

# 碳化硅纤维的表面分析

唐 胜 童乙青

**提 要** 应用X—射线光电子能谱(XPS)、俄歇电子能谱(AES)等电子能谱和热重分析(TG)、X—射线衍射(XRD)等物理方法,考察了由聚碳硅烷法制备的连续SiC纤维的表面性质,比较了不同的预处理条件对纤维表面组成、结构和性质的影响。结果表明, SiC纤维表面涂层可经500℃热处理或丙酮浸渍脱除;其体相结构为超细的 $\beta$ -SiC微晶结构,其表面存在硅氧化合物层,可能为 $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>结构。在空气中500℃焙烧时,随着焙烧时间增长,表面氧化硅层增厚,同时表面游离碳含量减小。SiC纤维表面层硅氧化合物对酸较稳定,但易溶于热的浓碱。

## 一、前 言

由聚碳硅烷获得的连续碳化硅纤维<sup>[1,2]</sup>,强度和弹性模量高,耐腐蚀性、抗氧化性和柔曲性能优良,可以与金属和树脂制成优异性能的复合材料,在宇航、火箭、原子能等工业中有广阔的应用前景。近几年来,对这种纤维进行了广泛的研究<sup>[3-8]</sup>,但大多数工作或者着眼于SiC纤维生产工艺的探索和改进,或者致力于SiC纤维与金属和树脂的复合材料的研制。对SiC纤维本身的基础研究并不充分。特别是对SiC纤维的表面物相组成、结构状态、以及不同的预处理条件对纤维表面性质的影响,还未见详细报道。

我们应用电子能谱技术,配合其它常规手段,对这种SiC纤维进行表面分析,并考察了在真空中或空气中焙烧、酸、碱、水和有机溶剂处理等不同的预处理条件对纤维表面状态的影响,深化了对SiC纤维的认识,并为选择适宜的脱除表面涂层条件以及根据不同需要选择合适的纤维预处理条件,提供了一定的实验依据。

## 二、实 验 部 分

### 1. 样品

本工作所用SiC纤维为日本碳公司产品,商品NICALON,纤维平均直径约10 $\mu$ ,

表面涂有树脂, 据介绍可能为聚丙烯酸酯类。

实验中用到的 SiC 纤维样品及其预处理条件列于表 1。

表 1 实验样品\*一览表

样品编号	预处理条件
SiC 1	SiC 纤维原样
SiC 2	SiC 1 经 500°C 空气中焙烧 8 小时
SiC 3	SiC 1 经 500°C 空气中焙烧 24 小时
SiC 4	SiC 1 经 500°C 抽真空( $10^{-2}$ 毛) 2 小时
SiC 5	SiC 1 经丙酮浸泡后真空干燥
SiC 6	SiC 2 再经浓 $H_2SO_4$ ** 煮 2 小时
SiC 7	SiC 2 再经浓 NaOH** 煮 2 小时
SiC 8	SiC 4 再经浓 $HNO_3$ ** 煮 3 小时
SiC 9	SiC 3 再经浓 $HNO_3$ 煮 12 小时
SiC10	SiC 3 再经水煮 5 小时
SiC11	SiC 7 再经浓 $HNO_3$ 冷浸泡 100 小时

\* 除在 XRD 实验中须将纤维样品研磨成~200 目的粉末外, 其它实验均用纤维状样品。

\*\*  $H_2SO_4$  浓度为 98%, NaOH 浓度为 40%,  $HNO_3$  浓度为 65~68%。试剂均用 A.R. 级。

## 2. 实验方法、仪器和测试条件

X 光电子能谱(XPS)和俄歇电子能谱(AES)实验是在美国物理电子公司 PHI550 型多功能电子能谱仪上进行。

XPS 采用  $MgK\alpha$  辐射作 X 射线源, X 光枪效率 300W, 采用固定通能方式操作, 在 20eV 范围窄扫描时, 通能选为 50eV。由计算机系统控制录谱, 经数十次扫描结果累加, 可得到足够高的信噪比。XPS 谱峰结合能以  $C_{1s}E_b=284.6eV$  为内标标定。

AES 实验亦由计算机控制自动录谱。电子枪束压 3kV, 束流  $2\sim3\mu A$ 。在做 AES 深度剖面分析时, 采用电子枪束压 5kV、束流  $2\mu A$ , Ar 离子束压 5kV, 离化室气压  $2\times 10^{-2}Pa$ , Ar 离子枪扫描面积  $2\times 2(m\times m)$  刻蚀速率大约  $10\text{\AA}/分$ 。

