

# 钛酸钡系 PTCR 半导体陶瓷烧结过程的计算机模拟 · 烧结中后期及奥氏熟化过程中的晶粒生长\*

张道礼<sup>1</sup>, 翁广安<sup>2</sup>, 龚树萍<sup>1</sup>, 周东祥<sup>1</sup>

(1. 华中科技大学 电子科学与技术系; 2. 计算机科学与技术学院, 湖北 武汉 430074)

**摘要:** 对 Monte-Carlo 计算机模拟法的 Q-States Potts 模型进行了修正,用于模拟 BaTiO<sub>3</sub> 系 PTCR 半导体陶瓷烧结中后期的晶粒生长和奥氏熟化过程以及液相性质对晶粒生长的影响。模拟结果表明:在含有液相的二相系统,钛酸钡半导体样品在 1240 °C 附近体积收缩率基本上达到了最大值,以后的保温阶段是在液相控制下的晶粒生长和致密化过程,这和大多数实验结果是一致的。

**关键词:** 钛酸钡系 PTCR 陶瓷;计算机模拟;烧结中后期;奥氏熟化;晶粒生长

中图分类号: TM304

文献标识码:A

## 1 引言

对于功能陶瓷材料来说,烧结的最重要目的是使瓷体致密化,在高温作用下,陶瓷粉料接触面的原子发生扩散,有较多的原子进入原子作用力的范围,形成粘结面,随着烧结进行,粘结面扩大而成烧结颈使原来的颗粒界面变成晶粒界面,而且随着烧结过程的继续进行,晶界可以向颗粒内部移动,导致晶粒长大,其间伴随着气孔的演变<sup>[1~3]</sup>。按照 Coble 的定义,烧结可分为 3 个阶段,即烧结前期、中期和后期。烧结中期始于晶粒生长开始之时,并伴随颗粒间界面的广泛形成。传质过程明显加快,原子向颗粒结合面大量迁移使烧结颈扩大,颗粒间距离缩小,这一阶段瓷体密度和强度增加;烧结后期由于颗粒长大而使坯体中气孔相互孤立,晶界形成连续网络。这一阶段气孔主要存在于多晶粒的汇合处或被包裹在晶粒中,孔隙数量减少,晶粒生长迅速。

陶瓷烧结过程中,大多还存在液相烧结<sup>[4]</sup>。烧结体系中出现少量能够使固态粉粒润湿的液相,由于粉粒表面状况不同及毛细管压的作用,粉粒进一步靠拢、挤紧,表面曲率较大的突出部分,质点易于溶入液相之中,并在液相中扩散,到达曲率较小、凹面或粉粒相接触的颈部表面并在此析出,即溶入-析出过程。

烧结中晶粒生长的计算机模拟的研究基本上是从系统自由能减少的角度出发。L. Q. Chen 等人用 TDGL (time-dependent ginzburg-landau) 方程来模拟固相烧结中的晶粒生长和奥氏熟化 (ostwald ripening) 过程<sup>[5~8]</sup>,这种模型无法描述液相的流动性和溶入-析出过程,因而无法用于模拟液相存在下的晶粒生长。V. Tikare 等人用 Monte-Carlo 模拟法研究了液相基质上的奥氏熟化过程<sup>[9~11]</sup>,他们只考虑了液相的溶入-析出传质机制和热梯度对气孔定向迁移的促进作用,而忽略了陶瓷烧结过程中少

量液相存在时的固相传质过程。此外还有一部分研究工作<sup>[12~17]</sup>研究了计算机模拟固相烧结后期晶粒生长过程,主要集中在粉末冶金领域,而且基本上都是定性的描述。

本文用改进的蒙特卡罗模拟法的 Q-States Potts 模型对 BaTiO<sub>3</sub> 系 PTCR 热敏陶瓷烧结过程的晶粒生长和奥氏熟化过程进行模拟,同时考虑在液相存在下,固相传质和溶入-析出传质机理,揭示了液相的数量及性质对晶粒生长的影响,模拟结果于实验符合得较好。

