分离时,晶界将被钉扎,则晶粒的生长过程将停止^[26,27]。由式(2)可得,当元胞*i*处于晶界上时,若 $\Delta E_{i,j} \geq 0$ 则晶界被烧结助剂钉扎而无法迁移,若 $\Delta E_{i,j} < 0$ 则晶界将脱离烧结助剂的钉扎而迁移,导致晶粒长大。

烧结助剂在晶粒生长的过程中可能处在晶界上和非晶界上两种可能,当其位于晶界上时会使晶界能降低,从而减小晶界迁移的驱动力;当其未处于晶界上时,则不对晶界能产生影响,元胞*i*处的晶界能可表示为^[27]:

$$E_i = \gamma_i^j \sum_{j=1}^{nn} [(1 - \delta_{S_i S_j})(1 - f(j))] \quad (3)$$

式中 γ_i^j 为元胞*i*与其第*j*个邻接元胞之间的晶界能量度; nn 为与元胞*i*邻接的元胞数,本文中 nn 取8; δ 为Kronecher符号; $f(j)$ 是与烧结助剂有关的函数,当第*j*个元胞为烧结助剂且占据晶界时, $f(j)=1$,当第*j*个元胞不是烧结助剂或是烧结助剂但不占据晶界时, $f(j)=0$ 。

2 模拟及验证

2.1 模拟的初始条件

Al_2O_3 基陶瓷材料在烧结的过程中由于晶粒的异常长大容易导致其力学性能的下降,通过添加烧结助剂能有效抑制 Al_2O_3 其晶粒的长大, Al_2O_3 基陶瓷材料中烧结助剂的含量一般不超过3%。本文中模拟对象为含30%二相粒子TiN的 Al_2O_3 基复合陶瓷材料,添加2%的烧结助剂。采用 400×400 的四边形网格结构,周期性边界条件,每个元胞的边长对应的实际尺寸为 $0.1 \mu\text{m}$,模拟开始前赋予每个元胞一个随机的取向值 S_i ,陶瓷材料基体的取向值取值范围为 $501 \leq S_i^1 \leq 1000$,二相粒子的取向值取值范围为 $1 \leq S_i^2 \leq 500$,烧结助剂作为惰性粒子赋予固定的取向值 $S_i^3=1001$,在模拟过程中假设烧结助剂既不迁移也不与其它相发生反应和扩散^[28]。二相粒子和烧结助剂的比例设定完成后,由程序随机分布在基体中。

图1为未含烧结助剂和含有烧结助剂模拟初始化时的情况,其中红色和黑色粒子为 Al_2O_3 基体,蓝色粒子为二相粒子TiN,图1b中黄色粒子为烧结助

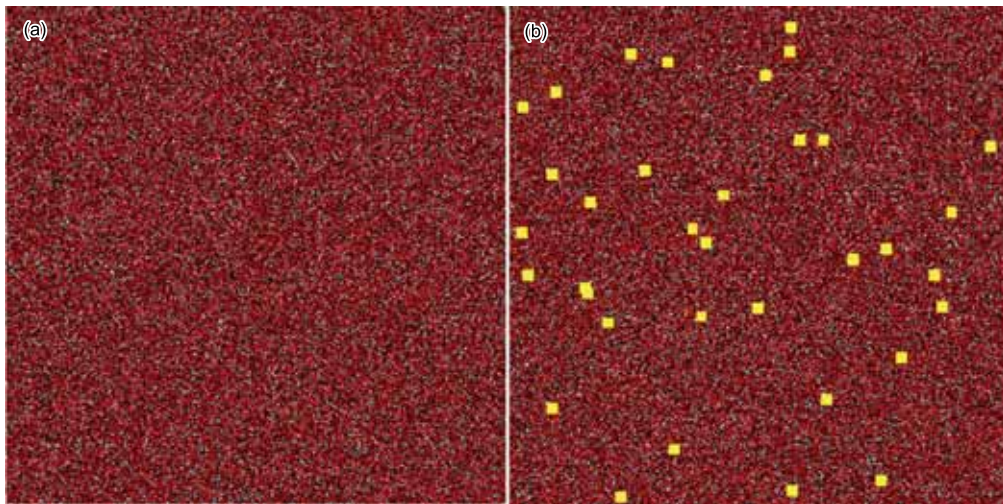


图 1 $t=0$ CAS 时模拟初始化图

Fig.1 Simulation initialization when $t=0$ CAS (a) without sintering additives (b) with sintering additives

