

晶界非晶结构对 Sialon 陶瓷多层次 相关关系的调控: 回顾与展望

顾 辉

(上海大学 材料科学与工程学院, 材料基因组工程研究院, 上海 200444)

摘 要: Sialon 陶瓷相图和 Si_3N_4 陶瓷晶界非晶层是陶瓷学科独立发展后两个具有代表性的基础研究高峰。虽然这两类陶瓷只在成分上体现出细小的差异, 并且在实际应用甚至微结构研究时大多将其忽略, 但反映出相图与晶界在结构层次、研究思路和方法上的鸿沟。进入本世纪后, 本课题组在发展针对微区成分的分析电镜技术的同时, 尝试将 Sialon 陶瓷的相图和微结构通过掺杂物的分布规律开展协同研究, 获得了晶界非晶成分与相关关系的多种联系。这为 Sialon 陶瓷相变机理研究开辟了新的可能, 也为陶瓷体系的跨尺度结构-性能关系预测、设计与全周期调控提供了不同的研究思路。

关 键 词: Sialon 陶瓷; 相图; 晶界结构; 分析电镜; 相变; 综述

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Correlation of Intergranular Amorphous Structures on Multi-levelled Phase Relationship in Sialon Ceramics: Retrospect and Prospect

GU Hui

(School of Materials Science and Engineering, Materials Genome Institute, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: Phase diagram in Sialon ceramics and intergranular amorphous films in Si_3N_4 ceramics, are two successful aspects for fundamental studies in ceramic as an independent discipline. Although differing only in secondary compositions, the small gap in stoichiometry between the two systems divides structure, scale and scope in ceramic research. Started from this century, a series of analytical TEM methodology to probe into local composition within individual grains and even inside grain-boundaries have been developed. This provides the possibility to unify the phase diagram and intergranular structure in Sialon ceramics, especially for them to connect and correlate into a multi-levelled structure framework, which can develop not only an alternative approach to study phase transformation, but also a hierarchical structure-property relationship that serves the full-life circle of ceramic materials.

Key words: Sialon ceramics; phase diagram; intergranular structures; analytical TEM; phase transformation; review

当代陶瓷研究的高峰大致有三个阶段和时期: 第一阶段是上世纪七、八十年代的氧化物陶瓷时期, 以扩散控制和相变增韧机理为学术成就的里程碑^[1]; 第二阶段为八、九十年代达到高峰的氮化物陶瓷相图和微结构调控时期, 让陶瓷相成分设计及性能优化达到了迄今最高水平, 尤其体现在 Sialon 陶瓷及相

变微结构研究上, 直到进入新世纪后陶瓷发动机项目逐一收官才淡出研究视野^[2]; 第三阶段是本世纪才渐入佳境的超高温硼化物基复相陶瓷阶段, 其相图、微结构等机理性研究均淹没在更具主导性的复相设计和应用背景之下, 至今尚未形成鲜明的学术特点或体系^[3]。与之平行发展的非传统性陶瓷研究,

收稿日期: 2017-09-20; 收到修改稿日期: 2017-11-11

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(51532006) National Natural Science Foundation of China (51532006)

作者简介: 顾 辉(1963-), 男, 教授. E-mail: gujiaoshou@shu.edu.cn

分别是第二阶段偏后期的陶瓷晶界平衡非晶结构规律^[4], 和第三阶段的三元层状碳化物新型结构-性能设计与预测^[3]。这二者从界面和层状结构视角, 尝试构造陶瓷科学的“本体性”微观学科基础, 跨尺度实现结构关系与微结构规律的联结。前者融合并跨越氮化物和氧化物材料, 通过构建晶界相图(Complexions, 即“皮相”)体系, 并通过界面相变来实现与微结构生长规律对接, 从而构成相对自洽的晶界-微结构表述体系^[5-6], 但这一思路和机理与传统且相当成功的界面控制和扩散控制相互转换的微结构调控图像仍然无法相匹配^[7]。后者则通过三元化合物的层状设计实现强弱化学键的低维有序复合, 将结构设计与微结构调控一体协同, 这一方面强化了陶瓷体系与结构-性能一体设计能力的融合, 另一方面也弱化了与相图设计、微结构调控等陶瓷传统基础的关联。

