

陶瓷 ZrO_2 晶粒的透射电镜研究^{*}

梁超伦, 江 丹, 李雪梅, 廖成竹, 杜金菊, 赵文霞
(中山大学测试中心, 广东 广州 510275)

摘 要: 运用透射电子显微镜中的暗场技术, 观察和研究了陶瓷 ZrO_2 多晶试样的晶粒形貌特征。在暗场像下能清楚观察到其晶粒呈六方片状, 尺寸在 305 nm 到 410 nm 之间。与明场像相比, 暗场像中晶粒的取向衬度更加明显, 暗场技术是研究和观察多晶颗粒形态和尺寸的有力工具之一。

关键词: 陶瓷 ZrO_2 ; 形貌; 暗场像

中图分类号: O766.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2007) S2-0219-04

陶瓷 ZrO_2 是一种重要的氧化物陶瓷多晶材料, 它在制造功能陶瓷组件、压电组件、离子交换器、陶瓷发动机零件以及合成宝石等方面有着广泛的用途^[1, 2]。晶粒尺寸是影响陶瓷性能的主要因素之一。陶瓷 ZrO_2 的物相组成及稳定性与其晶粒尺寸密切相关^[3-5]; 同时, ZrO_2 晶粒尺寸对陶瓷 ZrO_2 材料的韧性、耐磨性及塑性形变等性质都具有显著的影响^[6-10]。因此, 陶瓷 ZrO_2 晶粒的形貌、尺度及结晶形态的透射电镜观察和研究, 对指导陶瓷 ZrO_2 的生产工艺、评价陶瓷 ZrO_2 性能以及研究其力学行为与显微结构之间的关系都具有重要

的指导意义。

在透射电镜下试样的图像主要是由弹性散射电子束和衍射电子束形成。弹性散射电子束和衍射电子束所形成的电子显微像包括明场像、暗场像及电子衍射花样。图 1 显示出明场像和暗场像的成像原理。明场像是使用处于焦平面的物镜光阑阻挡衍射束, 仅让透射束通过光阑在像平面上成像。暗场像是使透射束偏离光阑孔, 而某衍射束通过光阑在像平面成像。选择不同的成像方式, 可以得到不同衬度的电子显微像, 通过这些成像模式的选择可以达到研究晶体显微形貌和结构的目的^[11]。

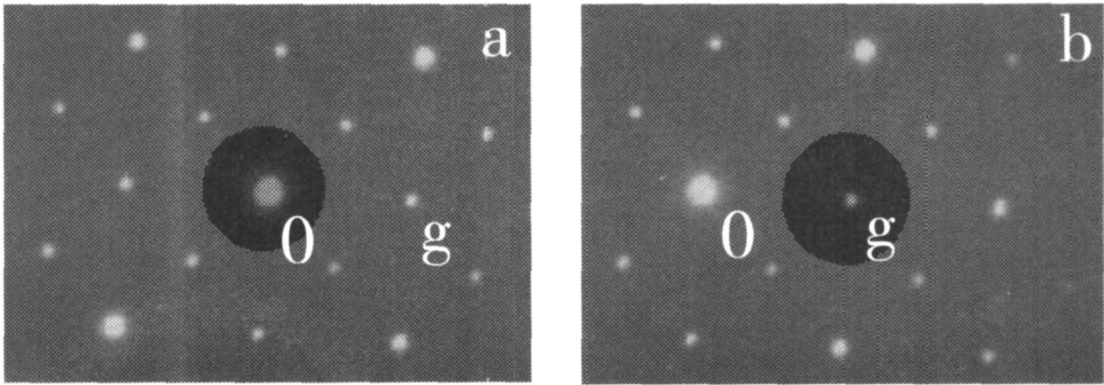


图 1 明场像和暗场像的成像原理 (0 为透射束, g 为衍射束)。

a 选择透射束通过物镜光阑成明场像; b 选择衍射束通过物镜光阑成暗场像

Fig. 1 Imaging conditions of the bright field image and dark field image

(0: transmission beam; g: diffraction beam)

a: The objective aperture centred over the transmission beam to produce a bright field image

b: The objective aperture centred over the diffraction beam to produce a dark field image