热重分析(TG)是在日本理学 DT-20B 型热分析仪上进行。该仪器样品室可以抽空, 也可通入惰性气流, 在气氛中进行测试。实验样品量为 20mg, 升温速率为  $10^\circ C/分$ 。

X 射线衍射分析(XRD)是在日本理学 D-9C 型 X 射线衍射仪上进行。用  $CuK\alpha$  辐

射, Ni 滤波器。粉末状样品是由纤维状样品研磨而成。

### 三、结果与讨论

#### 1. 热重分析

纤维表面一般都有一层涂层, 为考察这种 SiC 纤维表面涂层的脱除条件, 用原样做了空气氛中和氮气氛中 0~800°C 热重分析。图 1 是所得 TG 谱。

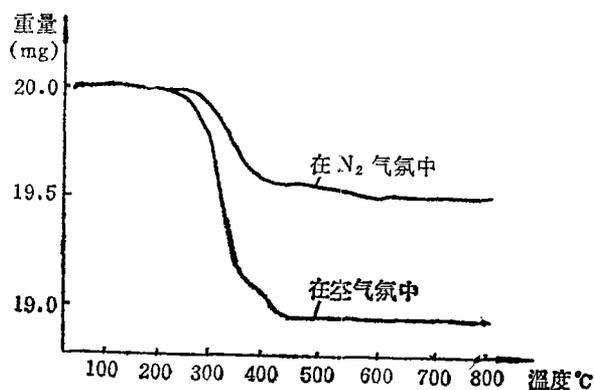


图 1 SiC 纤维的热重分析(TG)谱

样品的失重可能包括表面吸附物如水、CO<sub>2</sub> 等和表面羟基的脱除, 但考虑到纤维表面积较小, 吸附物的脱除不足以引起大幅度的失重。从图 1 可以看到, 样品在 300°C 左右有大的失重速率, 这应该是涂层树脂热裂解并挥发所致。在空气氛中, 热失重曲线在 400°C 左右有一拐点, 在氮气氛中则不明显, 说明 400°C 以后较大的失重速率与氧的存在有关, 可能对应着表面涂层裂解残渣的氧化脱除。在氮气氛中, 这一失重过程要缓慢得多, 而且最终可能尚有挥发的残渣留在表面上。在空气中, 450°C 以上直至 800°C, 样品无明显失重, 表明涂层树脂在空气中 450°C 前已脱除干净。

#### 2. X 射线衍射分析

对 SiC 1 样, SiC 2 样和 SiC 4 样做了 X 射线衍射分析, 其 XRD 谱见图 2。三种样品的 XRD 谱差别不大, 在  $\theta=13.4^\circ$  处有一小峰, 为  $\alpha\text{-SiO}_2$  特征峰; 在  $\theta=17.8^\circ$  附近有一非常宽化的峰包, 可以认为是来源于  $\beta\text{-SiC}$  微晶。文献报道<sup>[10]</sup>, 这种 SiC 纤

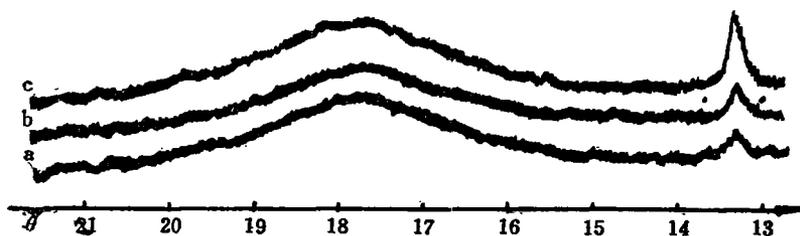


图 2 SiC 纤维的 XRD 谱 a. SiC 1 样, b. SiC 4 样, c. SiC 2 样

维具有超细颗粒的微晶态的  $\beta$ -SiC 结构, 我们的实验结果与此相符。SiC 4 样与 SiC 1 样几乎完全一样, 而 SiC 2 样的 XRD 谱中  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> 峰有所增强, 归属于  $\beta$ -SiC 的峰包则无明显变化。这表明: ①500°C 热处理不改变 SiC 纤维的体相结构; ②500°C 空气中焙烧, 除可脱除表面涂层外, 还有可能使表面 SiO<sub>2</sub> 层生长。