难以理解的是, 同在第二陶瓷时期, 以 Sialon 为代表的陶瓷相图研究和以 Si_3N_4 为典型体系的陶瓷晶界研究没有产生实质性交集, 虽然这两类陶瓷晶体结构相同, 应用时也常常不做区分。究其原因, 根本性分歧在于对掺杂物在陶瓷中分布规律认识的不同。陶瓷体系烧结与调控都需要借助掺杂助剂来实现, Sialon 陶瓷是掺杂物经烧结后被吸收进入晶格的理想体系, 而 Si_3N_4 陶瓷是掺杂物留在晶界来实现微结构调控的典型系统。其中 β -和 α -Sialon 陶瓷结构分别来自对应的 Si_3N_4 结构, 前者是 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 与 Al_2O_3 的固溶体系, 即每对 Al、O 离子替代晶格中一对 Si、N 离子以保持电荷平衡, 可写成 $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ ($z \leq 4.2$); 后者是 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 与 Al_2O_3 、AlN 的混合固溶: $\text{M}_{m/v}\text{Si}_{12-m-n}\text{Al}_{m+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$, 其中 n 与 β -Sialon 中的 z 所表达的固溶模式相同($z=2n$), 而 m 所代表的固溶模式只用 Al 替代 Si 而 N 保持不变, 从而必须在晶格间隙位置增加 m/v 个 v 价金属 M 原子以保持电荷平衡。因此 Al_2O_3 和 M_2O_v 均可看成烧结掺杂助剂, 待烧结或固溶后进入陶瓷晶格结构, 或残留在晶界形成非晶膜, 以及残留在三叉晶界形成晶界相, 从而构成陶瓷微结构的关键所在。因此, Sialon 陶瓷可以将相图与晶界研究产生交集和深度交融, 二者在思路或研究模式上的隔阂既不严重, 又应该能超越, 而研究方法或表征技术上的差异或许是最重要的障碍或原因。

Sialon 陶瓷并非自然界的产物, 70 年代被日本和英国科学家同时发现的, 而德国马普金属所和中国科学院上海硅酸盐研究所均为国际上 Sialon 陶瓷相图研究的重要机构^[8]。 Si_3N_4 陶瓷晶界的非晶结构则是由美国 Clarke 教授发现并提供物理图像^[9], 德国马普金属所通过透射电镜成像技术系统研究了晶

界纳米非晶层的热平衡作用规律^[10-12], 从而为与宏观热力学行为的对比和联结奠定基础。尽管美国科学家将其推向了晶界相图体系, 但这反而使其与宏观相图研究更为脱节^[5-6]。Sialon 相图和 Si_3N_4 晶界研究类似, 都是以结构为主要研究目标来应用表征技术, 掺杂物在相结构中或平衡晶界内则假设其成分均匀分布, 从而可以忽略或省略系统性的成分分布研究; 而成分均匀性研究又受制于发展缓慢的分析电镜技术, 尤其在更为迅猛发展的高分辨成像技术面前更是难以获得关注和应用。

陶瓷掺杂物分布的研究和表征技术发展开始于上世纪九十年代, 笔者在德国马普金属所工作期间用电子能量损失谱(EELS)方法解析了纳米晶界层化学键结构^[13], 并表征出晶界非晶“类相”的结构-成分规律^[14-16]。进入上海硅酸盐研究所后, 本课题组采用更为简单直接的能谱(EDS)技术测量了掺杂物在多种氧化物和碳化物陶瓷体相的固溶分布行为, 发现其与微结构、晶界均有规律性关联^[17-19]。这为采用能谱分析来研究 Sialon 陶瓷类似规律提供了依据, 还为此在两研究所之间成立了“马普伙伴小组”。

本文简要介绍笔者在上海硅酸盐研究所期间针对两类代表性 Sialon 陶瓷, 协同研究掺杂物在相关系和晶界中的分布规律等相关研究成果^[20-22]。

1 稀土掺杂 α -Sialon 陶瓷^[21]

1.1 材料制备及固溶表征

多种稀土离子均能掺杂到 α -Sialon 结构中, 其固溶上限随离子半径变小而增大(图 1)^[23]。德国同事研究了气压烧结的轻稀土 Nd 和重稀土 Yb 掺杂对比 α -Sialon 陶瓷: $\text{R}_{m/3}\text{Si}_{12-m-n}\text{Al}_{m+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$, 其 $m=1.0$, $n=1.0/1.5$, 或额外增加 50% 稀土以补偿其过量挥发, 如 Nd1010、Nd1015、Yb1010ex 等, 以研究相边界及行为规律^[24]。