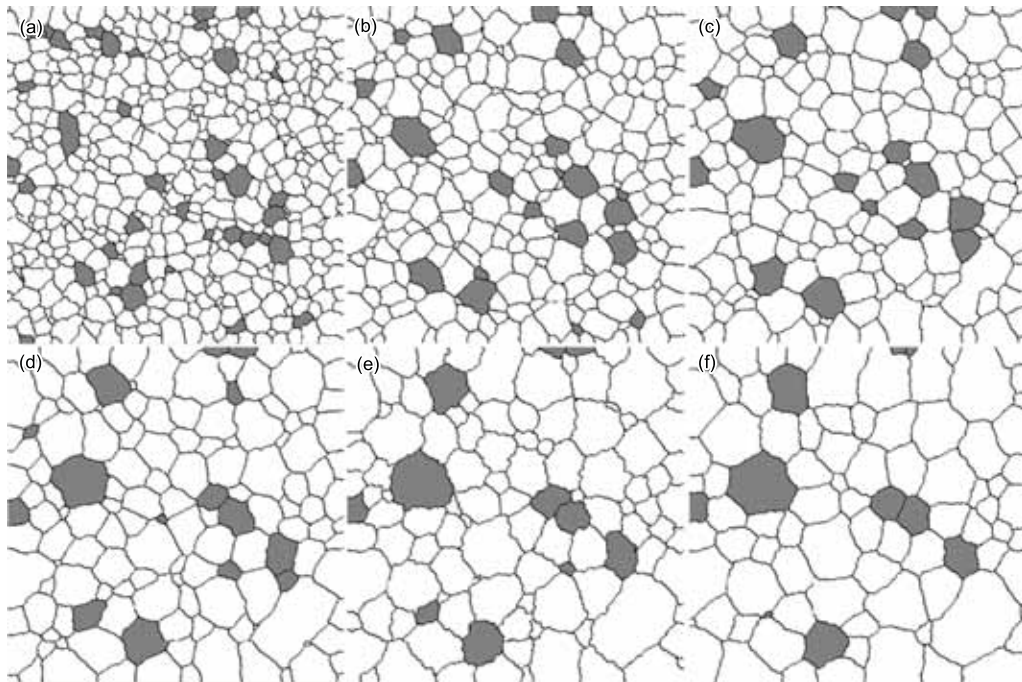


图 2 未含烧结助剂时晶粒的生长及组织演变

Fig.2 Simulation of grain growth evolution at different CAS without sintering additives (a) $t=500$ CAS; (b) $t=1000$ CAS; (c) $t=1500$ CAS; (d) $t=2000$ CAS; (e) $t=2500$ CAS; (f) $t=3000$ CAS

剂, 由于基体和二相粒子取向值的取值范围较大, 无法用灰度值分辨, 因此通过不同色度加以区分。

2.2 模拟结果的拓扑学分析

图 2 为未含烧结助剂时晶粒的生长情况, 其中白色晶粒为 Al_2O_3 颗粒, 深灰色晶粒为 TiN 颗粒, 图 3 为加入烧结助剂时晶粒的生长情况, 其中黑色正方形颗粒为烧结助剂。

随着模拟的演化, 晶粒不断生长, 尺寸较大的晶粒不断吞并邻接尺寸较小的晶粒, 初始时不规则的曲

线晶界不断趋向于直线, 当模拟时间达到 3000 CAS 时, 绝大多数晶粒的晶界边数为 5、6、7, 其中边数为 6 的晶粒最多, 三叉晶界的夹角趋向于 120° , 与晶粒长大动力学理论相吻合^[29], 含有烧结助剂时晶粒生长情况与未含烧结助剂时晶粒的生长情况一致, 可见烧结助剂的加入不会影响晶粒的生长特性。

