

ZrB₂-SiC-ZrC 复相超高温陶瓷相组成的定量分析

郑 强^{1,2}, 王贤浩¹, 邢娟娟¹, 顾 辉¹, 张国军¹

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要: 以 ZrB₂-SiC-ZrC 复相超高温陶瓷为研究对象, 对 X 射线衍射的 K 值法、二次电子像结合背散射电子像、电子背散射衍射结合能谱面扫描三种相组成的定量分析方法进行了比较, 结果显示 K 值法使用简单、方便; SEM 的两种定量方法不仅可以定量分析相组成, 还能反映相分布与相关关系。三种定量方法的结果较一致, 均显示该复相陶瓷实际相组成远远偏离反应烧结设计相组成, 其中, ZrO₂ 杂质相实际含量多于 5vol%, ZrC 相含量远低于理论值 5vol%, K 值法显示其含量甚至低于 1vol%。相组成的定量分析为进一步开展微结构研究及复合材料设计提供了必要的技术基础。

关 键 词: 复相超高温陶瓷; 相组成定量分析; X 射线衍射; 扫描电镜

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Quantitative Analysis for Phase Compositions of ZrB₂-SiC-ZrC Ultra-High Temperature Ceramic Composites

ZHENG Qiang^{1,2}, WANG Xian-Hao¹, XING Juan-Juan¹, GU Hui¹, ZHANG Guo-Jun¹

(1. State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructures, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Three methods were applied and compared to perform quantitative phase analysis of ZrB₂-SiC-ZrC ultra-high temperature ceramic composites: the K value method by powder X-ray diffraction, two SEM methods to combine secondary electron and backscattered electron images, and electron backscatter diffraction and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) mapping. K value method could be applied conveniently and simply, while the two SEM methods could not only be performed quantitative phase analysis but also reveal phase distribution and relationships. Results from the three methods all show significant deviation of phase compositions from the composite designing of reactive sintering, while they are largely consistent with each other. The content of impurity ZrO₂ phase is detected more than 5vol%, and in contrast, the content of secondary ZrC phase is found substantially below the theoretical 5vol% level and even below 1vol% as calculated by the more sensitive K value method. These quantitative phase analysis could provide technical supports to study the true composite microstructure and phase designing.

Key words: ultra-high temperature ceramic composites; quantitative phase analysis; XRD; SEM

作为表征与分析的常用方法, X 射线衍射(XRD) 生物等研究领域^[1]。XRD 主要被用来分析晶体结构与扫描电子显微镜(SEM)广泛应用于材料、地质、和定性分析物相组成; SEM 往往配备多种分析附件

收稿日期: 2012-05-21; 收到修改稿日期: 2012-07-17

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(50632070, 51172255)

National Natural Science Foundation of China(50632070, 51172255)

作者简介: 郑 强(1985-), 男, 博士. E-mail: njuzheng@mail.sic.ac.cn

通讯作者: 王贤浩, 博士, 助理研究员. E-mail: wangxh@mail.sic.ac.cn

(二次电子(SE)探头、背散射电子(BSE)探头、电子背散射衍射(EBSD)探头、能谱(EDS)分析仪等),能够直观地表征和分析试样的形貌、相分布、元素分布等特征。两者结合使用能够很好地定性分析材料的相组成和微结构特征。同时,XRD和SEM还能够对材料的相组成进行定量分析,为更好地设计和研究材料提供帮助,但在实际应用中,定量分析的作用常被忽略。

XRD物相定量分析的理论早在上世纪三十年代就开始逐步建立^[2-3],随后发展了多种具体的定量方法,例如,内标法、外标法、增量法等^[4],但是,这些方法均需要待测样品中每个物相的纯试样或另外的纯标样,导致分析过程的复杂性。因此,必须寻找一种快速、有效的相组成定量分析方法,无标样的K值法能够很好地满足这种需求^[5]。此外,SEM的SE像对表面形貌和导电性敏感,BSE像对元素轻重敏感,EBSD可以分析物相的晶体结构信息,EDS可以分析物相的元素组成^[1,6],这些包含不同信息的图像的相互结合同样可以进行相组成的定量分析。对于不同材料体系,研究者们必须要选择一种方便、有效的定量分析方法,因此,对这些相组成定量分析方法的优缺点进行比较显得十分必要。