## 2 烧结中、后期晶粒生长的理论及计算机模拟模型

### 2.1 晶粒生长的基本理论

陶瓷坯体经过初期烧结而形成颈部后,相互结合在一起的微粒将开始生长。随着晶界的移动,一些晶粒长大,一些小的晶粒消失。同时,气孔通过晶界扩散或体积扩散排出烧结体。烧结过程中晶粒生长的理论研究有很多,如抛物线生长动力学、拓扑学分析、平均场理论等,从各个角度研究了晶粒生长的时间效应。从热力学观点来看,晶粒生长的原动力是系统界面自由能的减少,烧结完成后,系统将变到一种能量较低的状态。当一些晶粒生长而另一些晶粒收缩时,晶界朝着它们自身的曲率中心运动,促使晶界面积减少,系统总能量下降。

在晶粒和晶粒的接触处,晶界运动通过弯曲晶界一侧的原子向另一侧跃迁完成。原子跃迁的驱动力是晶界两侧的化学势梯度,即晶界两侧的位差。弯曲晶界两侧的压差  $p$  可以表示为:

$$p = \gamma_{gb} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (1)$$

式中  $\gamma_{gb}$  为晶界能,  $r_1$ 、 $r_2$  分别为晶界表面的两个曲率半径。在三个晶粒的角汇合处,晶界能的平衡要求界面交汇成 120° 角。由此可知,考虑二维情况时,晶界为直边的晶粒,要维持其多粒交汇处的交角为 120°,则晶粒边数一定为 6。边数较少的晶粒其边必然向外突出,边数较多的晶粒其边则必然向里凹进,这两类晶粒晶界上存在曲率差异,则晶界两边必然存在压差,于是晶界必然会运动,运动方向朝着曲率中心,少于六条边的晶粒趋于变小,而多于六条边的晶粒趋于增大。对于任何一个晶粒来说,每条边的曲率半径都和晶粒的直径成正比,所以由

\* 基金项目:国家“863”计划资助项目(715-006-0070)

收稿日期:2000-10-17

(1) 式知驱动力和晶粒的尺寸成反比:

$$\frac{dD}{dt} = k/D \quad (2)$$

其中,  $D$  为晶粒的平均尺寸,  $k$  为比例系数, 积分可得:

$$D - D_0 = (2k)^{1/2} \cdot t^{1/2} \quad (3)$$

$D_0$  为初始晶粒尺寸。实验晶粒平均尺寸和时间的关系指数一般在 0.2~0.6 之间, 和这里推导的 0.5 相一致。时间指数的差别可能是由于晶界上气孔以及晶界电势或离子尺寸失配等因素导致杂质在晶界上的偏析, 或第二相在晶界上的淀析, 均会对晶界运动产生抑制作用, 从而对晶粒的生长产生影响。同时很多理论模型仅考虑了单个晶粒生长的情况, 而忽略了烧结系统晶粒间的相互限制作用。

## 2.2 计算机模拟的 Q-States Potts 模型

### 2.2.1 单相系统

考虑弯曲晶界两边的原子 (如图 1 所示), 在晶界移动方向上, 原子跳跃的频率可由下式给出:

$$f_{AB} = A \exp(-G^+/RT)$$

反向跳跃频率

$$f_{BA} = A \exp[-(G^+ + G)/RT]$$

式中,  $G^+$  为跳跃势垒,  $G$  为晶界曲率所引起的附加跳跃势垒

$$G = R_{gb} \left(1 + \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) \cdot V$$

$V$  为原子的摩尔体积,  $R$  为普适气体常数,  $A$  为与原子浓度等参量有关的系数, 设  $\lambda$  为每次跳跃的距离 (相当于晶界厚度), 则有晶粒净成长过程:

$$U = (f_{AB} - f_{BA}) = A \exp(-\frac{G^+}{RT}) [1 - \exp(-\frac{G}{RT})] \quad (4)$$

$U$  即标志着晶界移动的速率, 即晶粒生长的速率。Monte-Carlo 方法假定原子随机跳跃然后计算其能量变化和跳跃几率, 确定跳跃是否成功。在这种模拟方法中用巨量的蒙特卡罗步 MCS (Monte-Carlo Step) 来模拟式 (4) 表示的晶粒成长过程  $U$ 。