此外从模拟图中可见, 在含有烧结助剂的情况下, 晶界的移动受到烧结助剂的钉扎, 随着模拟时间的演变, 烧结助剂不仅处于晶界上, 而且大多处于三

个晶粒的交叉点, 与烧结助剂相邻的晶粒一般较小, 不与烧结助剂相邻的晶粒则较大, 并出现异常长大的现象, 在两个相邻较近的烧结助剂粒子中间会出现较小的晶粒, 这说明基体及二相粒子颗粒在烧结过程中很难越过烧结助剂晶粒, 烧结助剂具有强烈的钉扎作用。

2.3 模拟结果的生长动力学分析

通过统计不同时间步晶粒的数量及晶粒的平均粒径, 可以分析模拟时晶粒的生长趋势, 在曲率驱动下晶粒的生长情况可由生长指数 n 表征^[2,30]:

$$D_a = (kt)^n \tag{7}$$

式中 D_a 为晶粒的平均粒径, t 为模拟时间, 对 (7) 式两边取对数, 则生长指数 n 即曲线 $\ln D_a - \ln t$ 的斜切

率, 可以通过对曲线 $\ln D_a - \ln t$ 进行直线拟合求得。图 4 是在未含烧结助剂及含有烧结助剂时晶粒平均粒径随模拟时间的变化情况, 由模拟时间和晶粒平均粒径的对数坐标图进行直线拟合, 式 (8) 为含有烧结助剂时的拟合直线方程, 式 (9) 为未含烧结助剂时的拟合直线方程:

$$y = 0.33x - 1.24 \tag{8}$$

$$y = 0.36x - 1.43 \tag{9}$$

可求得含有烧结助剂时晶粒的生长指数为 0.33, 未含烧结助剂时晶粒的生长指数为 0.36, 这说明经过相同的时间步, 含有烧结助剂时晶粒的平均粒径要小于未含烧结助剂时晶粒的平均粒径。