$\text{ZrB}_2\text{-SiC-ZrC}$ 陶瓷是一类重要的超高温陶瓷,具有高熔点、高硬度、良好的抗氧化和抗烧蚀性等优异的性能,在航空航天领域有着很好的应用前景^[7-8]。反应烧结是制备这类超高温陶瓷的有效方法,通过改变初始粉体的比例可以有效地控制烧结后样品中各相的比例^[9-10]。然而,对于烧结后样品中各相的实际含量与理论含量是否吻合,目前为止还没有相关的研究发表。因此,对这一类复相超高温陶瓷进行相组成定量分析是一项有价值的研究。本工作选取 $\text{ZrB}_2\text{-SiC-ZrC}$ 陶瓷作为研究对象,对其相组成进行了定量分析,并对XRD-K值法、SE像结合BSE像法、EBSD结合EDS元素面扫描法三种不同的相组成定量方法进行了比较。

1 实验

1.1 实验方法

采用三种方法定量分析了 $\text{ZrB}_2\text{-SiC-ZrC}$ 复相超高温陶瓷的相组成:XRD-K值法、SE像结合BSE像法、EBSD结合EDS元素面扫描法。

基于粉末XRD数据的K值法定量相分析由Chung^[11-13]创立的,它是内标法的发展,K值与加入标样含量无关,无需作定标曲线,且K值容易求得。

其基本原理为: n 种相的混合物中,第 i 相某衍射线的强度与该相重量分数 W_i 的关系为:

$$I_i = \frac{C \times K_i \times W_i}{\rho_i \sum_{i=1}^n W_i \times \mu_{mi}} \quad (1)$$

此公式为Alexander定量分析公式。其中, C 为常数, K_i 为强度因子, μ_{mi} 为第 i 相的质量吸收系数, ρ_i 为第 i 相的密度。由于样品中各相的质量吸收系数均不相同,导致 I_i 与 W_i 之间呈现非线性关系。如果在该混合物中加入标准物质 c ,那么,第 i 相某一衍射线强度 I_i 与标准物质 c 某一衍射线强度 I_c 之间的关系为:

$$\frac{I_i}{I_c} = \frac{C \times K_i \times W_i' / \rho_i \sum_{i=1}^{n+1} W_i' \times \mu_{mi}}{C \times K_c \times W_c' / \rho_c \sum_{i=1}^{n+1} W_i' \times \mu_{mi}} = \frac{K_i \times \rho_c}{K_c \times \rho_i} \times \frac{W_i'}{W_c'} \quad (2)$$

其中, K_c 为标准物质 c 的强度因子, W_i' 和 W_c' 分别为加入标样后第 i 相和标准物质 c 的重量分数, ρ_c 为标准物质的密度。对于第 i 相和标准物质 c 来说, K_i 、 K_c 、 ρ_i 和 ρ_c 均为常量,因此,公式(2)可以简化为:

$$\frac{I_i}{I_c} = K_c' \cdot \frac{W_i'}{W_c'} \quad (3)$$

最终,样品中第 i 物相与第 j 物相的质量分数之比可以表示为:

$$\frac{W_i}{W_j} = \frac{W_i' / (1 - W_c')}{W_j' / (1 - W_c')} = \frac{I_i / K_c^i}{I_j / K_c^j} \quad (4)$$

若选取刚玉($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)作为标准物质,并以第 i 物相、第 j 物相及刚玉的最强衍射峰用于定量分析,那么 K_c^i 、 K_c^j 分别为第 i 物相、第 j 物相的参考强度值(RIR值),每个物相的RIR值均可从PDF-2 DataBase和相关文献中查询,因此,K值法是一种无标样相组成定量方法。

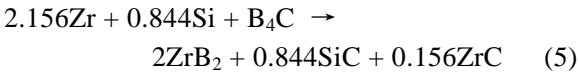
对于所含物相已知的试样,SE像和BSE像可以较好地分析其物相组成与分布^[1,6]。BSE像能够反映试样中各物相组成元素的轻重,对于组成元素原子序数差别较大的物相,BSE像能够很好地显示它们的分布状况,但是,若物相组成元素的原子序数差别很小,BSE像则很难区分这些物相。SE像对试样的表面状态及所含物相的导电能力敏感,其可用于区分表面状态特殊(例如存在应力条纹)或者绝缘体、半导体的物相。因此,SE像与BSE像的有机结合可以很好地对物相已知的试样进行相组成定量分析,只要选取足够大且具有代表性的区域采集相应的SE像和BSE像,得到各物相的面积含量即能够代表它们在试样中的体积含量^[14]。