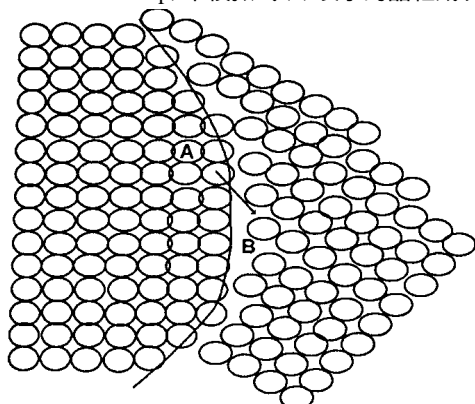


图 1 晶界结构和原子跳跃示意图

Fig 1 Schematics of lattice microstructure and atom jumping

Q-States Potts 模型用离散的二维格点来模拟晶粒内部晶格点及其运动过程 (如图 2 所示) 烧结体的显微结构被影射到一个离散的晶格上, 每一个晶格点被赋予一个 1 到  $Q$  的数字, 每一个数字与一个特定取向的晶粒相应。实际模拟中,  $Q$  常取一个比较大的值 (一般  $Q = 36$ )。以避免烧结过程中, 同一取向的晶

粒相遇。在这里晶界被定义为不同的数字的交界处, 并用格点和它最邻近的格点的相互作用来表征晶界能, 相应哈密顿函数  $H$  表示如下:

$$H = J \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^6 [1 - (q_i, q_j)] \quad (5)$$

$J$  是相邻格点之间的相互作用力,  $i$  为对系统所有格点求和;  $j$  表示最邻近的格点一共有 6 格 (如图 3 所示),  $q_i, q_j$  是格点的序号,  $0 \leq q_i, q_j \leq Q$ 。  $N$  表示格点总数。函数  $q_i, q_j$  具有不同的值时取 0, 否则取 1。很显然, 当相邻的格点晶粒取向一致 (即  $q$  值相等) 时, 对系统的自由能没有贡献。反之, 取向不一致时, 对系统自由能的贡献为  $J$ 。即只考虑系统的界面自由能, 其它部分对模拟是不重要的。模拟过程中, 我们假定晶界是各向同性的, 忽略晶界的各向异性。在 Monte-Carlo 模拟过程的 Q-States Potts 模型中, 先随机选择一个晶格点, 然后再随机选择一个不同于格点当前取向的取向 (一个大于等于 1 并小于  $Q$  的值), 用下式计算转换几率:

$$W = \exp(-\frac{E}{k_B T}) \quad E > 0$$

$$W = 1 \quad E \leq 0 \quad (6)$$

$E$  为对该格点新的取向后, 系统能量的变化量, 由式 (5) 计算,  $k_B$  为波尔兹曼常数,  $T$  为绝对温度。当一个晶格点成功地转变为与邻近晶粒相同的取向时, 相当于晶界反方向性发生了移动。

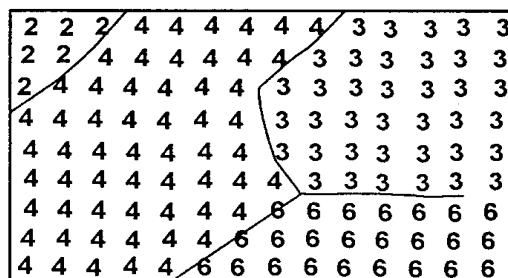


图 2 用离散格点表示的显微结构

Fig 2 Mapping of a microstructure onto triangular lattice where solid lines are grain boundaries or surfaces; Numbers the local orientation of the grains

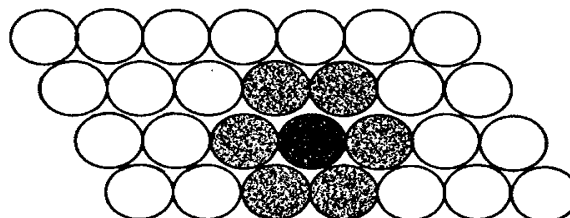


图 3 三角格点的最邻近格点

Fig 3 The nearest-neighbors of a triangular lattice

系统的初始状态中各个格点的晶粒取向是杂乱无章的, 相当于高温熔融状态, 晶粒开始生长后, 温度快速降到烧结温度。对于钛酸盐来说, 通常  $T_{\text{烧结}} = (0.8 \sim 0.9) T_{\text{熔融}}$ , 体系开始结晶成核并生长。设二维晶格点共有  $N$  个, 则将  $N$  个蒙特卡罗步即  $N$  次格点跳跃尝试作为一个时间单位。MCS 和实际时间之间通过一个与原子跳跃频率有关的因子联系。