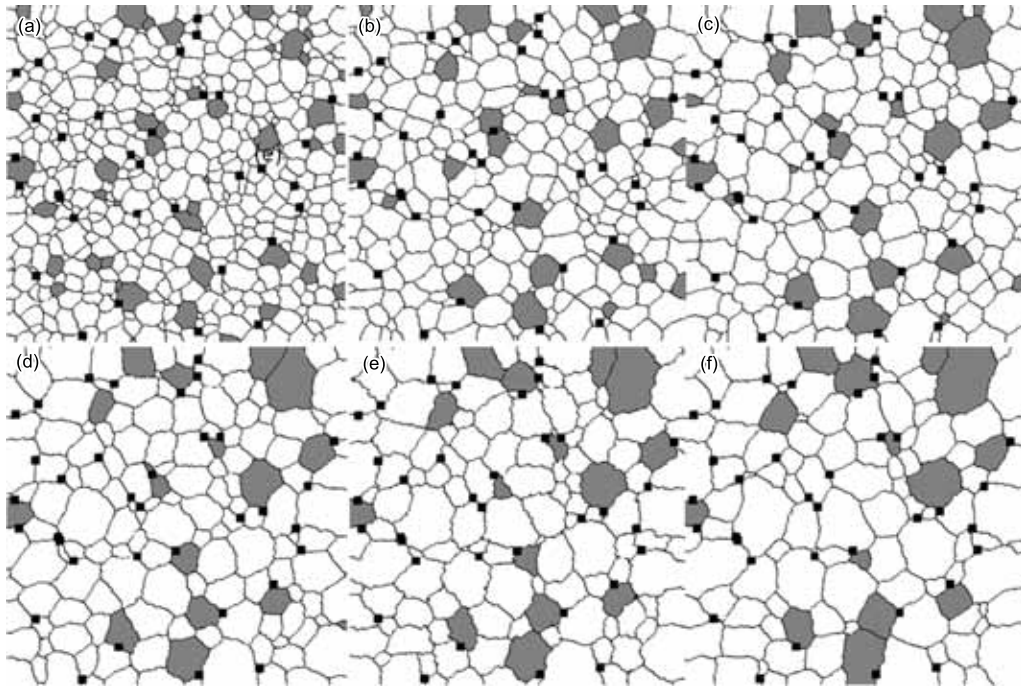


图 3 含有烧结助剂时晶粒的生长及组织演变

Fig.3 Simulation of grain growth evolution at different CAS with sintering additives (a) $t=500$ CAS; (b) $t=1000$ CAS; (c) $t=1500$ CAS; (d) $t=2000$ CAS; (e) $t=2500$ CAS; (f) $t=3000$ CAS

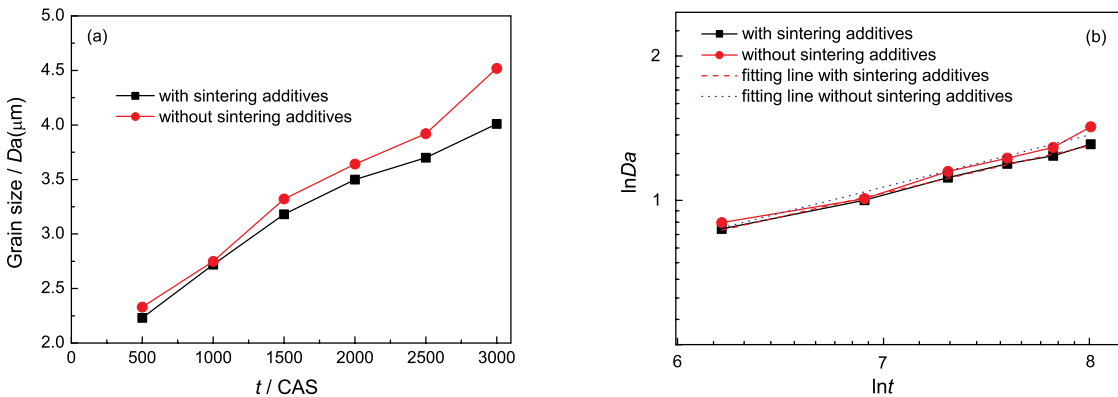


图 4 晶粒平均直径随模拟时间的变化及其对数分析图

Fig.4 Evolution of average grain size with CAS and simulated $\ln D_a - \ln t$

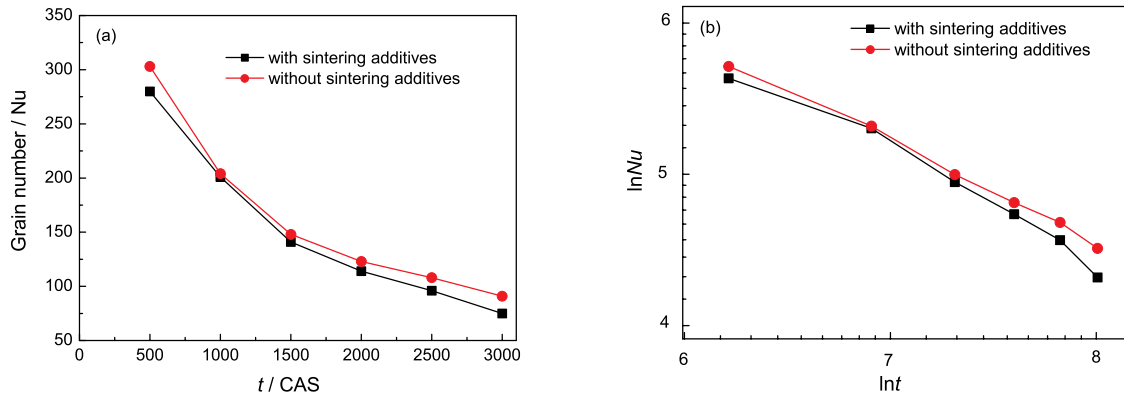


图5 晶粒数量随模拟时间的变化及其对数分析图

Fig.5 Evolution of the grain number with CAS and simulated $\ln N_u - \text{Int}$