EBSD技术是近年来发展起来的分析技术^[6,15],

其原理类似于电子衍射,依据被分析区域的 EBSD 花样,可以很容易地确定其物相和晶体结构信息。EBSD 的技术优势在于能够很好地区分化学组成相似的物相,特别是 BSE 像很难区分的同一元素的氧化物、碳化物、硼化物等。但是,在一些特殊情况下,由于样品自身原因,部分区域采集的 EBSD 花样常常会无法判断或错误判断物相。因此,在实际操作过程中,通常将 EBSD 分析获取的结构信息与 EDS 面扫描获取的元素分布信息结合,从而准确地得到被分析区域的物相分布,并计算出各物相的面积含量,即代表它们在试样中的体积含量。该种相组成定量分析方法对所含物相未知的试样尤为适用。

1.2 材料的制备与表征

以 Zr、Si、B₄C 为初始原料,通过下列反应在 1800℃、20 MPa 的条件下反应烧结制备了理论体积含量为 74.0% ZrB₂、21.0% SiC、5.0% ZrC 的复相超高温陶瓷:



烧结后样品致密度>99%,详细的制备过程参照文献[9-10]。

烧结后的块体样品研磨成粉体后,在高强度、Cu-K_{α1} 发射源的 HUBER G670 imaging plate Guinier Camera X 射线衍射仪(Huber Diffractionstechnik GmbH, Germany)上收集衍射数据。表面抛光的块体样品在场发射 ULTRA Plus 型 SEM(Carl Zeiss SMT, Germany)和 SU-70 型 SEM(Hitachi, Japan)进行微结构观察,其中,ULTRA Plus 型 SEM 配备 SE 探头和 BSE 探头;SU-70 型 SEM 配备 EDS 分析仪和 EBSD 探头(EDAX, USA),并在 TEAM PEGASUS 软件系统中对 EBSD、EDS 数据进行一体化采集、处理和分析。

2 结果与讨论

2.1 XRD-K 值法

进行物相定量分析首先需要确定待测试样的基

本相组成。图 1 样品粉末 XRD 图谱显示,除了设计的 ZrB₂、SiC 和 ZrC 三相外,烧结后的样品中还含有 ZrO₂ 相,并且该图谱还显示 ZrC 相的衍射峰峰强极弱,除了最强的(111)峰(2θ=33.2°)外,其它峰在谱图中基本没有出现。由于 SiC 和 ZrO₂ 存在多种晶型,定量分析之前须确定样品中两相所属的晶型,依据衍射峰峰强的分布,最终确定两者分别为立方相(β-SiC)和单斜相(m-ZrO₂)。

ZrB₂、β-SiC、ZrC、m-ZrO₂ 最强衍射峰分别为 (101)、(111)、(111)、($\bar{1}11$),对应的 2θ 分别为 41.6°、35.7°、33.2°、28.2°。从 PDF-2 DataBase 查得四相的 RIR 值分别为 8.10、3.53、9.23、4.81^[16],依据公式(4)计算出各相重量分数的比例关系,并换算成它们在样品中的体积百分含量分别为 74.6%、19.2%、0.6%和 5.6%,定量过程中使用的参数以及定量结果总结于表 1 中。

2.2 SE 像结合 BSE 像方法

由于 ZrO₂ 相为绝缘体,电荷积累效应造成其在 SE 像中呈现白色衬度(如图 2(a)所示)。与其它三相相比, SiC 相组成元素较轻,其在 BSE 像呈现黑色衬度(如图 2(b)所示)。因此,结合 SE 像和 BSE 像可以很好地区分出样品中的 ZrO₂ 相和 SiC 相。由于 ZrB₂ 与 ZrC 均为导体,且两者化学组成接近,导致两者在 SE 像和 BSE 像中均很难被区分,定量分析时只能计算出两者含量之和。