### 3. X 光电子能谱

经不同条件预处理的 SiC 纤维样品的 XPS 数据列于表 2。由 XPS 谱峰面积比, 参照 PHI 公司的 XPS 操作手册上提供的元素 XPS 谱峰相对灵敏度因子, 计算出样品的表面原子浓度比和相对表面原子百分浓度汇集于表 3。

表 2 SiC 纤维的 XPS 数据

样品 编号	样品预处理条件	样品电荷 效应引起 的峰位移 (eV)	O <sub>1s</sub>		Si <sub>2p</sub>	
			结合能 BE(eV)	半高宽 (eV)	结合能 BE(eV)	半高宽 (eV)
SiC 1	SiC 纤维原样	1.5	532.1	3.7	102.5	2.7
SiC 2	500°C 空气中 8 小时	1.2	532.5	2.6	103.1	2.6
SiC 3	500°C 空气中 24 小时	2.4	532.3	2.8	103.0	2.7
SiC 4	500°C 抽空(10 <sup>-2</sup> 托) 2 小时	0.5	532.5	2.8	102.6	2.7
SiC 5	SiC 1 丙酮浸泡后真空干燥	—	532.0	2.7	102.0	2.6
SiC 6	SiC 2 再经浓 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 煮 2 小时	0.9	532.6	2.7	103.2	2.5
SiC 7	SiC 2 再经浓 NaOH 煮 2 小时	0.6	531.9	2.6	100.6	2.8
SiC 8	SiC 4 再经浓 HNO <sub>3</sub> 煮 8 小时	1.0	532.0	2.2	102.5	2.2
SiC 9	SiC 3 再经浓 HNO <sub>3</sub> 煮 12 小时	3.1	532.6	2.5	103.3	2.6
SiC 10	SiC 3 再经水煮 5 小时	3.0	532.4	2.9	103.2	2.7
SiC 11	SiC 7 再经浓 HNO <sub>3</sub> 浸泡 100 小时	0.6	531.9	2.8	100.4	2.7
SiC 12	SiC 8 经 Ar 离子刻蚀 2×2mm 30 分钟	1.1	532.0	2.4	102.7 100.2	2.3 2.4

样品的电荷效应大小反映了样品表面层的导电性能; 导电性越好, 电荷效应引起的峰位移值越小。从表 2 和表 3 的数据我们注意到, 样品的电荷效应随预处理条件不同而变化, 而且与样品的表面含碳量密切相关。电荷效应小的样品, 相对表面碳原子浓度较高。而从 Si<sub>2p</sub> 结合能来看, 表面的 Si 主要以氧化物形式存在。这暗示着, SiC 纤维的导电性能是与纤维中存在的游离碳相关的。从数据上看, SiC 原样是个例外, 这是由于纤维表面涂有树脂, 表面碳主要是树脂中的碳, 所以导电性并不好。SiC 纤维原样的

表 3 样品的表面原子比和相对表面原子百分浓度\*

样品 编号	表面原子比			相对表面原子浓度(%)		
	C/O	C/Si	O/Si	C	O	Si
SiC 1	7.12	29.55	4.15	85.15	11.95	2.90
SiC 2	1.20	1.83	1.52	42.07	34.94	22.99
SiC 3	1.02	2.19	2.13	41.16	40.04	18.80
SiC 4	4.68	6.84	1.46	73.55	15.70	10.75
SiC 5	2.35	4.94	2.10	61.4	26.1	12.4
SiC 6	3.79	6.63	1.75	70.68	18.66	10.66
SiC 7	4.89	3.55	0.73	67.23	13.83	18.94
SiC 8	2.12	4.16	1.96	58.43	27.53	14.04
SiC 9	0.78	1.41	1.81	33.41	42.89	23.70
SiC10	0.52	0.99	1.90	25.45	48.84	25.71
SiC11	4.89	6.76	1.38	73.96	15.10	10.94
SiC12	2.51	3.23	1.29	58.51	23.37	18.12

\* 电子能谱技术定量测定表面组分误差较大,其结果具有相对意义,但仍能提供表面组分含量的信息。

$O_{1s}$  峰具有特别大的半高宽,这意味着表面层树脂中的氧不止一种化学状态。经过预处理的样品,  $O_{1s}$  峰就比较窄,表明表面氧主要为一种状态,这标志着树脂涂层已经脱离。