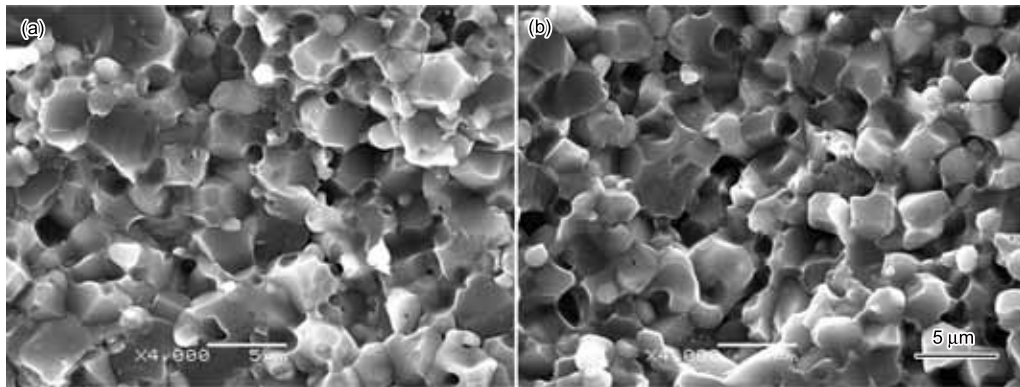


图6 含30%TiN的Al₂O₃/TiN材料断口SEM形貌图

Fig.6 SEM micrographs of the fracture surface of Al₂O₃/TiN content 30% TiN

图5是总晶粒数量随模拟时间的变化情况,从晶粒的数量变化也可以看出,经过相同的时间步,未含烧结助剂时晶粒的数量较少,而含有烧结助剂时晶粒的数量较多,这与平均粒径的变化趋势是一致的,可见添加烧结助剂对细化晶粒有着明显的作用。

2.4 模拟结果的验证

烧结制备了Al₂O₃/TiN复相陶瓷材料,其中TiN含量为30%,烧结助剂的含量为2%,与模拟设置的二相粒子及烧结助剂含量一致,烧结温度为1700℃,保温时间为10min,图6为其断口的SEM形貌图,其中颜色较深的大晶粒为Al₂O₃基体,颜色较浅的大晶粒为二相粒子TiN,少数较小的晶粒中有粘结相及烧结助剂。

从图中可以看出,Al₂O₃基体、二相粒子TiN和烧结助剂的分布情况与用CA方法模拟时时间步为3000CAS时模拟的结果十分吻合,Al₂O₃和TiN晶粒粒径大多数在4~5μm左右,有少量二相粒子出现团聚现象。由于添加的粘结相在烧结温度时为液相,会填充到晶界之间,但从图中可见不论是粘结相还是烧结助剂基本都处于晶界上,很多处于三个晶粒的交

叉点,起到了强烈的钉扎作用,从而大大提高了材料的力学性能。

从随机产生的初始条件开始,在相同的模拟条件下,经多次模拟,生长指数与晶粒平均直径的统计值极为接近,相差极小,表明所建立的含有烧结助剂的复相陶瓷烧结过程元胞自动机模型稳定性很高,适用于模拟相应的陶瓷材料烧结过程,并且其晶粒生长的拓扑特征和晶粒生长动力学符合晶粒长大的物理机制。

3 结论

1. 基于晶界能和晶界曲率的晶粒生长驱动力理论,建立了含有烧结助剂的复相陶瓷元胞自动机模型,通过模拟发现烧结助剂对晶界有着强烈的钉扎作用。

2. 未含烧结助剂时模拟获得的晶粒生长指数 $n=0.36$,含有烧结助剂时模拟获得的晶粒生长指数 $n=0.33$,这说明经过相同的时间步,含有烧结助剂时晶粒的平均粒径要小于未含烧结助剂时晶粒的平均粒径,可见添加烧结助剂对细化晶粒有着明显的作用。