在样品中选取四个足够大的区域,分别采集它

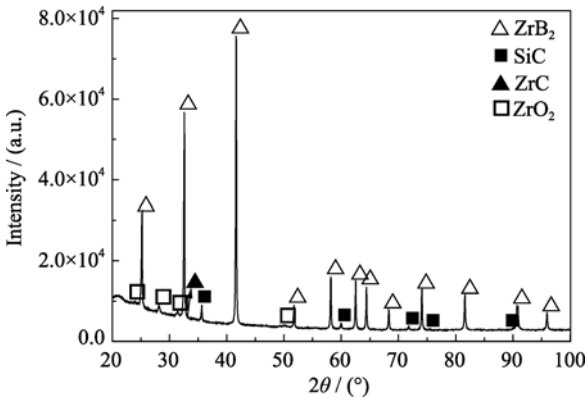


图 1 样品的粉末 XRD 图谱
Fig. 1 Powder XRD pattern of the sample

表 1 K 值法使用的参数^[16]及定量结果
Table 1 Parameters^[16] used during the quantitative analysis by K value method and quantitative result

	Strongest reflection, 2θ/(°)	RIR value	Intensity of strongest reflection/(a.u.)	Calculated content/vol%
ZrB ₂	41.6	8.10	291841	74.6
β-SiC	35.7	3.53	17294	19.2
ZrC	33.2	9.23	2999	0.6
m-ZrO ₂	28.2	4.81	12304	5.6

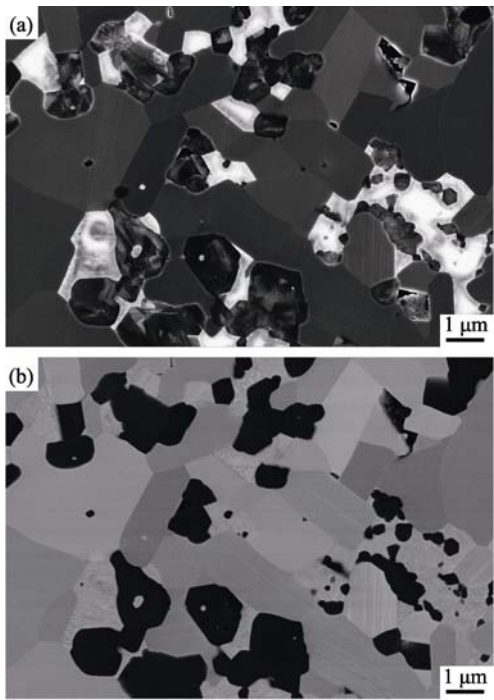


图 2 样品抛光面的 SEM 照片
Fig. 2 (a) SE and (b) BSE images of a polished surface

表 2 SE 像结合 BSE 像的定量结果

	$\text{ZrB}_2\text{+ZrC/vol\%}$	$\beta\text{-SiC/vol\%}$	$\text{m-ZrO}_2\text{/vol\%}$
Area 1	72.9	20.0	7.1
Area 2	77.0	17.7	5.3
Area 3	75.9	18.9	5.2
Area 4	75.8	18.3	5.9
Average	75.4 ± 1.7	18.8 ± 1.0	5.8 ± 0.9

们的 SE 像和 BSE 像, 依据上述方法分辨出各物相并进行定量分析, 每个区域的定量结果及其平均值列于表 2 中。由该方法得出 $\text{ZrB}_2\text{+ZrC}$ 的体积含量为 75.4%, $\beta\text{-SiC}$ 为 18.8%, m-ZrO_2 为 5.8%。

2.3 EBSD 结合 EDS 元素面扫描方法

EDS 分析表明样品主要包含 Zr、Si、B、C、O 五种元素, 图 3(a)~(e)分别为这五种元素的面扫描图, 显示样品可能包含 ZrB_2 、 ZrC 、 ZrO_2 、 SiC 等物相; EBSD 分析能准确地确定物相, 图 3(f)为一个典型的 EBSD 花样, 结合已有的晶体学数据确定其属于 ZrB_2 相。因此, 将 EDS 元素面扫描反映的元素分布信息与 EBSD 分析反映的结构信息相结合可以准确地获得物相分布并计算出各相含量。随后, 在 TEAM PEGASUS 软件系统对 EBSD 与 EDS 面扫描进行一体化处理, 得到四种物相的分布图(图 3(g)), 其中, 红色为 ZrB_2 相, 绿色为 $\beta\text{-SiC}$ 相, 黄色为 m-ZrO_2 相,