### 2.2.2 二相系统

液相存在下的烧结也可粗略地分为 3 个阶段,即粉粒重排阶段、溶入-析出阶段和固相骨架成型阶段。在固相骨架形成后,烧结过程与固相烧结类似,晶粒相互接触而生长。液相的性质对烧结过程的影响可从以下两方面考虑:(1)湿润性。液相对固相的湿润性越好,越有利于烧结的致密化;(2)溶解性。溶解性好,溶入-析出过程传质较快,可促进晶粒的生长;反之,则抑制晶界的移动。在陶瓷烧结过程中,液相的存在一般要减缓晶粒的生长。

本文假定液相与固相(主晶相)不形成固溶体并且固相溶解度有限(这符合陶瓷烧结的实际情况),仅考虑其溶入-析出过程和固相骨架形成后的晶粒生长过程。这样不管液相对固相是否完全湿润,它的存在必然对晶粒的生长和晶界的运动起抑制作用,从而对晶粒的尺寸产生影响。液相在烧结体中的形态与固-固和固-液作用能之比有关。当晶界能  $\gamma_{gb}$  与固液界面能  $\gamma_{sl}$  的比值小于 1,完全不湿润,液相收缩为近似球形,主要存在于三叉晶界,近似于陶瓷烧结中的气孔行为;当  $\gamma_{gb}/\gamma_{sl}$  在 1 和  $\sqrt{3}$  之间,液相在三晶粒交界处沿晶粒交线部分地渗透进去;当  $\gamma_{gb}/\gamma_{sl}$  大于  $\sqrt{3}$ ,液相在三晶粒交界处形成三角棱柱体;当  $\gamma_{gb}/\gamma_{sl} \geq 2$  时,完全湿润,则液相会均匀地分布于晶界,包裹晶粒。在 Ba-TiO<sub>3</sub> 半导体陶瓷中,液相对固相能较好地湿润,大大地促进了 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷的致密化,并防止了晶粒的异常长大。

Q - States Potts 模型应用于液相存在的二相系统时,其基本原理与单相系统方法相类似。首先将晶粒的显微结构影射到二维晶格点上,不同取向的晶粒仍用不同的数字表示,液相不形成晶粒,因此凡液相存在的地方,均用数字“-1”表示(如图 4 所示),哈密顿能量函数与式(5)相同,但  $J$  取值不同,当相邻格点为不同取向的晶格点时, $J$  取  $\gamma_{gb}$  即晶格能;相邻为不同取向格点时, $J$  取相间作用能  $\gamma_{sl}$ ,分别表示固、液两个相。系统的初始状态是高温无序状态。另根据设定的液相量多少,随机分布一些代表液相的格点。

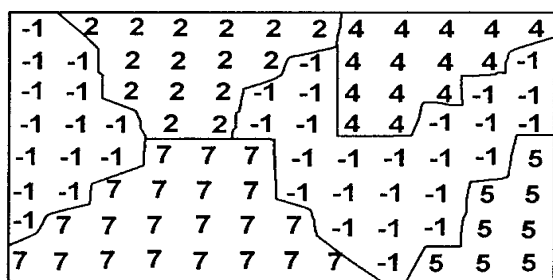


图 4 二相系统离散格点表示的显微结构

Fig 4 Mapping of a microstructure onto a triangular lattice in a two-phase system, -1 shows liquid phase

在这种两相系统中,存在着体积扩散机制和溶入-析出传质过程。前者与单相系统的作用机制相同。两种传质机制都会使晶粒长大或发生奥氏熟化(ostwald ripening)过程。模拟过程要进行相应的修正。首先,也随机选择一个格点,如果格点不是液相点,则随机选择一个不同于当前取向的晶粒取向,计算系统能量变化和跳跃几率,决定跳跃是否成功,如果是液相点(-1),则在近邻格点中选择一个晶粒格点,交换二者位置,计算系统能量变化,并用式(6)计算溶解或析出几率,成功则刷新显示,否则放弃交换,继续下一步。