3. 模拟结果与制备的含有烧结助剂的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$ 复相陶瓷材料微观形貌组织吻合, 烧结助剂在陶瓷材料中所处的位置与模拟结果一致, 且模拟的重复性好, 表明所建立的模型适用于含有烧结助剂的陶瓷材料烧过程模拟。

参 考 文 献

- R.L.Coble, Sintering crystalline solids: II, experimental test of diffusion models in powder compacts, *Journal of Applied Physics*, **32**(5), 793(1961)
- FANG Bin, Simulation study on microstructure evolution of ceramic tool materials during fabrication, PhD Thesis, Shandong University(2007)
(方 斌, 烧结过程中陶瓷刀具材料微观组织结构演变模拟研究, 山东大学博士学位论文(2007))
- C.A.Bateman, S.J.Bennison, M.P.Harmer, Mechanism for the role of mgo in the sintering of Al_2O_3 containing small amounts of a liquid phase, *Journal of the American Ceramic Society*, **72**(7), 1241(1989)
- S.J.Bennison, M.P.Harmer, A history of the role of MgO in the sintering of Al_2O_3 , *Ceramic Transactions*, (7), 13(1990)
- J.Wang, S.Y.Lim, S.C.Ng, C.H.Chew, L.M.Gan, Dramatic effect of a small amount of MgO addition on the sintering of Al_2O_3 -5 vol% SiC nanocomposite, *Materials Letters*, **33**, 273(1998)
- A.Rittidech, L.Portia, T.Bongkarn, The relationship between microstructure and mechanical properties of Al_2O_3 -MgO ceramics, *Materials Science and Engineering A*, (438-440), 395(2006)
- LI Jialiang, NIU Jinye, CHEN Fei, Low temperature sintering of silicon nitride ceramics by spark plasma sintering technique, *Journal of the Chinese Ceramic Society*, **39**(2), 246(2011)
(李家亮, 牛金叶, 陈 斐, 低温放电等离子烧结法制备氮化硅陶瓷, *硅酸盐学报*, **39**(2), 246(2011))
- NIU Ben, ZHAO Xinliang, WANG Sunhao, LI Baoping, WANG Jieqiang, Effects of sintering additives on preparation and properties of AlN ceramics, *Journal of the Chinese Ceramic Society*, **38**(12), 2257(2010)
(牛 铤, 赵新亮, 王孙昊, 李保平, 王介强, 烧结助剂对 AlN 陶瓷制备及性能的影响, *硅酸盐学报*, **38**(12), 2257(2010))
- YANG Haitao, YANG Guotao, YUAN Runzhang, Densification and phase transformation during the sintering of Si_3N_4 -MgO-CeO₂ ceramics, *Journal of Tsinghua University(Science & Technology)*, **39**(5), 126(1999)
(杨海涛, 杨国涛, 袁润章, Si_3N_4 -MgO-CeO₂ 陶瓷烧结过程的致密化与相变, *清华大学学报(自然科学版)*, **39**(5), 126(1999))
- Dierk Raabe, *Computational Materials Science* (Beijing, Chemical Industry Press, 2002) p.254
(D. 罗伯, *计算材料学*, (Beijing, Chemical Industry Press, 2002) p.254)
- Chen I Q, Phase-field models for microstructure evolution, *Annual Review of Materials Research*, **32**, 113(2002)
- Fan D, Computer Simulation of microstructural evolution in multiphase materials using a diffuse-interface field model, PhD Thesis, The Pennsylvania State University(1996)
- Bortz A B, Kalos MH, Lebowitz J L, A new algorithm for monte carlo simulation, *Journal of Computational Physics*, **17**, 10(1975)
- Braginskym, Tikare V, Olevsky E, Numerical simulation of solid state sintering, *International Journal of Solid and Structures*, **42**, 621(2004)
- Nurminen L, Kuronen A, Kaski K, Kinetic monte carlo simulation of nucleation on patterned substrates, *Physical Review B*, **63**, 35407(2001)