^{*} 收稿日期: 2007-04-18
基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (49602035); 中山大学青年教师启动基金资助项目
作者简介: 梁超伦 (1981年生), 男, 助理工程师; 通讯联系人: 赵文霞; Email: zhao wx@mail.sysu.edu.cn

陶瓷 ZrO_2 多晶材料衬度的差别主要是由于各处晶体满足布拉格条件的程度不同而形成的。若试样中各片状晶粒的取向差异明显, 所形成的衍射衬度对晶体取向十分敏感。因此, 在一个厚度相近的多晶试样中, 同一电子束照明条件下, 不同取向的晶粒表现为不同衬度的区域。但是, 明场像的衬度受到透射束及多个与透射束重迭的衍射束影响, 并不总是能够得到正好仅由一个确定的操作衍射造成的像衬度, 所以, 在像上不能容易地观察到衍射条件的变化所带来的像衬度的变化。因而, 要在明场像下清楚观察陶瓷 ZrO_2 各晶粒的形状、大小及相互之间的边界将是困难的。暗场像中的亮区主要受单个衍射束控制, 像上的每一个亮区是由一束相应的强衍射束造成, 具有比明场像更好的衬度。所以, 选择多个不同取向晶粒的衍射斑点成像, 能够增强取向衬度的差异, 有利于观察多晶试样中各晶粒的形貌特征。

本文拟以陶瓷 ZrO_2 为例, 通过拍摄透射电镜中心暗场像, 并与明场像进行比较, 探讨陶瓷 ZrO_2 多晶材料中 ZrO_2 晶粒形貌特征的透射电镜表征方法, 得出利用中心暗场技术快速分析陶瓷 ZrO_2 晶粒尺度的实验手段。

1 材料与方法

1.1 试样制备方法

本研究使用的陶瓷 ZrO_2 是直径为 6 mm 的圆形块体, 由香港城市大学提供; 用机械减薄方法将块体减薄至约 0.03 mm, 用直径为 3 mm 的铜环粘住并裁出薄片中心欲进行透射电子显微分析的区域, 再用 Dimple 仪进行凹坑处理, 最后使用离子减薄仪在 4 kV, 5 mA 条件下进行 20°, 15°, 10° 的逐级减薄至穿孔, 用真空镀膜仪对所制得的薄晶体喷镀一层无定型碳膜, 以起到试样的导电作用。

1.2 透射电子显微分析方法

使用 JEM-2010HR 型透射电子显微镜进行观察, 配备 Gaug894 CCD 成像系统和 Oxford Inca X 射线能谱仪; 透射电镜的点分辨率为 0.23 nm, 加速电压为 200 kV。

2 结果与讨论

图 2^a 是陶瓷 ZrO_2 晶粒的明场像。从图中可

见, 像衬度比较复杂, 不仅存在由晶体学取向差异所形成的衍射衬度, 还存在质量厚度数值差异所形成的质量厚度衬度, 故无法观察到各片状晶体的具体形状。图 2^c 为该区域的电子衍射花样。在一个选区衍射范围内有若干个晶粒, 各自有不同的晶体取向, 多套单晶电子衍射花样重迭在一起。经电子衍射分析, 圆形区域中的电子衍射是由陶瓷 ZrO_2 的 (101) 晶面产生。在暗场成像模式下使用束偏转装置调整电子束的入射角度, 使多个相邻的 101 衍射束通过物镜中心, 同时采用适当孔径的物镜光阑仅让通过物镜中心的衍射束参与成像, 结果如图 2^b 所示。根据图像衬度的差异, 从图 2^b 里可划分出 I、II、III、IV 四个晶体, 亮的区域对应衍射激励强的晶体, 暗的区域对应衍射弱的或不产生衍射的晶体。图像衬度显示 ZrO_2 晶粒形状规则, 呈六方片状堆积, 排列紧密, 晶体间的接口平滑清晰, 晶体尺寸比较均匀, 粒径范围在 305 nm 到 410 nm 之间。经 X 射线能谱仪分析, 该区域内各颗粒均由 Z 和 O 元素所组成, 未发现其他金属元素存在。在实验中, 选择另一区域进行相同的中心暗场成像操作, 同样可以根据衍射衬度的差异, 清晰地观察到相邻晶粒的形貌特征 (见图 2^d)。