### 3 计算机模拟结果与讨论

图 5 是单相中 BaTiO<sub>3</sub> 系 PTCR 半导体烧结中后期及奥氏熟化过程的晶粒生长模拟结果。根据 M. P. Anderson 等人<sup>[13]</sup>的研究结果,发现  $Q$  值大于 36 时可以有效防止同向晶粒相遇,本文取  $Q = 50$ ,采用  $200 \times 200$  晶格点规模。对二维的离散格点系统,为限制格点跳跃几率,使每一次成功跳跃都基本上降低系统总自由能,晶界两边的原子相互作用能  $J$  和温度项  $K_b T$  应有相同的数量级,这里取 1 的数量级, $J = 0.87$ ,温度项  $K_b T = 0$ ,对单相系统来说,这一温度效果较好。从图 5 可以看出,三晶粒交汇处平均角度约为  $120^\circ$ 。观察大晶粒的生长过程则可以发现它在生长过程中吞并了一些小晶粒,即发生了奥氏熟化过程,并有外形较不规则的晶粒出现,这可能是因为  $Q$  值还不够大,两个同一晶向的晶粒相遇所致,用统计法计算出每一生长期的平均晶粒尺寸和生长时间作成对数曲线(如图 6)。曲线斜率为 0.42,即晶粒生长时间指数  $n = 0.42$ ,小于传统理论分析的 0.5,但与实验数据较为接近<sup>[18]</sup>。

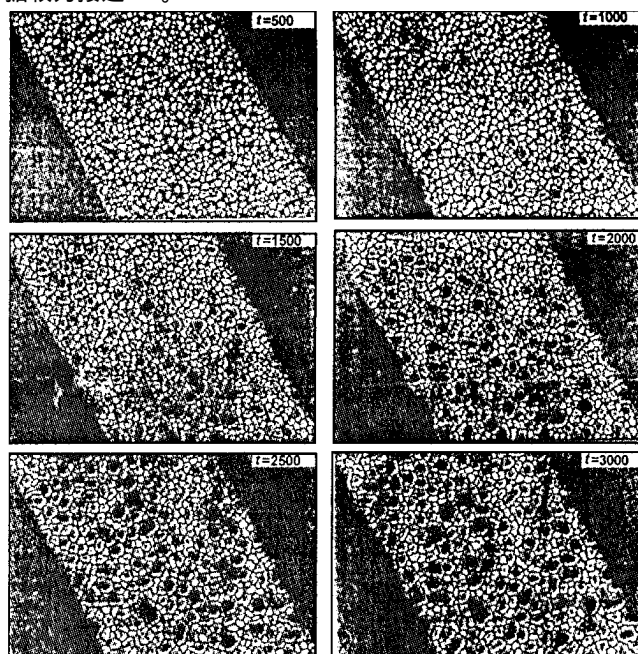


图 5 单相系统晶粒生长计算机模拟结果

图中:  $Q = 50$ ,  $200 \times 200$  格点,  $t$  以  $N^2$  个 Monte-Carlo 步(MCS)为单位

Fig 5 Computer simulating results of grain growth during the sintering of BaTiO<sub>3</sub>-based ceramics in a one-phase

前文指出,模拟的 Monte-Carlo 时间单位和真实时间之间以一个频率因子相联系。根据 Monte-Carlo 模拟过程,格点的每一次跳跃尝试,与真实烧结扩散过程中原子的一次跳跃尝试具有相近的意义。决定其跳跃成功与否的因素也相似。Monte-Carlo 模拟中,一个时间单位内,每个格点平均进行一次跳跃尝试,在真实扩散中,单位时间内所做的跳跃尝试次数可以理解为扩散系数的指数前项  $D_0$ ,本工作的第一部分<sup>[19]</sup>已获得 BaTiO<sub>3</sub> 烧结体的质点扩散系数为

$$D_v = 10^{-1} \exp(-7.88 \text{ eV} / kT) \text{ (cm}^2/\text{s)}$$

将其指数前项( $10^{-1}$ )作为频率因子进行变换,即由模拟时间获

得 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷烧结的真实时间, Monte-Carlo 时间  $t_M$  对应的真实时间  $t_R$  相应为:

$$t_R = t_M / D_0$$

例如,  $t_M = 500$  模拟时间对应  $t_R = 5000 / 0.1s = 1.39h$ , 3000 模拟时间则对应 8.33h。考察 1.39h 的模拟显微结构图, 发现还没有形成大量完整的晶界。而在 BaTiO<sub>3</sub> 的真实烧结中, 此时应已形成良好的晶粒外形, 这可能是因为在模拟过程中忽略了掺杂等其它影响烧结的因素。

