

文章编号: 1000-324X(2007)05-0979-06

# 板片状 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 晶粒三维形状的评估方法

乔瑞庆, 肖 丽

(沈阳工业大学 材料科学与工程学院, 沈阳 110023)

**摘 要:** 根据  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的结晶习性设计了它的多面体颗粒几何模型, 并利用随机切割系统对已知高径比的颗粒进行仿真切割, 同时通过切出的颗粒截面计算截面的长宽比算术平均值, 从而建立板片状氧化铝颗粒的高径比和其平均截面长宽比的对应关系. 在实际应用中, 可根据测量得到的板片状氧化铝陶瓷材料切面上晶粒截面的平均长径比来查询晶粒的三维参数高径比.

**关 键 词:** 板片状氧化铝晶粒; 几何模型; 长宽比; 高径比

**中图分类号:** TB302; TP391 **文献标识码:** A

## Evaluation of Three-dimensional Shape of Platelike $\text{Al}_2\text{O}_3$ Grains

QIAO Rui-Qing, XIAO Li

(School of Material Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110023, China)

**Abstract:** The geometric model of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  grain is designed based on its crystal character, through randomly slicing the grain model with a given slenderness ratio with the emulation slicing system, the grain random section parameter-aspect ratio can be gotten. Then, the relationship between three-dimensional shape parameter of crystals and its two-dimensional section shape parameter can be established. In practical application, utilizing the relationship, three-dimensional shape of grains can be queried by measuring grains section parameter.

**Key words:** platelet  $\text{Al}_2\text{O}_3$  grain; geometric model; aspect ratio; slenderness ratio

## 1 引言

氧化铝陶瓷受杂质元素的影响, 广泛地存在着生长的各向异性现象<sup>[1-6]</sup>, 各向异性生长的晶粒在切片上多呈长条状, 而它们实际的三维空间形状则是两向伸长的板片状<sup>[1-4]</sup>. 因此, 正确表征晶粒的形状就成了研究原料组成与晶粒异常生长程度关系的基础性工作, 正确表征晶粒形状另一层意义在于晶粒的形状对陶瓷的性能有着显著的影响, 异常长大的晶粒对陶瓷的性能有降低的作用<sup>[7]</sup>, 而异常生长成片状的晶粒可以有效改善材料的韧性, 也就是所谓的自增韧现象<sup>[5]</sup>, 因此, 正确评价晶粒的形状也是探讨形状与性能关系的基础性工作. 但是, 由于缺乏现实的易于操作的直接获取晶粒三维形状的有效方法, 人们普遍采用从切片上测量得到

的晶粒截面的长宽比 (aspect ratio) 参数来表征晶粒的形状<sup>[2,3,5]</sup>. 那么, 晶粒截面的长宽比参数表征晶粒的三维形状的有效性、与晶粒三维形状参数的差别以及与晶粒三维形状之间的关系等, 正是本文要探讨和回答的. 我们试图使用计算机仿真切割的方法来建立两者之间的关系. 具体思路为: 首先根据氧化铝晶体的结晶习性, 设计晶体颗粒的几何模型, 并用具体参数表征其三维形状; 然后对已知颗粒模型进行仿真切割, 得到模型颗粒的随机截面, 并计算出颗粒截面的形状参数; 从而可建立三维形状参数与其截面形状参数的对应关系. 在实际应用中, 可以通过测量晶粒的截面形状参数, 来查询所建立的截面参数与三维空间形状参数的对应关系图表, 以得到晶粒三维形状特征参数.

收稿日期: 2006-10-13, 收到修改稿日期: 2007-01-12

作者简介: 乔瑞庆 (1965-), 男, 博士, 副教授. E-mail: qiaorqln@163.com

## 2 氧化铝的形状及多面体模型

Saylor 等<sup>[8]</sup>在探讨  $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{TiO}_2$  以及 Al 的晶粒形状特征时发现, 在多晶材料中, 单个晶粒的形状几乎不受其相邻晶粒的影响, 总能长成其习惯形状, 而晶粒的界面也总是那些习见的晶面. 并且认为, 具有较低的界面能是这些晶面常作为晶粒界面的主要原因.