由 XPS 测得的结合能是表面组成和状态的重要信息。从表 2 的数据可看到,对经  $500^{\circ}\text{C}$  空气中焙烧 8 小时的样品,测得  $O_{1s}$  结合能为  $532.5\text{eV}$ ,  $Si_{2p}$  结合能为  $103.1\text{eV}$ 。这与文献报道的  $SiO_2$  样品的  $O_{1s}$  和  $Si_{2p}$  结合能(分别为  $531.9\text{eV}$  和  $103.1\sim 103.6\text{eV}$ )相近<sup>[9]</sup>。联系 XRD 数据,可以判定,表面层的硅主要以  $SiO_2$  形态存在。用浓  $H_2SO_4$  处理后,  $O_{1s}$  和  $Si_{2p}$  结合能未明显改变,表明表面氧和硅的状态无明显变化。但经浓  $NaOH$  处理后的样品,  $O_{1s}$  峰位移到  $531.9\text{eV}$ ,  $Si_{2p}$  峰位移到  $100.6\text{eV}$ ,表明表面层化学状态发生了显著变化。另一方面,用 Ar 离子刻蚀剥除样品的表面层后,测得相 SiC 的  $Si_{2p}$  结合能为  $100.2\text{eV}$ 。可见浓  $NaOH$  可以溶去 SiC 纤维表面的  $SiO_2$  层。

SiC4 样,  $Si_{2p}E_b=102.6\text{eV}$  与原样相近,而与在空气中预处理的样品有差别(经丙酮处理的样品也有类似的结果)。从表 3 中相对表面原子浓度来看,真空脱除树脂的样品

碳含量较高,氧含量较低,空气中焙烧脱除树脂的样品氧含量较高,碳含量相对较低。这表明,未经氧化预处理的样品,表面 $\text{SiO}_2$ 层较薄,Si的氧化也不完全,在空气中焙烧则可将表面层氧化,碳含量减少,氧含量增加,表面氧化硅层变厚。这与前述的XRD结果是一致的。比较样品SiC2、SiC3和SiC9的XPS数据,可以看出,随着氧化时间延长和氧化条件加剧,表面氧化硅层会继续加厚,表面碳(游离碳)含量逐渐下降。

比较表2中SiC11和SiC7的XPS数据,发现 $\text{O}_{1s}$ 和 $\text{Si}_{2p}$ 结合能基本相同,表面无可检测量的 $\text{SiO}_2$ 生成,表明冷浓 $\text{HNO}_3$ 浸泡不足以破坏SiC结构。

文献报道,经 $500^\circ\text{C}$ 空气中焙烧后用水处理可在SiC纤维表面生成羟基,从而改善其复合性能<sup>[11]</sup>。由于XPS不能检测氢的存在,羟基中的氧和 $\text{SiO}_2$ 中的氧用XPS方法又难以分辨,因而我们的数据(SiC10)未能验证羟基的存在。SiC10与SiC3相比, $\text{Si}_{2p}$ 和 $\text{O}_{1s}$ 结合能基本相同,只是表面碳含量有较明显下降。这可能说明,水煮过程中,表面游离碳(可能主要是残渣碳)可能脱落。

#### 4. 俄歇电子能谱

几个SiC纤维的AES谱示于图3,谱中包括了 $\text{O}_{KLL}$ 、 $\text{C}_{KLL}$ 和 $\text{Si}_{LMM}$ 俄歇峰。峰强度(由峰对峰高度表示)与表面原子浓度成正比。可以看到,原样的C峰最强,Si峰很弱。经热处理脱除表面涂层后,C峰减弱,Si峰有所增强。经浓NaOH处理的样品,Si峰较强,这是因为表面 $\text{SiO}_2$ 层溶掉后,露出SiC相,Si的相对表面原子浓度增高。用Ar离子刻蚀纤维表面,亦发现氧信号减弱,Si信号明显增强,表明纤维体相主要为SiC,氧仅存在于表面层中。这些结果与前述XPS结果完全一致。