综上所述, 陶瓷 ZrO_2 相邻晶粒之间的衬度差异主要是由晶体学取向差所形成, 晶粒间取向的连续变化是衬度变化的主要原因。暗场技术有利于显示这种取向衬度, 能够更显著地反映晶粒之间衍射条件的差异, 便于快速观察多个 ZrO_2 晶粒的形貌特征, 测量各个晶粒的大小, 从而揭示晶粒尺寸与材料的强度、断裂韧性及塑性等宏观力学性质的相互关系。

3 结论

本文运用透射电镜中的中心暗场成像技术, 观察分析了陶瓷 ZrO_2 晶粒的形貌特征及粒径大小。 ZrO_2 晶粒呈六边形, 相互之间紧密排列, 晶粒尺寸范围在 305 nm 至 410 nm 之间。与明场像相比, 中心暗场像具有良好的衬度。通过倾斜照明系统使多个衍射束通过物镜光轴中心成暗场像, 是观察分析多晶固体试样内晶粒形貌特征的快速简便的方法。

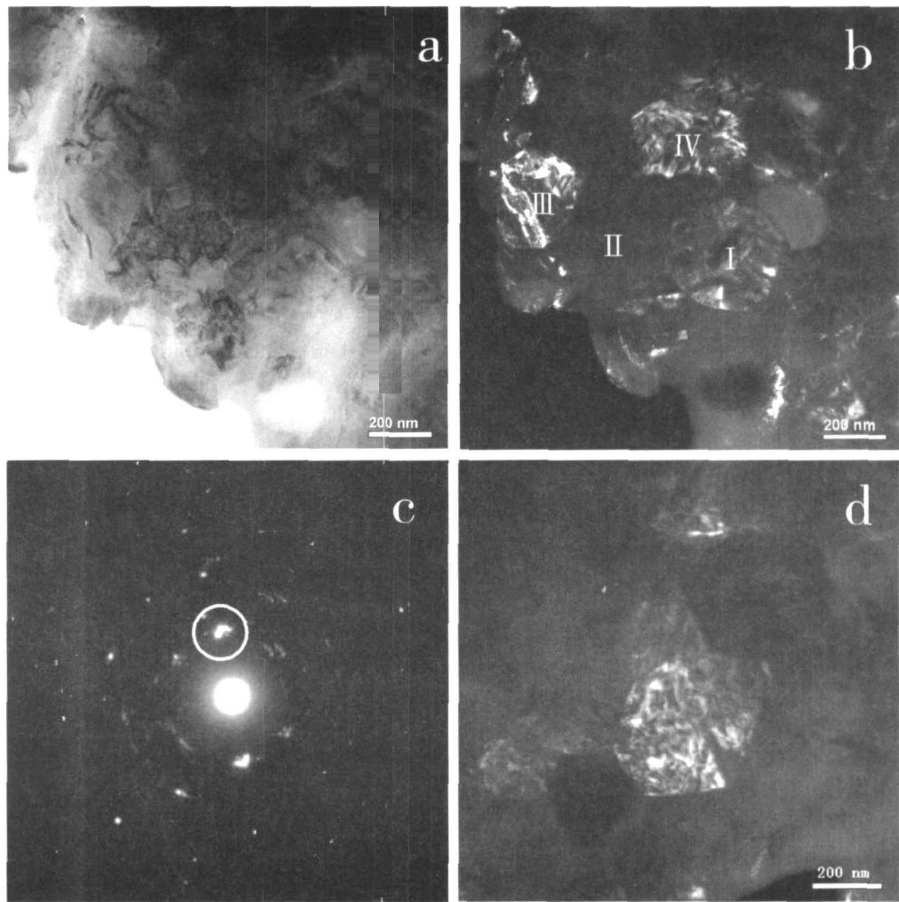


图 2 陶瓷 ZrO_2 形貌及选区电子衍射花样

a 明场像; b 101 衍射束所成的暗场像; c 选区电子衍射花样, 圆形区域为参与成暗场像的多个 101 衍射束; d 暗场像

Fig. 2 Morphology of ZrO_2 ceramic and select area electron diffraction pattern

a bright field image b dark field image $g = 101$; c select area electron diffraction pattern, the diffraction spots that formed the dark field image are shown d dark field image

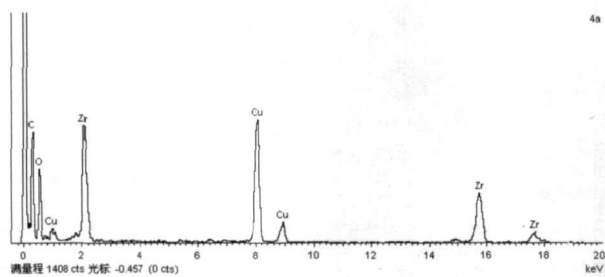


图 3 晶粒 I 的 X 射线能谱图

(图中 Cu 峰是由铜网引起)

Fig. 3 EDS result of crystalline I

参考文献:

[1] ARAKIKU TOMAH E Electrochemistry of a tetraethylenated iron porphyrin and its electrostatically assembled bilayered film [J]. Electrochem Acta, 1999, 44: 1577—1583

[2] 郭景坤,冯楚德. 纳米陶瓷最新进展 [J]. 材料研究学

报, 1995 9(5): 412—419

[3] 周玉,雷廷权. ZrO_2 增韧陶瓷研究进展 (上) [J]. 金属科学与工艺, 1986 5(3): 108—128

[4] 张晓芸,原效坤,李小莉,等. 纳米氧化锆陶瓷粉体的研究 [J]. 电子显微学报, 2002 21(5): 611—612