Powell-Dogan 等<sup>[9]</sup>在研究 96% $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷时发现, 晶粒多呈扁平状 (tabular), 晶界平直, 其截面上较长的晶界往往垂直于晶向  $\langle 0001 \rangle$ , 因此, 此界面应为  $\{0001\}$  晶面. 在添加  $\text{TiO}_2$ -CaO,  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  的氧化铝陶瓷中也发现有类似的情况<sup>[1,3]</sup>, 晶粒呈片状 (platelet), 沿  $\langle 0001 \rangle$  方向较薄, 垂直此方向较厚, 因此垂直  $\langle 0001 \rangle$  较大的界面为  $\{0001\}$  晶面. 在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量高达 99.8% 的陶瓷材料中, 尽管因杂质含量较少, 晶粒呈等轴形状, 但  $\{0001\}$  晶面也是出现频数最多的晶粒界面之一<sup>[10]</sup>, 因此,  $\{0001\}$  晶面应是氧化铝陶瓷中晶粒的主要晶粒界面, 造成此现象的原因是此晶面具有较低的表面能. 图 1 是  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量为 96% 的陶瓷中各晶面的界面能图, 此图被称为 Wulff 图. 从图中可以看出,  $\{0001\}$  晶面具有最小的晶界能, 因此, 它也就成为了最易作为晶界的晶面, 在实际的测量中, 它占晶界频数的 43.58%. 其他晶面中,  $\{\bar{1}012\}$  是另一个晶界能较小的晶面, 其占晶界的频率为 35.9%, 作为晶界的其他晶面还包括  $\{\bar{1}011\}$  (12.8%),  $\{11\bar{2}0\}$  (5.1%),  $\{11\bar{2}3\}$  (2.6%). 而在晶粒形状为三向等长的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷晶粒界面标定中, 主要晶面也分别为  $\{0001\}$ ,  $\{\bar{1}012\}$  和  $\{11\bar{2}0\}$ . 因此, 可根据  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的这种结晶习性, 将  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的形状近似的设计成由晶面  $\{0001\}$  和  $\{\bar{1}012\}$  围成的多面体 (图 2). 可以预见, 此形状应比其他  $\text{Al}_2\text{O}_3$  模型 (例如十四面体模型) 更接近  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶粒的实际形状.

氧化铝陶瓷晶粒的形状分为等轴状和非等轴状, 造成形状不同的主要原因是原料的纯度和杂质元素的种类, 另外, 还与烧结温度及保温时间密切相关. 研究认为<sup>[3,4]</sup>, 较纯的氧化铝烧结后, 晶粒普遍为等轴状晶粒, 而 CaO、 $\text{TiO}_2$  等有助于非等轴状的板片状晶粒的形成. 当钙的含量较低时, 晶粒为等轴状, 当晶粒表面 Ca 的浓度高于  $3\sim 4 \text{ Ca atom/nm}^2$  这一临界值时, 晶粒将变成板片状. 其原因在于钙的择优偏析作用所造成的, 在液相烧结时, 钙容易扩散至氧化铝晶粒的  $\{0001\}$  基面上, 随

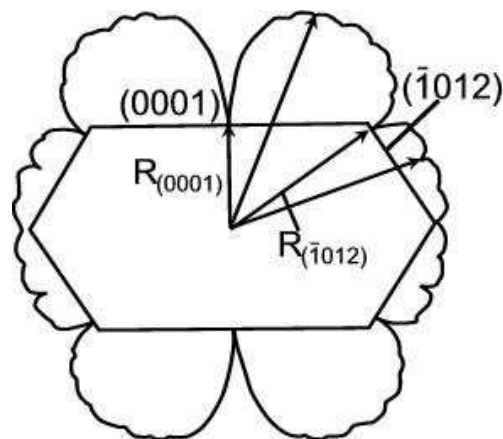


图 1  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶面界面能的二维界面能图<sup>[9]</sup>

Fig. 1 Two-dimensional plot of surface free energy of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[9]</sup>