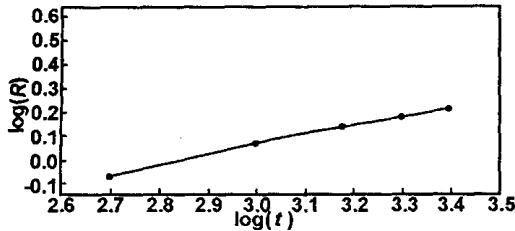


图 6 单相系统晶粒尺寸与烧结时间关系图

Fig 6 Relationships between grain size and sintering time in a one phase

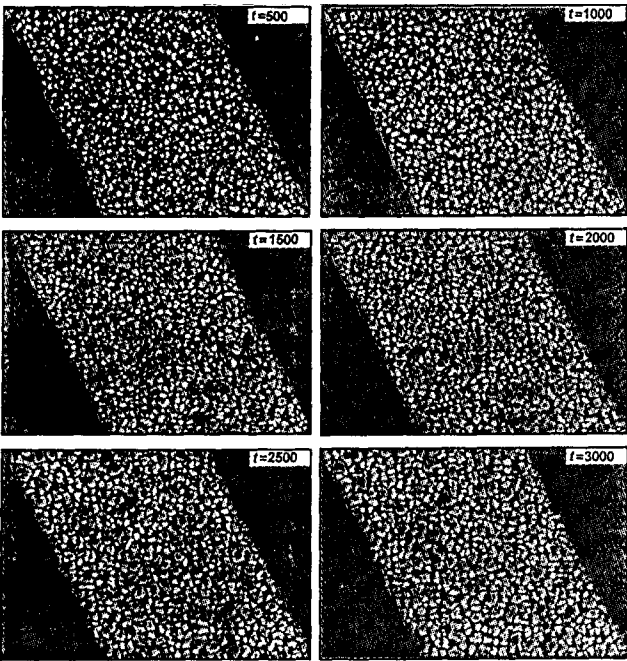


图 7 二相系统晶粒生长计算机模拟结果

图中:  $g_b = 0.87$ , 液相 10%,  $\gamma = 1.2$ ,  $K_b T = 0.7$ ,  $Q = 50$ , 200  $\times$  200 格点,  $t$  以  $N_2$  个 Monte-Carlo 步 (MCS) 为单位

Fig 7 Computer simulating results of grain growth during the sintering of BaTiO<sub>3</sub>-based ceramics in a two-phase

图 7 是 BaTiO<sub>3</sub> 系 PTCR 半导体烧结过程中二相系统的计算机模拟结果。对于液相不湿润固相的情况, 即晶界能  $g_b$  和相间作用能  $\gamma$  的比值小于 1, 根据前述数量级的要求, 取  $\gamma = 1.2$ , 晶界能  $g_b$  仍取 0.87, 液相比例 10%,  $K_b T$  取 0.7, 与单相系统比较, 温度较高, 这是模拟溶入-析出过程所必须的, 在 200  $\times$  200 规模的格点上进行 Monte-Carlo 模拟。从显微结构图上可以看出, 液相基本上都存在于三晶粒交界处, 与前述理论吻合。液相的存在阻碍了晶界的运动, 晶粒生长速度受到限制, 同一生长时间的尺寸比单相系统小得多。当晶界能  $g_b$  和相间作用能  $\gamma$  的比大于 2 时, 液相充分湿润固相, 同理取  $g_b = 2.1$ ,  $\gamma = 0.87$ ,  $K_b T = 0.7$ ,  $Q$