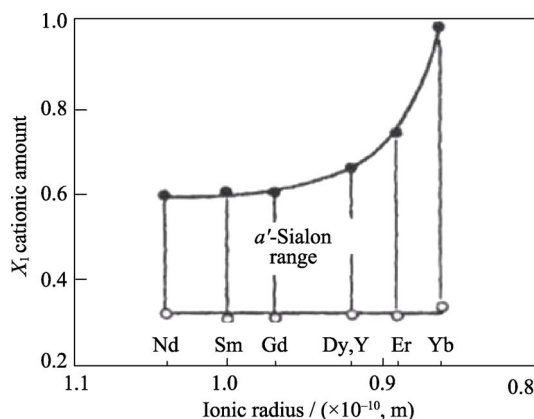


图 1 稀土固溶范围与半径关系^[23]

Fig. 1 Early study of RE solid-solution in α -Sialon^[23]

但用 XRD 所测相关性及固溶,与预期相界仍有差异,均未在 Nd 掺杂体系中实现单相 α -Sialon,总存在少量 β -Sialon 相,即便是 Nd 过掺 Nd1010ex 样品^[24]。采用非场发射型普通透射电镜(JEM2010, Jeol, 日本)配合能谱分析(INCA, Oxford Instrument, 英国),比较容易测量 10~20 nm 区域内的阳离子成分,从而在更微观的视角探寻相界存在的问题。如图 2 所示, Nd 掺杂不同的两样品之间 Nd、Al 实测固溶很接近,而且在不同晶粒间的差别也不大,但二者 $m:n \approx 1.5$, 不但高于名义值,也高于 XRD 测量值^[21]; Al 更多的 Nd1015 样品中, Nd 固溶减少、Al 增加,其 $m:n \approx 1.0$, 验证能谱与 XRD 测量的差值具有趋势性。与之相反, Yb1010 样品的两种方法测量结果相同,均为 $m \approx 1.0$ 、 $n \approx 0.8$, 且均无 β -Sialon 相。这些透射电镜定量分析结果表明,实测晶粒中的平均固溶度均与 XRD 所得的结果有或多或少的差异,所呈现的固溶变化规律也有所不同。

1.2 非晶晶界和非晶晶界相

在稀土掺杂的 Sialon 陶瓷晶界均发现与 β - Si_3N_4 中相同且略大于 1 nm 厚的非晶层,不论其相邻晶粒属于 α -或 β -Sialon 相。更为特殊的是,在轻稀土 Nd- α -Sialon 样品中发现较大区域(100 nm 尺度)的具有非晶结构的晶界相,如图 3 中 QP 处所示。正常三叉晶界 TP 只有 10 nm 尺度非晶结构,这在重稀土 Yb 及其它氮化物陶瓷中也很普遍。

尤其值得关注的是, α -Sialon 陶瓷的晶界非晶相具有相对固定的成分,这与 β - Si_3N_4 陶瓷中情形类似^[25-26]。由于分辨率的限制,只能准确测量 QP 区域的非晶成分, TP 区域则需要用更高分辨率的电镜测量。如图 4 所示,三个 Nd- α -Sialon 样品中各 QP 具有相同的阳离子比例,大约为 $\text{Al}:\text{Si} \approx 0.5$ 、 $\text{Nd}:\text{Si} \approx 1.0$, 也就是说,该非晶相成分很接近于黄长石晶体相 $\text{Nd}_2\text{Si}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_{3+x}\text{N}_{4-x}$ ($x \approx 1.0$) 的阳离子比。

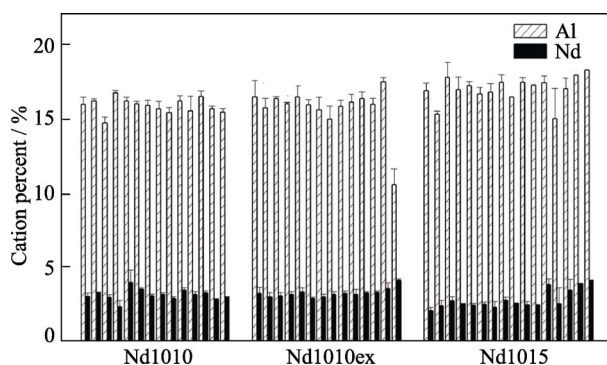


图2 三个不同 Nd- α -Sialon 样品各晶粒固溶度对比^[21]
Fig. 2 Comparison of solid-solution in different grains from 3 Nd- α -Sialon samples^[21]