- Battaile C C, Srolovitz D J, Butler J E, A kinetic monte carlo method for the Atomic.Scale simulation of chemical vapor deposition: application to diamond, *Journal of Applied Physics*, **82**, 6293(1997)
- Raabe D, Hantcherlil, 2D cellular automaton simulation of the recrystallization texture of an if sheet steel under consideration of zener pinning, *Computational Materials Science*, **34**(4), 299(2005)
- Ding H L, He Y Z, Liu L F, Ding W L, Cellular automata simulation of grain growth in three dimensions based on the lowest-energy principle, *Journal of Crystal Growth*, **293**(2), 489(2006)
- He Yizhu, Ding Hanlin, Liu Liufa, Shin K, Computer simulation of 2d grain growth using a cellular automata model based on the lowest-energy principle, *Materials Science and Engineering: A*, **429**(1/2), 236(2006)
- H.W.Hesselbarth, I.R.Göbel, Simulation of recrystallization by cellular automata, *Acta Metallurgica Et Materialia*, **39**(6), 2135(1991)
- Liu Y, Baudin T, Penelle R, Simulation of normal grain by cellular automata, *Scripta Materialia*, **34**(11), 1679(1996)
- Geiger J, RoÓsz A, BarkÓczy P, Simulation of grain coarsening in two dimensions by cellular automaton, *Acta Materialia*, **49**(4), 623(2001)
- Ding H L, He Y Z, Liu L F, Cellular automata simulation of grain growth in three dimensions based on the lowest-energy principle, *Journal of Crystal Growth*, **293**(2), 489(2006)
- He Y Z, Ding H L, Liu L F, Computer simulation of 2D grain growth using a cellular automata model based on the lowest energy principle, *Materials Science and Engineering A*, **429**(1-2), 236(2006)
- GUAN Xiaojun, MA Xiaofei, WANG Lijun, LIU Yunteng, Simulation on effects of precipitate with various volume fractions on grain growth of material by a modified cellular automaton model, *Transactions of Materials and Heat Treatment*, **30**(2), 178(2009)
(关小军, 麻晓飞, 王丽君, 刘运腾, 应用元胞自动机模型模拟析出相对材料晶粒长大的影响, *材料热处理学报*, **30**(2), 178(2009))
- MAO Weimin, ZHAO Xinbing, *The Recrystallization and Grain Growth of Material*, (Beijing, Metallurgical Industry Press, 1994)
(毛卫民, 赵新兵, *金属的再结晶与晶粒长大*, (北京: 冶金工业出版社, 1994))
- MA Xiaofei, Study on modeling and simulation of recrystallization annealing process for material with second phase particle by cellular automata method, PhD Thesis, Shandong University(2008)
(麻晓飞, 二相粒子材料再结晶退火的元胞自动机模型及其模拟

- 研究, 山东大学博士学位论文 (2008))
- 28 G.N.Hassold, E.A.Holm, D.J.Srolovitz, Effects of particles size of inhibited grain growth, *Scripta Metallurgica et Materiala*, **24**(1), 101(1990)
- 29 ZHANG Jixiang, GUAN Xiaojun, SUN Sheng, SHEN Xiaomin, DONG Anping, LIU Yunteng, Monte Carlo simulation of microstructure evolution during grain growth, *Journal of Shandong University (Engineering Science)*, **35**(4), 1(2005)
(张继祥, 关小军, 孙 胜, 申孝民, 董安平, 刘运腾, 晶粒长大过程微观组织演变 Monte Carlo 方法模拟, 山东大学学报 (工学版), **35**(4), 1(2005))
- 30 J.E.Burke, D.Turnbull, Recrystallization and grain growth, *Metal Physics*, (3), 220(1952)