$= 50$ , 液相比例也取 10%, 在 200  $\times$  200 格点规模上进行模拟 (结果如图 8)。

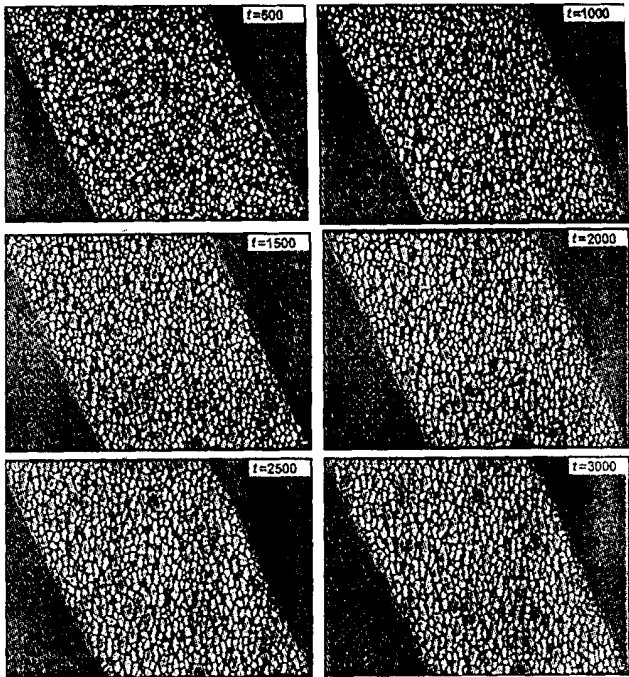


图 8 二相系统晶粒生长计算机模拟结果

图中:  $g_b = 2.1$ , 液相 10%,  $\gamma = 0.87$ ,  $K_b T = 0.7$ ,  $Q = 50$ , 200  $\times$  200 格点,  $t$  以  $N^2$  个 Monte-Carlo 步 (MCS) 为单位

Fig 8 Computer simulating results of grain growth during the sintering of BaTiO<sub>3</sub>-based ceramics in a two-phase

从图中可以看到, 与上例明显不同, 液相均匀分布于晶界, 有些晶粒被液相完全包裹, 晶粒尺寸普遍有所减小, 除了少数异常长大的晶粒外, 大多数晶粒显得细小均匀, 对 BaTiO<sub>3</sub> 系陶瓷来说, 通常液相添加量仅为 1%, 这是一种非完全湿润与包裹情形。液相烧结的溶入-析出机制在烧结中起何作用, 作用有多大, 尚需要更多的实验研究基础来确定。在本文的计算机模拟中, 液相量达到 10% 以上, 才起到了完全湿润和包裹的作用, 因为模型将晶粒的结构离散在一些平面格点, 要充分湿润和包裹一个晶粒, 需要大量的格点才行, 即模型无法精确地描述一层很薄的液膜。

从计算机模拟结果还可以看出, 在含有液相的二相系统, 钛酸钡半导体样品在 1240  $^{\circ}C$  附近体积收缩率基本上达到了最大值, 以后的保温阶段是在液相控制下的晶粒生长和致密化过程, 这和大多数实验结果是一致的。

## 4 结 论

(1) 本文用 Monte-Carlo 模拟法分别对 BaTiO<sub>3</sub> 系 PTCR 半导体陶瓷烧结中、后期和奥氏体化过程的晶粒生长进行了计算机模拟, 模拟结果能很好地反映实验事实。

(2) 模拟结果显示, 液相的存在会阻碍晶界的运动, 晶粒生长速度受到抑制, 同一生长时间, 晶粒的尺寸比单相系统要小。

(3) 本文单相系统模拟的晶粒生长时间指数 (0.42) 与实验值能很好吻合, 说明稳重的理论处理是合适的。

(4) 在含有液相的二相系统,钛酸钡半导瓷样品在1240 附近体积收缩率基本上达到了最大值,以后的保温阶段是在液相控制下的晶粒生长和致密化过程,这和大多数实验结果是一致的。

#### 参考文献:

- [1] Budworth D W. [J]. Trans Brit Ceram Soc, 1970, 69(1):29-31.
- [2] Coble R L. [J]. J Appl Phys, 1961, 32:789-791.
- [3] Kuczynski G C. [J]. Mater Sci Res, 1975, 10(2):325-327.
- [4] Kingery W D. Sintering in the Presence of a Liquid Phase in Ceramic Fabrication Process [M]. New York: Wiley, 1958, 131-143.
- [5] Chen L Q, Fan D. [J]. J Am Ceram Soc, 1996, 79(5):1163-1168.
- [6] Chen L Q. [J]. Scripta Metall, 1995, 32(1):115-120.
- [7] Fan D, Chen L Q. [J]. J Am Ceram Soc, 1997, 80(7):1773-1780.
- [8] Chen L Q, Yang W. [J]. Phys Rev B, 1994, 50(21):15752-15756.
- [9] Tikare V, Cawley J D. [J]. Acta Metall, 1998, 46(4):1333-1342.
- [10] Tikare V, Holm E A. [J]. J Am Ceram Soc, 1998, 81(3):480-484.
- [11] Tikare V, Cawley J D. [J]. J Am Ceram Soc, 1998, 81(3):485-

491.