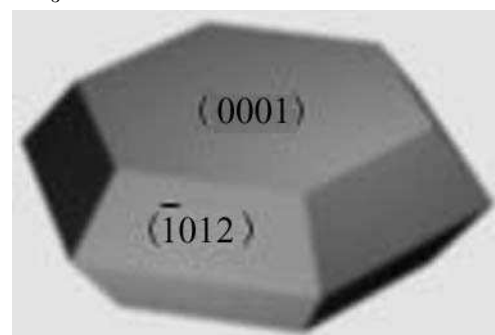


图 2 氧化铝晶粒的多面体模型

Fig. 2 Polyhedral model of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  grain

着基面上钙含量的增加, 在其表面形成的  $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  会阻碍晶粒在此方向的进一步生长, 与“柱面”方向相比较, 在此方向上尺寸较小, 因此形成平行于此方向的板片状晶粒<sup>[4]</sup>. 与钙一样, 钛也有利于板片状晶粒的形成, 但其作用机理与钙有所不同. 钛优先在“柱面”上析出, 当钛在“柱面”上达到一定的浓度时, 可引起铝空位浓度的增加, 空位缺陷的存在则可促进晶体在这些晶面的生长<sup>[3]</sup>, 从而增加了“柱面”的生长速度, 而基面生长相对较慢, 长成平行于  $\{0001\}$  晶面的板状晶<sup>[3]</sup>. 如果  $\text{TiO}_2$  和  $\text{SiO}_2$  同时加入, 会进一步增大晶粒的长宽比, 其原因是, 在烧结过程中, 尽管  $\text{SiO}_2$  在各晶面上的分布没有差异性, 其本身并不能带来各晶面生长速度的差异, 但如果  $\text{TiO}_2$  存在, 由于  $\text{TiO}_2$  在不同的晶面上发生偏析作用, 他们两者共同存在, 会降低液相粘度, 增加了两邻晶粒间物质扩散速度, 从而进一步增加了晶粒沿基面与柱面生长的差异, 使晶粒形状更加扁平化. 其他组分的存在如  $\text{Na}_2\text{O} + \text{SiO}_2$ 、 $\text{SrO}_2 + \text{SiO}_2$ 、 $\text{BaO} + \text{SiO}_2$  等也有助于板片状晶粒的形成<sup>[10]</sup>, 并且随着含量及种类的变化, 其扁平化程度也有较大的变化. 由于晶粒

的扁平化程度可在晶粒截面长宽比上得到一定的体现, 因此, 均以晶粒截面长宽比作为晶粒扁平程度的衡量标准. 用于区分等轴状和非等轴状晶粒的长宽比参数较接近, 有的是以 2 为界限<sup>[3]</sup>, 有的以 2.1 为界限<sup>[5]</sup>, 当长宽比  $<2$  (或 2.1) 认为等轴状晶粒,  $>2$  (或 2.1) 则认为片状或蝶状 (disk-shipped) 晶粒. 对于非等轴的板片状颗粒, 长宽比越大, 则异向生长越明显, 扁平化程度越高. 因此, 可借助于晶粒截面的长宽比参数来估算板片状  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒的扁平化程度. 本文所采用的描述扁平化程度的三维参数为晶粒的“高径比”. 至于两者之间的对应关系, 可以通过对不同高径比颗粒的仿真切割来实现. 在建立两者的关系之前, 先定义截面形状系数 - 长宽比 (aspect ratio) 和三维形状系数 - 高径比 (slenderness ratio), 长宽比是指晶粒截面图形边界上最长两点的连线长度除于垂直最长连线方向上图形边界最长两点的连线长度 (图 3); 高径比是指板片状颗粒 (0001) 和 (000 $\bar{1}$ ) 两晶面之间的距离除于垂直  $<0001>$  晶向颗粒中部最大截面六边形两相对边之间的距离 (图 4).