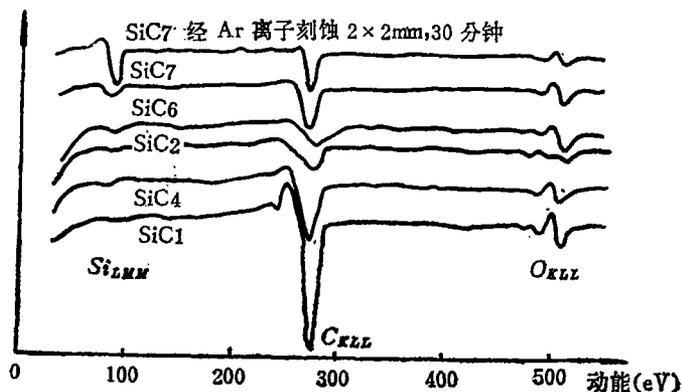


图3 SiC纤维的AES谱

为了对纤维表面层结构得到更为直观的了解,对一些样品做了AES深度剖析,其结果示于图4。图中,横坐标为溅射时间,乘上刻蚀速率便为样品深度,纵坐标为AES信号强度(任意单位)。从这种图上可以清楚地看到在样品表面层的不同深度剖面上各种元素的浓度变化。在所采用的实验条件下,刻蚀速率约为 $10\text{\AA}/\text{分}$ 。从图4a可以看到,SiC纤维原样(SiC1)各元素相对含量随深度变化不大,一直到刻蚀了120分钟,C含量仍大大高于O和Si,这可能意味着表面涂树脂层尚未穿透。经过热处理脱除树脂之后,

情况完全不同。图 4b 显示, 经 500°C 空气中焙烧 8 小时, 纤维表面形成一层氧化硅层, 厚度约 100~200 Å。图 4c 表明, 经过 500°C 空气中 24 小时焙烧, 纤维表面含氧层大大增厚。图 4d 显示, 用抽真空法脱除树脂的样品, 表面含碳较丰富, 表面 SiO<sub>2</sub> 层较薄。图 4e 与图 4b 谱图形状近似, 表明浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 处理不能破坏 SiO<sub>2</sub> 层。图 4f 的图形却明显不同, 从图上已看不到氧化硅层的存在, 这表明碱处理可把表层 SiO<sub>2</sub> 完全溶掉。AES 深度剖析的结果与从 XPS 数据得出的结果是完全一致的。