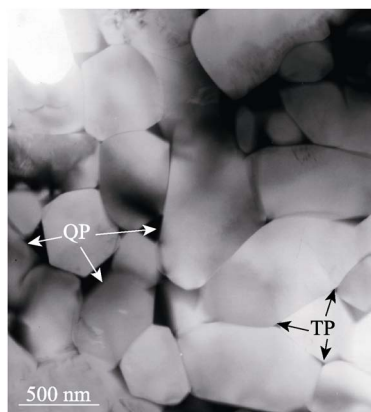


图3 Nd- α -Sialon 微结构中的晶界非晶相(TP, ~10 nm 三叉晶界; QP, ~100 nm 四岔晶界)^[21]

Fig. 3 Intergranular amorphous pockets in Nd- α -Sialon(TP~10 nm, QP~100 nm)^[21]

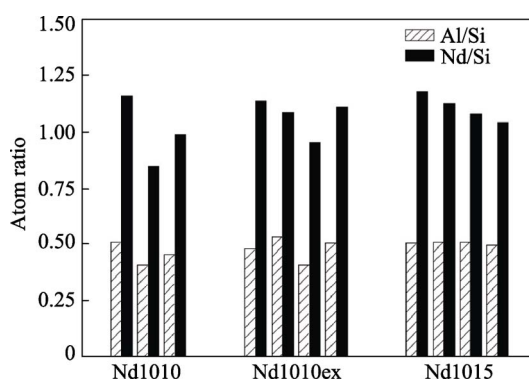


图4 Nd- α -Sialon 陶瓷中 QP 非晶相成分^[21]

Fig. 4 Compositions measured from amorphous QP regions in Nd- α -Sialon^[21]

遗憾的是,能谱方法对 O、N 等轻元素的定量测量不够可靠,未能获得阴离子比例,是否接近黄长石相的直接实验结果,但阴阳离子的总体价态应该保持平衡,因此可以推断,该非晶相是黄长石晶相的“准备”阶段,只是缺少成核机制、温度或时间来渐渐变成黄长石晶界相。

非晶“黄长石”晶界相的发现给 Sialon 相关性和微结构的研究带来了新变化。晶界偏析物的测量结果表明,与两端都是 TP 的正常晶界相比,连接 QP 晶界非晶层内 Al 被排除在外,显然是扩散进入了该非晶相。该“黄长石”有时呈非晶,有时呈晶相,对相图也可以构成影响,可将其看成非晶-晶体相变前后一直伴随 α -Sialon 主相,从而在整个相图区域都存在^[21]。这样一来,与稀土离子无关的 β -Sialon 相的地位反而不同。

2 Ca- α -Sialon 陶瓷^[22]

2.1 材料制备及固溶表征

与稀土掺杂 Sialon 陶瓷相比, Ca 掺杂 Sialon 陶

瓷的微结构调控能力较差,尤其是轻稀土,但 Ca 掺杂范围相对较宽,这与重稀土又比较接近,因此是更为典型的研究体系,相关研究很充分,如图 5 所示。

上海硅酸盐研究所 Ca-Sialon 相图研究持续到上世纪末,按 $x=m/2=n$ 来设计成分为 $\text{Ca}_x\text{Si}_{12-3x}\text{Al}_{3x}\text{O}_x\text{N}_{16-x}$,并在 1750℃、20 MPa 下热压烧结 1 h,以便更好地实现稳定的热力学相关系^[27]。本课题组采用分析电镜能谱测量 Ca、Al 固溶含量,不同晶粒内、晶粒间的固溶差别不大,且基本符合 1:3 关系(图 6)。

但随着 Ca 掺杂量增加,名义与各种实测 x 不完全同步,不但在 $x=1.0$ 处增加较快,甚至在其后还下降。如表 1 所示,这与用 XRD 和电子探针 EPMA 测量结果有所不同,特别是 CA14 样品实测 x 值相差有一倍。不同测试方法相比较,透射 AEM 方法的测量值应该更为准确,其空间分辨率远小于晶粒大小,而 EPMA 的分辨率则与晶粒尺度相近,晶界 Ca

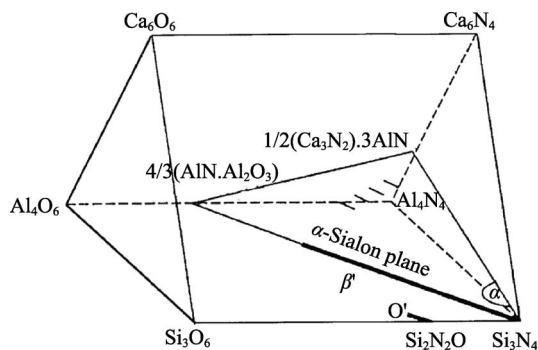


图 5 Ca-Al-Si-O-N 五元相图中的 Sialon 相截面^[27]