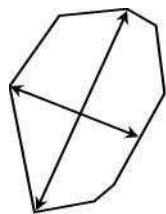


图 3 晶粒截面的长宽比  
Fig. 3 Aspect ratio of grain section

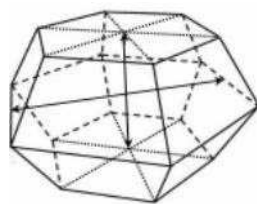


图 4 颗粒的高径比  
Fig. 4 Slenderness ratio of particle

### 3 随机切割模型的建立

#### 3.1 随机切割原理

除特殊的制备工艺外, 在材料的制备过程中, 对每一个晶粒来说, 其在材料中的位置和取向都具有随机性的特点, 而用于观测材料显微图像的切片, 是沿样品的某一方向截取的. 因此, 对于样品中任何晶粒来说, 能否被切到, 以及被切到的位置和取向是完全随机的. 因而, 在制备切片时, 不需要特别指明所切的位置和方向, 因为任何位置和方向的切片中, 晶粒截面的图像特征都是相同的. 换句话说, 切片中所有晶粒的截面都是其随机截面.

如果我们能够根据晶体的结晶习性建立其几何模型, 并对晶粒几何模型进行仿真切割, 并做到每一次切割均为随机切割, 从而可得到晶粒模型的随机截面图像. 通过选取晶粒模型的特征参数及截面

图像特征的统计参数, 则可以建立两者之间关系. 本文就是通过对不同高径比  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶粒模型的随机切割建立其高径比与其截面长宽比的关系.

#### 3.2 晶粒数学模型

图 2 是根据  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的结晶习性所设计的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  几何模型, 模型中有三个基本的几何要素, 分别是晶面、晶棱和晶角. 为了实现对模型中几何要素在空间位置的描述, 首先将其置于一个直角坐标系中, 坐标的原点位于模型的几何中心,  $Z$  轴和晶轴  $c$  的方向一致,  $Y$  轴和晶轴  $b$  的方向一致,  $X$  轴和晶轴  $a$  呈  $30^\circ$  角 (为程序设计和计算方便), 而与  $Y$  轴垂直 (图 5). 这样, 几何模型中的晶面通过其在直角坐标系中的平面方程表示. 晶角一般为三个以上晶面的交点, 因此, 晶角的坐标可以由其中的三个晶面方程联立求解得到. 晶棱是晶粒模型中两个晶面交线, 其端点是两个晶角, 因此晶棱可由两个晶面方程及其两端的两个晶角的坐标表示. 模型中的两个基本参数是模型的尺寸和模型的形状, 模型的尺寸用模型的体积表示, 可通过体积的变化来表示不同大小的晶粒. 模型的形状参数由模型的高径比表示, 通过高径比的变化可表示不同形状的晶粒. 晶粒中所有其他几何要素都可由体积和高径比来表示.

#### 3.3 随机切面及方程

要想得到晶粒模型的随机截面, 必须实现对晶粒模型的随机切割. 从晶粒数学模型的建立可以知道, 尽管晶粒模型的形状和大小可以通过体积和形状系数两个参数来调节, 但所建立的晶粒模型已具有固定的方位. 为获得此晶粒模型的随机截面, 需要在同一坐标系中建立一个在三维空间完全随机的切面, 以实现对晶粒模型的随机切割. 本系统是通过三个随机变量  $\theta$ 、 $\psi$ 、 $\gamma$  来建立随机切面的 (见图 5). 其中,  $\theta$  和  $\psi$  用以确定随机切面方向,  $\gamma$  用以确定随机切面距原点的距离. 具体地,  $\psi$  为随机切面法线  $op$  在  $xoy$  面上投影与  $x$  轴正向的夹角, 而与  $y$  轴的夹角则为  $\psi - \pi/2$ , 其取值范围为  $0 < \psi < 2\pi$ ;  $\theta$  是随机切面法线  $op$  与  $z$  轴正向的夹角, 取值范围为:  $0 < \theta < \pi$ ;  $\gamma$  为原点距随机切面的距离, 其取值范围可根据颗粒模型的大小、形状等以及具体的应用情况来设定, 通常取  $0 \sim R$  范围内的数值 ( $R$  应大于多面体外接球体的半径). 若建立此空间坐标系统的随机切面, 只要  $\theta$ 、 $\psi$ 、 $\gamma$  在其取值范围内取随机数即可, 这样便得到一个随机切面. 随机切面方程可表示为:

$$\sin(\theta)\cos(\psi)X + \sin(\theta)\sin(\psi)Y + \cos(\theta)Z = \gamma$$

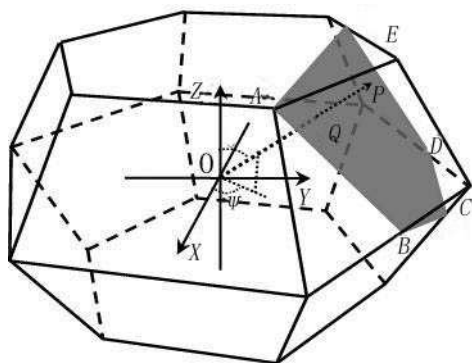


图 5 多面体颗粒的随机切割

Fig. 5 Random slicing of polyhedron

将式中的系数进行下列代换:

$$u = \sin(\theta)\cos(\psi)$$

$$v = \sin(\theta)\sin(\psi)$$

$$w = \cos(\theta)$$

$$\gamma = D$$

得:  $uX + vY + wZ = D$

### 3.4 晶粒模型的随机切割

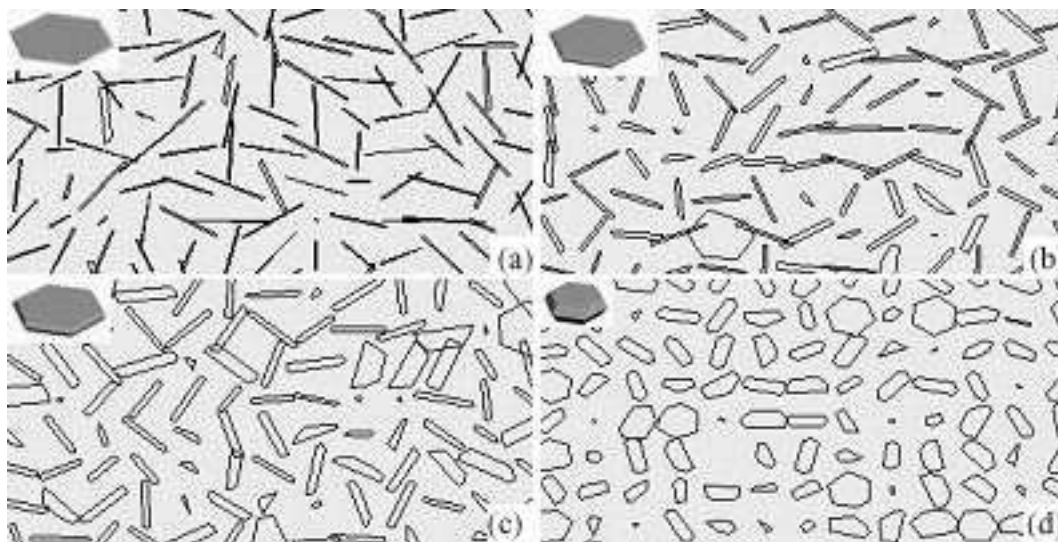
晶粒模型的随机切割实际上是求取晶粒模型在随机切面上的投影. 本软件实际是通过求解随机切面与晶粒模型中晶棱的交点坐标, 再顺次连接各交点来得到晶粒模型随机截面图形的. 具体方法是将随机切面方程与晶棱方程组成方程组, 如果随机切面与晶棱有解, 则说明此晶棱与随机切面有交点, 并可得到交点的坐标. 如果随机切面与晶棱不相切, 方程组则无解, 表明此晶棱与随机切面无交点. 将交点坐标顺次连接, 可得到此晶粒的随机截面图像, 例如图 5 中的多边形 ABCDE 则为此晶粒

的一个随机截面. 然后, 根据随机截面的各角的坐标, 按照长宽比的定义, 可进一步求出此随机截面的长宽比. 根据此数学模型, 我们设计了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶粒模型的随机切割程序, 实现了对  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶粒模型的随机切割, 从而搭建了一个建立板片状  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶粒三维形状参数高径比与其二维截面参数形状参数长宽比关系的平台.