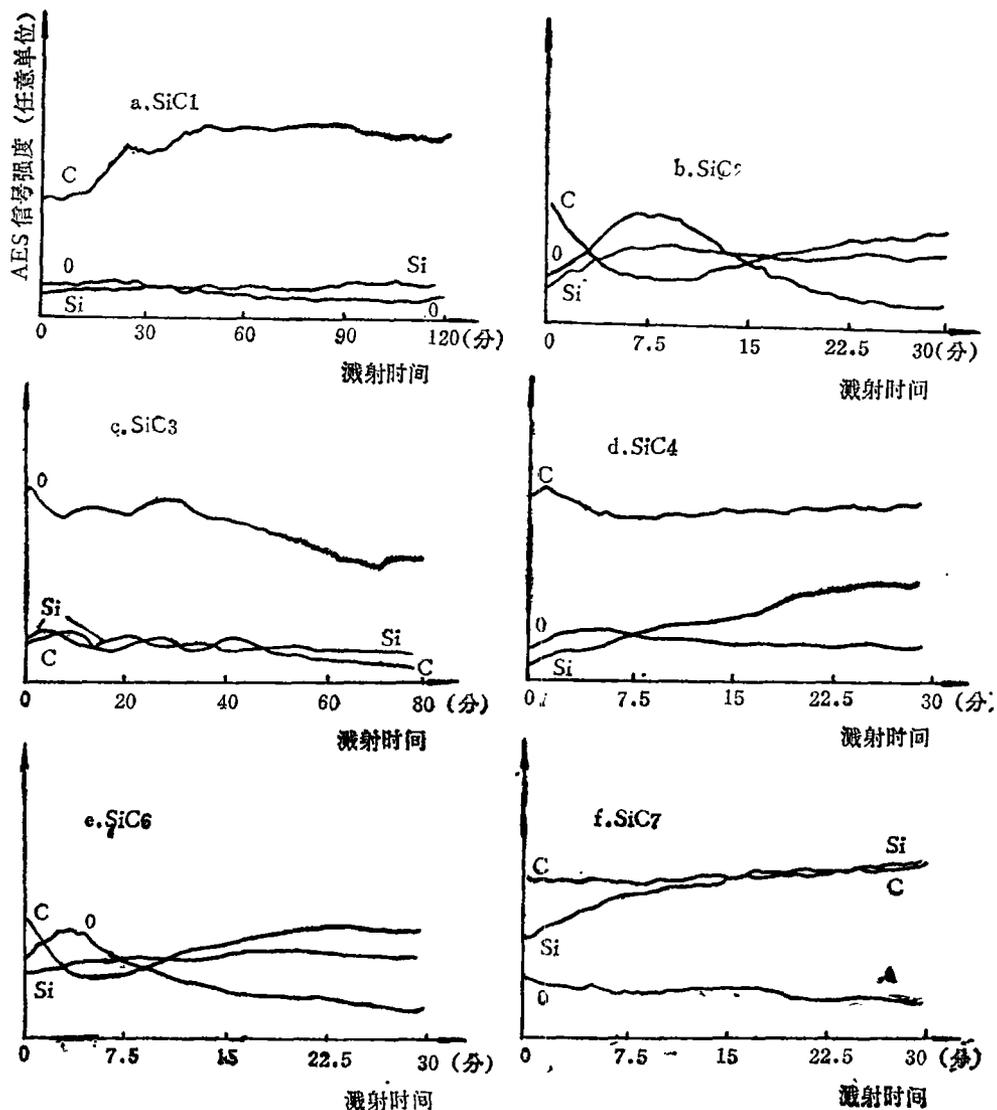


图 4 SiC 纤维的 AES 深度剖析

### 四、小 结

1. SiC 纤维的表面涂层经 500°C 热处理可以脱除。

2. SiC 纤维体相为超细的  $\beta$ -SiC 微晶结构。表面存在硅氧化物层, 可能为  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> 结构。在空气中 500°C 焙烧, 随时间增长, 纤维表面氧化硅层增厚, 表面游离碳含量减小。
3. SiC 纤维表面氧化硅层可溶于热的浓碱中。
4. SiC 纤维在室温下对浓 HNO<sub>3</sub> 稳定, 但可与热的浓 HNO<sub>3</sub> 作用而表面被氧化。

### 参 考 文 献

- [1] 矢岛圣使, 日本原子力学会志, 17, 474~476, (1975).  
化学工业, 28, 743~745, (1975).  
材料, 25, 612~618, (1976).
- [2] S. Yajima, et al., Nature, Vol.261, No.5562, 683(1976), J. Amer. Ceramic Soc., 59(7-8), 324(1976).
- [3] S. Yajima, Trans. JSCM. Vol.3, No.1/2, 6(1977).
- [4] S. Yajima, et al., Nature, Vol.273, No.5663, 525(1978).
- [5] a. S. Yajima, et al., J. Mater. Sci., 13, 2569(1978).  
b. Y. Hasegawa, et al., J. Mater. Sci., 15, 720(1980).
- [6] S. Yajima, phil. Trans. R. Soc. Lond. A294, 419(1980).
- [7] Langley, H.S. et al., NASA Tech. Memo. 1981, NASA-TM-83122.
- [8] Towata Shinichi, Yamada Senichi, Nippon Kinzoku Gakkaishi, 47(2), 159(1983).
- [9] PHI 公司, Handbook of XPS operation.
- [10] 矢岛圣使, 林丈三郎, 太森守, 粉体および粉末冶金, 23, 7(1976).
- [11] Brooks, C.S., Decrescente, M.A. and Scola, D.A., J. Colloid Interface Sci., 27(4), 774(1968).

## Surface Analysis of Silicon Carbide Fibre

Tang Sheng    Tong Yiqing

### Abstract

Using XPS, AES etc. electron spectroscopic techniques and TG, XRD etc. physical methods, surface properties of continuous SiC fibre made from polycarbosilicane precursors have been investigated. The effects of various pretreatment conditions on surface composition, construction and characters of the fibre have also been compared. The data show that the coating layer on the surface of SiC fibre can be removed by heat-treatment at the temperature of 500°C or by macerating with acetone; bulk construction in the SiC fibre may be ultra-fine crystallite of  $\beta$ -SiC; on its surface there is a layer of

silicon oxide, which may be  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> crystallite. When calcined at 500°C in the air, the layer of silicon oxide on the surface of the SiC fibre thickens and the free carbon content in the surface decreases with the calcinating time. This kind of silicon oxide in the surface layer of the SiC fibre has good stability in acids but is likely to dissolve in the hot concentrated alkalis.