Fig. 5 Sialon-section in Ca-Al-Si-O-N phase prism^[27]

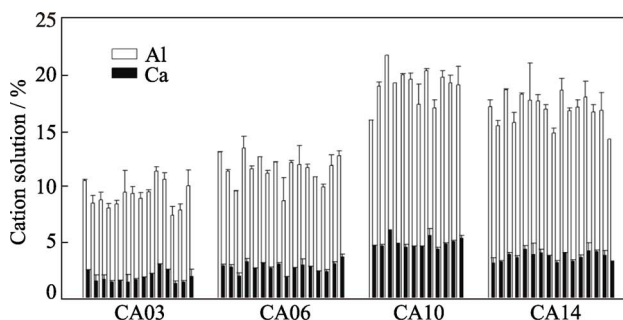


图 6 Ca-α-Sialon 系列样品晶粒中固溶度测量^[22]

Fig. 6 Solid-solutions measured from Ca-α-Sialon grains^[22]

表 1 Ca-α-Sialon 陶瓷的名义与实测固溶值^[22]

Table 1 Nominal (x) and measured values by EPMA and AEM in Ca-α-Sialon ceramics^[22]

	x	EPMA	AEM	Extra phase
CA03	0.3	—	0.25 (6)	β
CA06	0.6	0.4	0.36 (6)	—
CA10	1.0	0.7	0.64 (7)	21R
CA14	1.4	0.9	0.48 (5)	21R

偏析、甚至富集 Ca 的晶界相都会使得固溶测量值提高^[22]。另外该样品晶粒内含有较多 21R 析出相,这样在较低分辨率时也会测量到偏高的 Al 固溶值。XRD 所测量的固溶值则会受到微结构、内应力和 Vegard's 定律有效性等更多因素的影响。

2.2 晶界异常偏析

AEM 方法还可定量测量 Ca、Al 在晶界处的偏析量,以配合固溶分布规律研究,但本课题组发现 CA10 样品有异常。Ca-α-Sialon 晶粒中含有较为均匀的 Ca 和 Al 固溶量,而在晶界非晶层中一般掺杂物会进一步聚集,从而产生反映晶界能的平衡偏析度。图 7 为代表性晶界的 EDS 谱线与 Sialon 晶粒的谱线对比,并以 Si 峰作为参照,可发现在 CA14 样品的晶界中, Ca 和 Al 元素含量均高于 Sialon 晶粒中的固溶量;而在 CA10 样品中晶界的 Al 含量低于晶粒的水准,形成所谓的“负偏析”,反映出 Al 被 CA10 中的晶界非晶层所排斥。

CA10 样品晶粒内富含 Al,不但说明其实测到的 x 值最高,而且晶内也开始析出基于 AlN 的 21R 相,因此晶界排斥 Al 是因为晶粒对 Al 的需求更强烈。而从所拍摄的晶界高分辨照片来看,非晶层厚度并没有较明显差异^[22]。因此,晶界层内所缺失的 Al 应该是由 Si 来补足,从而体现 Si、Al 两种主体性阳离子在晶粒固溶与晶界偏析之间更为细微的协调关系,乃至与晶界相所构成三者间更为系统的协同分布作用。

3 讨论与展望

借鉴稀土掺杂 α-Sialon 陶瓷的结果,并进一步拓展 Ca-α-Sialon 陶瓷的掺杂范围,可以发现,掺杂物以晶粒的固溶、晶界的偏析和晶界相的形成构成三位一体的协同关系,才能更好地解释固溶的这些变化。如图 8 所示,理想(设计)的固溶和实际的晶格固

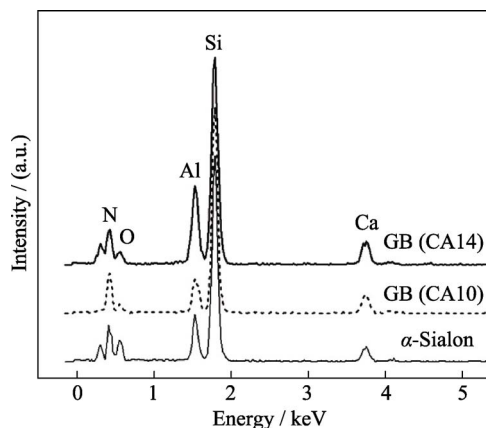


图 7 Ca-α-Sialon 晶界偏析元素探测^[22]