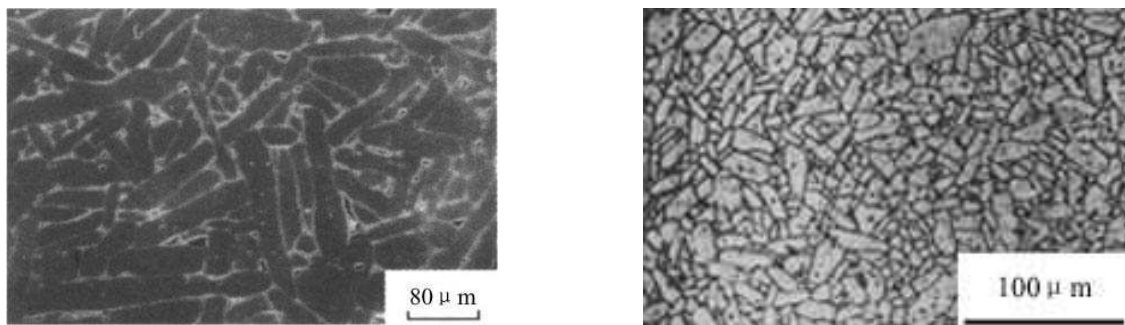
## 4 长宽比与高径比的对应关系

通过调整晶粒的形状系数, 可对不同高径比的晶粒进行随机切割, 通过一定数量晶粒的随机切割, 以得到各选取形状晶粒所对应的统计意义上的稳定的长宽比.

图 6(a)~(d) 分别是高径比为 0.02(1/50)、0.06(3/50)、0.1(1/10)、0.3(3/10)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶粒几何模型及其随机截面. 高径比为 0.02 的薄片状颗粒, 其截面图形多数表现为长宽比很大的长条状, 随着颗粒高径比的增大, 截面长宽比则逐渐减小, 也有少数颗粒呈两向等长的截面. 高径比为 0.3 的板状颗粒, 多数截面仍呈长宽比较小的条状, 但两向等长的截面开始增多. 因此可以得出两点, 一是呈板片状的晶粒, 其二维截面形状多为长条状, 这与其他资料<sup>[1-4]</sup>中所认为的三维形状为片状的颗粒其二维形状为条状的结论相一致; 二是颗粒截面的长宽比在一定程度上可以反映板片状颗粒片状化程度, 可以以此参数来估算其三维形状参数. 图 7 是从相关资料中<sup>[1,12]</sup>选取的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷材料的显微图像,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒截面呈不同程度的长宽比, 并且

图 6 不同高径比的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒模型及其对应的随机截面Fig. 6  $\text{Al}_2\text{O}_3$  grain models in different slenderness ratio and their random sections

Slenderness ratio: (a) 0.02; (b) 0.06; (c) 0.1; (d) 0.3

图 7 长宽比不同的氧化铝陶瓷试样的显微图像<sup>[1,12]</sup>Fig. 7 Optical micrographs of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  specimens in different aspect ratios<sup>[1,12]</sup>

与仿真切割图像有相似的特征,一方面说明本文所设计的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒模型一定程度上符合其实际形状,同时可以推断,晶粒的三维形状为高径比不同的板片状。

对高径比从 0.02~0.5 之间共 11 种不同形状  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒进行了仿真切割,每种颗粒分 10 组,每组切割数量为 10000 个,切割的同时,计算每个晶粒截面长宽比及本组颗粒截面长宽比的算术平均值(组平均值)。从切割结果来看,每种形状颗粒组平均值之间略有差别,但已趋向稳定。每种形状颗粒长宽比最小算术平均值和最大算术平均值的分布范围见表 1 的第 3 列;将 10 组的组算术平均值再进行算术平均计算得到数值称为总平均值,此值作为此种颗粒截面的理论长宽比,见表 1 中的第 2 列。相对最大偏差是指总平均值与各组数据中最大偏差值除于总平均值的百分比,它显示

了切割 10000 次数值的稳定性。当切割 10000 次,最大相对误差为 2.21%,已基本趋于稳定。另外,颗粒越薄,高径比越小,相对误差越大。高径比为 0.5 的颗粒切割 10000 次,其相对误差为 0.65%。