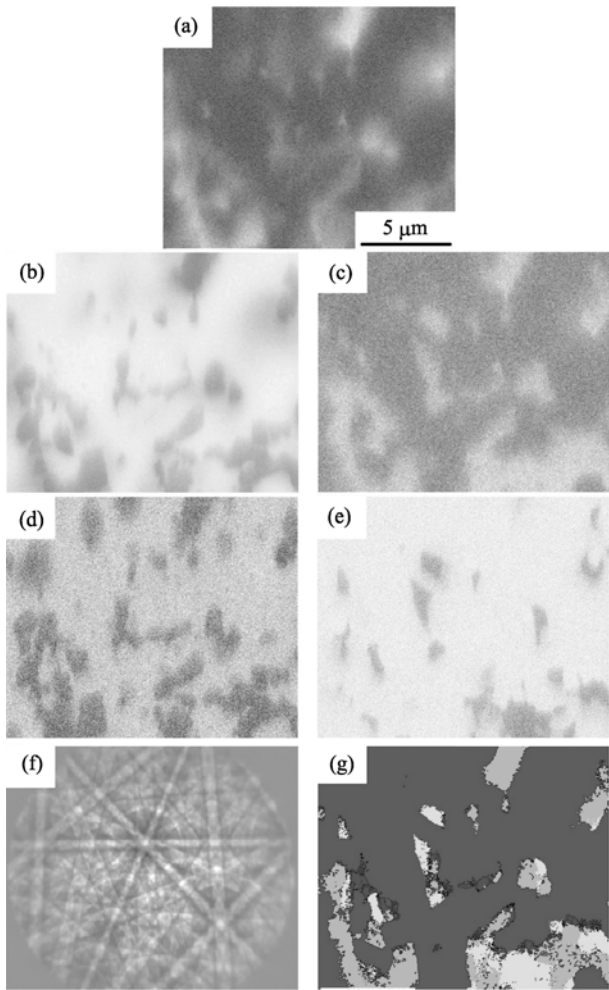


图 3 EDS 元素面扫描图、EBSD 花样及 EBSD 结合 EDS 面扫描得到的各相分布
Fig. 3 EDS element mapping of (a) Zr, (b) Si, (c) B, (d) C and (e) O; (f) an EBSD pattern; (g) phase distribution determined by the combination of EBSD and EDS mapping

蓝色为 ZrC 相, 定量分析显示它们在样品中的体积含量分别为 73.8%、14.4%、7.8%、4.0%。

2.4 三种定量方法的比较

三种方法定量结果的比较总结于表 3 中, 可以看出它们的结果较一致。结合定量过程, 发现三种方法均存在各自的优缺点: XRD-K 值法能很好地对样品各物相进行定量分析, 其方法简单, 无需标样, 寻找合适准确的 RIR 值是定量分析的关键; 选择具有代表性的区域进行 SE 像结合 BSE 像分析, 能获取准确的定量结果, 而且此方法能较为直观地反映物相之间的关系, 例如本研究中 ZrO_2 与 SiC 的伴生关系, 但是此方法需事先获知样品的物相组成, 且难以区分化学组成相近的物相, 例如本研究中的 ZrB_2 与 ZrC 相, 因此在实际使用时, 还需结合使用 EBSD 结合 EDS 面扫描方法, 才能得到更好的效果; EBSD 结

表 3 三种定量方法结果的比较
Table 3 Comparison between results from three quantitative phase analysis methods

	ZrB ₂ /vol%	ZrC/vol%	β-SiC/vol%	m-ZrO ₂ /vol%
Theoretical	74.0	5.0	21.0	0
K value method	74.6	0.6	19.2	5.6
SE and BSE method	75.4		18.8	5.8
EBSD and EDS method	73.8	4.0	14.4	7.8

合 EDS 面扫描方法无需事先获知样品的物相组成,其不但能够定量分析相组成,还能形象地展示物相的取向和分布关系,但是 EBSD 花样处理时间较长,分析过程中的样品漂移难以避免,因而只能选取较小的区域或较大的步长,导致定量结果准确性降低,例如,本研究中通过 EBSD 结合 EDS 面扫描方法得到的定量结果与另两种方法存在差别。综上,XRD-K 值法的定量结果较简单、可靠,在实际操作过程中,综合利用 SEM 的两种定量方法能得到更好、更全面的定量结果。

如表 3 所示,三种定量方法的结果均显示反应烧结制备的 ZrB₂-SiC-ZrC 复相陶瓷中存在理论设计时未考虑的 ZrO₂ 相,其含量不少于 5vol%,同时,XRD-K 值法定量结果还表明 ZrC 相的实际含量接近零。这种实际相组成与理论设计相组成的不一致是初始粉体中存在大量氧造成的^[10],因此,只有结合相组成的定量分析,才能更好地设计和研究复相陶瓷材料。