- [12] Doherty R D, Srolovitz D J, Rollett A D, et al. [J]. Scripta Metall, 1987, 2(3):675-679.
- [13] Anderson M P, Srolovitz D J, Grest G S, et al. [J]. Acta Metall, 1984, 32(5):783-791.
- [14] Anderson M P, Srolovitz D J, Grest G S, et al. [J]. Acta Metall, 1984, 32(5):793-802.
- [15] Anderson M P, Srolovitz D J, Grest G S, et al. [J]. Acta Metall, 1984, 32(9):1429-1438.
- [16] Hassold G N, Chen I W, Srolovitz D J. [J]. J Am Ceram Soc, 1990, 73(10):2857-2864.
- [17] Hassold G N, Chen I W, Srolovitz D J. [J]. J Am Ceram Soc, 1990, 73(10):2865-2872.
- [18] [美]金格瑞 W D, 清华大学无机非金属材料教研组. 陶瓷导论 [M]. 北京:中国建材工业出版社, 1982.
- [19] 张道礼, 翁广安, 龚树萍, 等. [J]. 功能材料, 2001, 31(6):635-637.

#### 作者简介:

张道礼 (1963 - ), 男, 江西九江人, 副教授, 博士, 师承周东祥教授, 现在华中科技大学电子科学与技术系从事信息功能材料的研究。

## Computer simulation of sintering process of BaTiO<sub>3</sub>-based PTCR ceramics . Grain growth of intermediate and final stages of sintering and ostwald ripening process

ZHANG Dao-li<sup>1</sup>, WENG Guang-an<sup>2</sup>, GONG Shu-ping<sup>1</sup>, ZHOU Dong-xiang<sup>1</sup>

(1. Dept. of Electron Sci. & Tech.; 2. Faculty of Computer Science & Technology  
Huazhong University of Science & Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** A modified Q-states pots of Monte-Carlo computer simulation procedure was employed to simulate the grain growth of intermediate and final stages of sintering and ostwald ripening process of BaTiO<sub>3</sub>-based PTCR semiconductive ceramics, and the effects of liquid phases on the grain growth of BaTiO<sub>3</sub>-based PTCR ceramics. The simulation results indicated that volume shrinkage almost ceased at the temperature of 1240 or so in two-phase system, and the soaking stage involved grain growth controlled by liquid phases and densification of specimen, which agreed with the experimental results.

**Key words:** BaTiO<sub>3</sub>-based PTCR ceramics; computer simulation; intermediate and final stages of sintering; ostwald ripening; grain growth

(上接第 637 页)

- [9] 周东祥, 龚树萍. PTC 材料及应用 [M]. 武汉: 华中理工大学出版社, 1989.
- [10] 天津大学物理化学教研室. 物理化学 (第三版) 下册 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1993.

#### 作者简介:

张道礼 (1963 - ), 男, 江西九江人, 副教授, 博士, 师承周东祥教授, 现在华中科技大学电子科学与技术系从事信息功能材料的研究。

## Computer simulation of sintering process of BaTiO<sub>3</sub>-based PTCR ceramics . The kinetics and simulation of initial stage of sintering

ZHANG Dao-li<sup>1</sup>, WENG Guang-an<sup>2</sup>, GONG Shu-ping<sup>1</sup>, ZHOU Dong-xiang<sup>1</sup>

(1. Dept. of Electron Sci. & Tech.; 2. Faculty of Computer Science & Technology  
Huazhong University of Science & Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** Research on the sintering mechanism of BaTiO<sub>3</sub>-based PTCR semiconductive ceramics was carried out, The kinetic equation was proposed at the initial stage of sintering and the sintering process was simulated by computer, The object illustrations about the relationships were reached between the grain growth of the initial stage of sintering on BaTiO<sub>3</sub>-based PTCR ceramics and sintering temperatures, as well as the particles sizes of raw materials.

**Key words:** BaTiO<sub>3</sub>-based PTCR ceramics; computer simulation; initial stage of sintering; grain growth