以颗粒截面的平均长宽比作横坐标,以三维参数高径比为纵坐标作图,从而得到两者之间的关系曲线(图 8)。此曲线表明了板片状  $\text{Al}_2\text{O}_3$  二维形状与其三维形状的对对应关系。在实际应用时,可以首先测量试样切片上晶粒截面长宽比的算术平均值,然后通过图 8 查询此长宽比所对应晶粒的三维形状参数高径比。从而实现了由二维形状到三维形状的转化。此方法除可用于片状  $\text{Al}_2\text{O}_3$  之外,原则上也可用于其他三方或六方晶系板片状材料高径比的评估。

表 1 片状  $\text{Al}_2\text{O}_3$  长宽比与高径比的关系  
Table 1 Relationship between aspect ratio and slenderness ratio of platelike  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Slenderness ratio	Aspect ratio	Aspect ratio from min to max	Relative max error/%
0.02	16.77	16.40~16.94	2.21
0.04	9.57	9.48~9.68	1.15
0.06	6.90	6.78~7.01	1.74
0.08	5.53	5.47~5.62	1.63
0.10	4.64	4.59~4.70	1.29
0.15	3.44	3.41~3.46	0.87
0.20	2.79	2.77~2.81	0.72
0.25	2.39	2.38~2.40	0.42
0.30	2.12	2.11~2.13	0.47
0.40	1.77	1.76~1.78	0.56
0.50	1.55	1.55~1.56	0.65

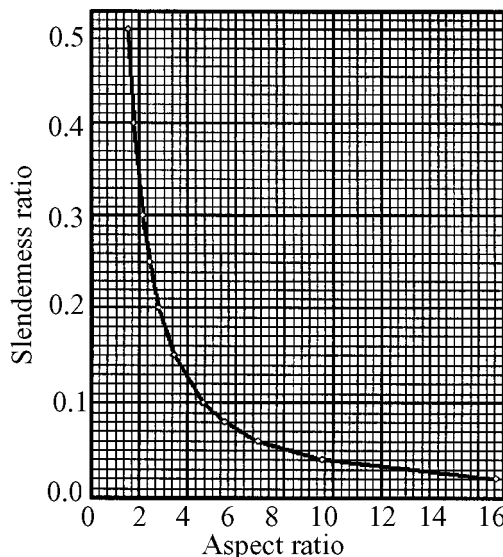


图 8 板片状氧化铝晶粒截面长宽比及对应三维尺寸高径比

Fig. 8 Corresponding slenderness ratios of average aspect ratios of platelike  $\text{Al}_2\text{O}_3$  grain

## 5 结论

根据  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶粒的结晶习性设计了其几何模型. 利用仿真切割系统对不同高径比板片状氧化铝晶粒模型进行模拟切割, 并建立了二者之间的对应关系. 在实际应用中可根据测得的板片状晶粒截面长宽比的算术平均值, 利用长宽比和高径比的关系来查询晶粒的片状化程度.

## 参考文献

- [1] Hong S H, Kim D Y. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2001, **84** (7): 1597–1600.
- [2] Kim Y M, Hong S H, Kim D Y. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, **83** (11): 2809–2812.
- [3] Kebbede A, Parai J, Carim A H. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, **83** (11): 2845–2851.
- [4] Altay A, Gulgun M A. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2003, **86** (4): 623–629.
- [5] Goswami A P, Roy S, Mitra M K, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 2001, **84** (7): 1620–1626.
- [6] Kim B K, Hong S H, Lee S H, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 2003, **86** (4): 634–639.
- [7] Bae I J, Baik S. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, **80** (5): 1149–1156.
- [8] Saylor D M, Dasher B E, Pang Y, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 2004, **87** (4): 724–726.
- [9] Powell-Dogan C A, Heuer A H. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990, **72** (12): 3670–3676.
- [10] Hansen S C, Phillips D S. *Phil. Mag.*, 1983, **47** (2): 209–234.
- [11] Song H, Coble L R. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990, **73** (7): 2077–2085.
- [12] 吴义权, 张玉峰, 黄校先, 等 (WU Yi-Quan, *et al.*). 硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramic Society), 2002, **28** (6): 585–588.