Fig. 7 Segregation detection at GB in Ca-α-Sialon^[22]

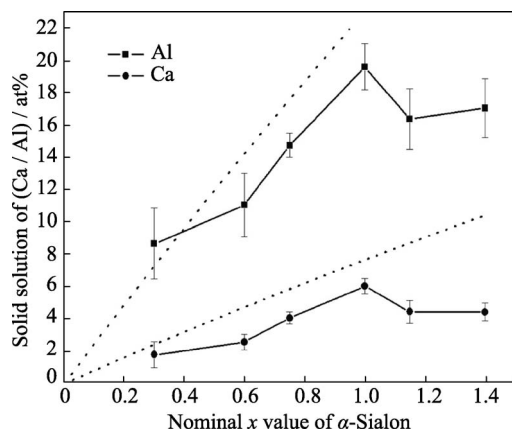


图 8 Ca- α -Sialon 陶瓷晶粒中实测固溶量变化规律(实线)与设计固溶量(虚线)对比图^[20]

Fig. 8 Solid-solutions measured from individual grains (solid lines) and designed (dotted lines) in Ca- α -Sialon ceramics^[20]

溶行为有诸多偏差:

1)低固溶端: 由于 β -Sialon 相的存在, α -Sialon 相的固溶比预期的更高。这段两相共存区间, 也就是 α - β 相变发生的节点, 固溶量可以是一个很好的对比指标;

2)单相固溶段: 其范围比预计的要短, 并且固溶量比添加量有系统性减少, 可以分别用晶界偏析作用(对 Ca)和存在纳米尺度晶相 (如 21R)来解释, 所以也不是完全意义上的单相区;

3)高固溶端: 固溶度从 $x=1.0$ 处下降, 实际上反映了某种未知竞争相的存在, 尤其在 Nd- α -Sialon 中发现系统性存在的非晶 “黄长石” 相后, 更容易与 Si、Al 等氧化物配合形成非晶结构的 Ca 离子, 也有可能产生非晶相以容纳较多的掺杂物, XRD 探测不到。

也就是说, 在这一具有代表性的热压 Ca- α -Sialon 陶瓷中难以存在真正的单相区, 局部区域任何成分的偏差, 都会反映在晶界或析出物上, 或者通过竞争相的存在来调整, 因此往往三者都存在。这些“隐形”结构及相的存在, 不但反映了相关关系的复杂并体现构建包含非晶结构的这种“复相”关系的必要性, 也对“本征”性微结构的理解及调控, 以及对应力学性能裁剪提供更完整的基础。

因此, 在图 8 的基础上, 不但要进一步解析相变微结构的形成与调控规律, 更要深入挖掘晶相与非晶结构之间的掺杂物成分再分配的规律及机理, 并结合 Sialon 陶瓷晶粒内常见的 core-rim 结构, 以构造多层次相关关系及其在不同条件下的演变规律。

在稀土掺杂的 Sialon 陶瓷中, 1 nm 厚的晶界非晶层与 10 nm 尺度、100 nm 尺度的非晶相之间的作用关系不同, 这点已经获得表征和解析^[21]。但两种关系发生在同一晶界上则从未见报道, 如图 9 所示。在

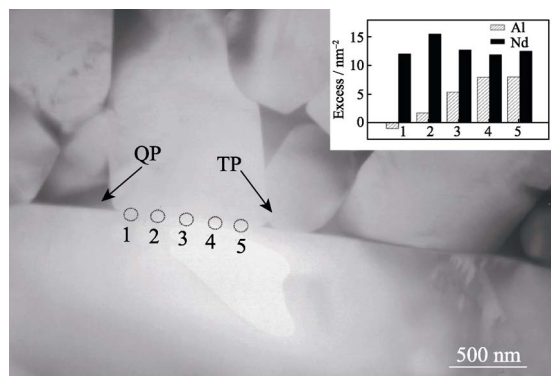


图 9 Nd- α -Sialon 陶瓷晶界非晶层中的偏析成分与相邻的晶界非晶相有关, 并形成梯度^[20]

Fig. 9 Gradient of dopant segregation to grain-boundary subject to neighboring inter-granular glassy pockets in Nd- α -Sialon ceramics^[20]