[5] 闫洪,窦明民,李和平. 二氧化锆陶瓷的相变增韧机理和应用 [J]. 陶瓷学报, 2000 21(1): 46—50

[6] 林振汉. 韧性氧化锆陶瓷的力学性能 [J]. 稀有金属快报, 2007 26(1): 57—68

[7] 梁小平,杨正方,袁启明等. Y—TZP 特性的研究进展 [J]. 硅酸盐通报, 2003 32: 62—67

[8] 李杰,唐子龙,张中太. 微量掺杂对 8% Mg—部分稳定氧化锆晶粒尺寸和相组成的影响 [J]. 硅酸盐学报, 2003 31(1): 25—30

[9] 杨广慧,张彦. 纳米氧化锆的制备及应用 [J]. 化工新型材料, 1999 5: 21—23

[10] 郭源源,吴基球. 氧化锆陶瓷酸腐蚀行为的研究 [J]. 陶瓷, 2006 10: 16—19

[11] 施用日希,邵磊,陈建峰. SiO_2 包裹纳米 $CaCO_3$ 的透射电镜表征 [J]. 分析测试学报, 2006 25(3): 103—

105

版社, 1979: 281—283

[12] 黄孝瑛. 透射电子显微[M]. 上海: 上海科学技术出

Transmission Electron Microscope Investigation of Microstructure of ZrO_2 Ceramics

LIANG Chao lun, JIANG Dan, LI Xuemei, LIAO Cheng zhu, DU Jin ju, ZHAO Wen xia
(Instrumental Analysis and Research Center, Sun Yat sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract Microstructure of ZrO_2 ceramics were investigated by dark field (DF) image under transmission electron microscope (TEM). DF image indicated that the grains were hexagonal shaped and ranged from 305 nm to 410 nm. Compare with BF image, the orientation contrast in DF image was more evident. The dark field imaging technique is considered to be one of the most efficient methods in the investigation and observation of the morphology of crystalline specimens.

Key words: ZrO_2 ceramics; morphology; dark field image (DF)