3 结论

使用 XRD-K 值法、SE 像结合 BSE 像、EBSD 结合 EDS 面扫描三种方法对 ZrB₂-SiC-ZrC 复相陶瓷进行相组成的定量分析,均发现该复相陶瓷含有不少于 5vol% 的 ZrO₂ 相,这与理论设计存在很大差异,因此,相组成的定量分析对复相陶瓷的设计及进一步的微结构研究有着重要意义。通过比较发现三种定量方法的结果能够互相印证,且都具有各自的优势:XRD-K 值法易于操作,获取准确的 RIR 值是定量分析的关键;SE 像结合 BSE 像法能有效分析所含物相已知的样品,此方法还能直观地反映物相间的关系;EBSD 结合 EDS 面扫描法能够很好地区分化学组成相似的物相,定量分析的同时还能形象地展示物相的取向和元素分布。综合考虑,XRD-K 值法最有效、可靠,在实际使用时,还可综合利用 SE 像结合 BSE 像法、EBSD 结合 EDS 面扫描法,可更全面地定量分析试样的相组成并很好地反映其相关关系。

参考文献:

[1] 王佩玲,李香庭,陆昌伟,等. 现代无机材料组成与结构表征,第一版. 北京: 高等教育出版社, 2006: 268-277, 449-490.

[2] Clark G L, Reynolds D H. Quantitative analysis of mine dusts: an X-ray diffraction method. *Ind. Eng. Chem.*, 1936, **8(1)**: 36-40.

[3] Alexander L, Klug H P. Basic aspects of X-ray absorption in quantitative diffraction analysis of powder mixtures. *Anal. Chem.*, 1948, **20(10)**: 886-889.

[4] GUO Chang-Lin. X-ray standardless quantitative analysis method for polycrystalline materials. *Journal of Inorganic Materials*, 1996, **11(1)**: 1-8.

[5] Davis B L, Walawender M J. Quantitative mineralogical analysis of granitoid rocks: a comparison of X-ray and optical techniques. *Am. Mineral.*, 1982, **67(11/12)**: 1135-1143.

[6] Goldstein J I, Newbury D E, Joy D C, et al. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, third edition. New York: Kluwer Academic / Plenum Publishers, 2003: 1-390.

[7] Fahrenholtz W G, Hilmas G E, Talmy I G, et al. Refractory diborides of zirconium and hafnium. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2007, **90(5)**: 1347-1364.

[8] YAN Yong-Jie, ZHANG Hui, HUANG Zheng-Ren, et al. Synthesis of ultra-fine ZrB₂-ZrC composite powders by inorganic Sol-Gel methods. *Journal of Inorganic Materials*, 2008, **23(4)**: 815-818.

[9] Wu W W, Zhang G J, Kan Y M, et al. Reactive hot pressing of ZrB₂-SiC-ZrC ultra high-temperature ceramics at 1800°C. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2006, **89(9)**: 2967-2969.

[10] Wu W W, Zhang G J, Kan Y M, et al. Reactive hot pressing of ZrB₂-SiC-ZrC composites at 1600°C. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2008, **91(8)**: 2501-2508.

[11] Chung F H. Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. I. Matrix-flushing method for quantitative multicomponent analysis. *J. Appl. Crystallogr.*, 1974, **7(6)**: 519-525.

[12] Chung F H. Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. II. Adiabatic principle of X-ray diffraction analysis of mixtures. *J. Appl. Crystallogr.*, 1974, **7(6)**: 526-531.

[13] Chung F H. Quantitative interpretation of X-ray-diffraction patterns of mixtures. III. Simultaneous determination of a set of reference intensities. *J. Appl. Crystallogr.*, 1975, **8(1)**: 17-19.

[14] Zarubova N, Wolf P, Cermak J, et al. Quantitative phase analysis of metastable structure in a laser melted Fe-C alloy: Part I Structural analysis of single melted tracks by SEM and TEM. *J. Mater. Sci.*, 1996, **31(1)**: 137-143.

[15] Schwartz A J, Kumar M, Adams B L, et al. Electron Backscatter Diffraction in Materials Science, second Edition. New York: Springer, 2009: 1-32.

[16] PDF-2 Data Base: No. 75-1050, 75-0254, 73-0477 and 83-0944.