固溶与非晶结构或相之间关系有所了解之后, 还需要系统和定量解析晶界结构与成分关系, 从而获得非晶结构演变规律及稳定机理, 从晶体-非晶界面结构制约关系的角度, 深度理解不同稀土离子对 Sialon 晶粒形貌的调制作用, 并提供新的调控方案。

由于这些分稀土离子掺杂物可以大部分被吸收进入晶格, 而留在晶界层或晶界相中的稀土有可能与晶粒中的浓度差别不大, 这给制备透明 Sialon 陶瓷提供了可能。同时, 在晶界上存在非晶膜也是其难以实现完全透明的“本征性”因素。结合上述晶界偏析方法来更为系统的研究掺杂物分布规律, 可从这种晶粒-晶界(相)的“复相”关系角度, 重新理解透明度的定义和微观表征方法, 并为透光微结构的设计和调控提供新的框架。

综上所述, Sialon 相图研究、氮化物陶瓷微结构调控和陶瓷晶界非晶层研究, 虽均已蔚为大观, 各自形成研究高峰, 但三者相结合仍处于萌芽阶段。通过掺杂物在微结构和相关系中如何协同分配的定量化研究, 可将三者有机结合与协同, 从而构造出固溶、相图和晶界的多层次相关系, 以便进一步发展晶界、晶种对微结构及力学性能的协同调控, 并从介观和微观层次来理解 Sialon 相变的可逆机理。在此基础上, 实现对 Sialon 陶瓷相关系和微结构及其演变规律的预测并调控, 为可透红外可透光的 Sialon 陶瓷“结构与功能一体化”研究奠定固溶再分布、与微结构同步调控的全新研究基础。

通过固溶关系及多层次的相关系, 还可以对陶瓷烧结“历史”开展系统化、全程化研究, 集成协同发挥相图的热力学方向性指导作用、微结构动力学的设计与调控功能, 实现微结构与相关系的同步设计和协同控制, 并结合近十余年出现的各种新型烧结方法, 对各种陶瓷微结构-多性能一体化设计理念进行验证与推广, 从而进一步研究与构建“相图-

微结构-性能”立体关系, 为 Sialon 陶瓷更为精准的预测并调控、更为广泛和有效的应用, 建立坚实和完备的学术与技术基础。

参考文献:

- [1] CHIANG Y M, BIRNIE III D, KINGERY W D. Physical Ceramics, second edition. USA: John Wiley & Sons, Inc., 2009: 413–421; 488–492.
- [2] KOMEYA K, MITOMO M, CHENG Y B (ed.). Proceedings of the International Symposium on SiAlONs (Chiba, Japan, 2003). Key Engineering Materials, 2004: 237. Trans Tech Publications Ltd.
- [3] FAHRENHOLTZ W G, WUCHINA E J, LEE W E, *et al.* Ultra-high temperature Ceramics, Materials for Extreme Environment Applications. USA: John Wiley & Sons, Inc., 2014.
- [4] KLEEBE H J, CINIBULK M K, CANNON R M, *et al.* Statistical analysis of the intergranular film thickness in silicon nitride ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1993, **76**(8): 1969–1977.
- [5] DILLON S J, TANG M, CARTER W C, *et al.* Complexion: a new concept for dynamic engineering in materials science. *Acta Mater.*, 2007, **55**(18): 6208–6218.
- [6] CATWELL P R, MING T, DILLON S J. Grain boundary complexions. *Acta Mater.*, 2014, **62**: 1–48.
- [7] KANG S J L, LEE M G, AN S M. Microstructural evolution during sintering with control of the interface structure. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2009, **92**(7): 1464–1471.
- [8] PEZWOU G, HERMANN M. Silicon Nitride Ceramics. *Structure and Bonding*, 102. Berlin: Springer Verlag, 2002.
- [9] CLARKE D R. On the equilibrium thickness of intergranular glass phases in ceramic materials. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1987, **70**(1): 15–22.
- [10] KLEEBE H J, HOFFMANN M J, RÜHLE M. Influence of second phase chemistry on grain boundary film thickness in silicon nitride. *Z. Metallkd.* (now *Int. J. Mater. Res.*), 1992, **83**(8): 610–617.
- [11] TANAKA I, KLEEBE H J, CINIBULK M K, *et al.* Calcium concentration dependence of the intergranular film thickness in silicon nitride. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994 **77**(4): 911–914.
- [12] WANG C M, PAN X, HOFFMANN M J, *et al.* Grain boundary films in rare-earth-glass-based silicon nitride. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, **79**(3): 788–792.
- [13] GU H, CEH M, STEMMER S, *et al.* A quantitative approach for spatially-resolved electron energy-loss spectroscopy of grain boundaries and planar defects on a subnanometer scale. *Ultramicroscopy*, 1995, **59**(1): 215–227.
- [14] GU H, PAN X, CANNON R M, *et al.* Dopant distribution in grain-boundary films in calcia-doped silicon nitride ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, **81**(12): 3125–3135.
- [15] GU H, CANNON R M, RÜHLE M. Composition and chemical width of ultrathin amorphous films at grain boundaries in silicon nitride. *J. Mater. Res.*, 1998, **13**(2): 376–387.
- [16] GU H. Quantification of interfacial parameters in spatially-resolved analysis involving ELNES separation. *Ultramicroscopy*, 1999, **76**(4): 173–185.
- [17] CHI M, GU H, QIAN P, *et al.* Effect of TiO₂-SiO₂ distribution on bimodal microstructure of TiO₂-doped α -Al₂O₃ ceramics. *Z. Metallkd.* (now *Int. J. Mater. Res.*), 2005, **96**(5): 486–492.
- [18] FANG P A, GU H, VAN LANDUYT J, *et al.* Effect of powder coating on stabilizer distribution in CeO₂-stabilized ZrO₂ ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2005, **88**(7): 1929–1934.
- [19] HU J F, GU H, CHEN Z M, *et al.* Core-shell structure from solution-reprecipitation process in hot-pressed AlN-doped SiC ceramics. *Acta Mater.*, 2007, **55**(16): 5666–5673.
- [20] 朱波. α -Sialon 陶瓷微结构与相形成、透光性关系的分析电镜研究. 上海: 中国科学院上海硅酸盐研究所博士学位论文, 2006.
- [21] ZHU B, GU H, HOLZ S, *et al.* Effect of intergranular glass on phase relation of Nd- α -SiAlON. *Scripta Mater.*, 2006, **54**(8): 1469–1473.
- [22] ZHU B, GU H, WANG P L. An experimental refinement of solid-solution relationship in Ca- α -Sialon ceramics by analytical electron microscopy. *J. Mater. Sci.*, 2011, **46**(23): 7377–7383.
- [23] HWANG Z K, TIEN T Y, YEN T S. Subsolidus phase relationships in Si₃N₄-AlN-rare-earth oxide systems. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1986, **69**(10): C241–C242.
- [24] HERMANN M, HOLZ S, HOFFMANN M J. Determination of stability areas of Yb- and Nd- α -SiAlON phases using the rietveld method. *Key Eng. Mater.*, 2004, **264–268**: 1075–1078.
- [25] GU H, CANNON R M, SEIFERT H J, *et al.* Solubility of Si₃N₄ in liquid SiO₂. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2002, **85**(1): 25–32.
- [26] GU H, CANNON R M, TANAKA I, *et al.* Calcia partition in phase separated intergranular glass and interfaces in doped, HIPed silicon nitride. *Mater. Sci. Engin. A*, 2006, **422**(1/2): 51–65.
- [27] WANG P L, ZHANG C, SUN W Y, *et al.* Characteristics of Ca- α -sialon-phase formation, microstructure and mechanical properties. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1999, **19**(5): 553–560.

我与严东生先生



我最初接触陶瓷是在 1993 年的德国马普金属所, 开始承担非常基础的晶界膜研究, 在国际会议和各种场合感受到严先生在氮化硅陶瓷研究的国际地位和大家风范。1999 年以“百人计划”加入上海硅酸盐研究所, 得以在高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室建立“界面与超微结构”课题组, 严先生多次聆听我及同行界面研究相关的学术报告, 常给出尖锐但又很中肯的意见, 给起步阶段的我莫大鼓励。在与德国马普金属所建立“马普伙伴小组”的关键时刻, 也是严先生出面给我必要支持, 从而让陶瓷微结构研究获得了一定的发展空间。2006 年美国陶瓷前辈 Fred Lang 教授来访, 已届米寿高龄的严先生亲自宴请, 两位大家“怀旧与前沿共话、掌故与预测齐飞”的阅历和学术情怀, 让我多年后仍能有所回味。2014 年离开硅所之时, 正当“陶瓷固溶分相”这一重点基金的申请, 其中也含有承续和发展 Sialon 陶瓷相图研究的未言明之心愿, 希望最终能部分满足严先生当年的期许, 以告慰他的在天之灵。

顾辉