

# 样品位置对碳材料 XRD 测试结果的影响

李同起 杨晓光 许正辉 孙银洁 王晓叶

(航天材料及工艺研究所先进功能复合材料技术国防科技重点实验室,北京 100076)

**文 摘** 为研究样品测试表面位置对碳材料 XRD 衍射峰特征和微结构的影响,采用  $\theta-\theta$  模式运行的 X 射线衍射仪对块状中间相沥青基碳材料进行了表征,并分析了测试样品表面高低对 XRD 衍射峰峰形和碳材料微结构参数的影响。结果表明:测试样品表面位置对碳材料的衍射峰峰形和碳材料微结构参数产生很大影响,主要表现为衍射峰强度显著降低、峰位置有较大偏移、峰半高宽有较大变化,造成了根据这些参数计算的碳材料微结构参数有较大变化。这些影响与 X 射线衍射仪的工作原理有关,因此在利用 XRD 测试样品时需要严格控制样品表面在标准测试位置上。

**关键词** 碳材料, XRD, 微结构, 测试面位置, 峰形特征

## Influence of Testing Position on XRD Results of Carbon Material

Li Tongqi Yang Xiaoguang Xu Zhenghui Sun Yinjie Wang Xiaoye

(National Key Laboratory of Advanced Functional Composite Materials, Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

**Abstract** In order to clarify the influence of the tested surface altitude on the XRD peak features and the microstructure parameters of carbon material, an X-ray diffractometer, working in the mode of  $\theta-\theta$ , was used to characterize a bulk mesophase pitch-based carbon material. It was found that the tested surface altitude possessed significant influence on the XRD peak features and the microstructure parameters of carbon material. For example, the intensity of diffraction peak decreased obviously, the position of diffraction peak shifted to a large degree and width at half height of the peak changed greatly. These changes in peak features further caused the large variation in the microstructure parameters. These changes in peak features occurred on X-ray diffractometers due to their inherent working mechanism. Therefore, the surfaces of samples must be placed on the standard levels during testing.

**Key words** Carbon material, XRD, Microstructure, Tested surface level, Peak features

### 1 前言

碳材料的结构特征是决定其性能的重要因素, XRD 是表征碳材料微结构特征的重要技术手段之一<sup>[1~3]</sup>。碳材料的结构越趋近于理想石墨的有序碳层排列结构,其 XRD 谱图上就会出现越明显的衍射峰。一般来说,碳材料的 XRD 谱图上都存在 002 峰(在  $2\theta=26^\circ$  左右)、10 峰(在  $2\theta=42^\circ$  左右)、004 峰和 11 峰,随着其石墨化度的增加,逐渐出现 103 峰、104 峰和 105 峰,并且 10 峰和 11 峰分别逐渐分裂为两个独立的峰,即 100 峰、101 峰和 110 峰、112 峰,如图 1

所示。

碳材料的微结构参数(包括碳层间距  $d_{002}$ 、碳微晶尺寸  $L_c$  和  $L_a$ )是根据 XRD 衍射峰(主要是 002、10 峰)的位置、半高宽等峰形特征参数,结合布拉格方程和谢尔乐公式计算获得的<sup>[2]</sup>。

$$\text{布拉格方程: } d_{002} = \lambda / 2 \sin \theta \quad (1)$$

$$\text{谢尔乐方程: } L_c = 0.89 \lambda / (\beta_{002} \cos \theta_{002}) \quad (2)$$

$$L_a = 1.84 \lambda / (\beta_{10l} \cos \theta_{10l}) \quad (3)$$

式中:  $10l$  为 10 晶面的晶面指数,如 101 面对应  $l=1$ ;  $\lambda$  为入射 X 光的波长,对于 Cu 靶,  $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$ ;

收稿日期:2008-09-20

基金项目:国防科技工业技术基础科研项目(T032007B002);国家重点基础研究发展计划(973)项目(2006CB600907);国家安全重大基础科研项目(61380020202)

作者简介:李同起,1977 年出生,博士,高级工程师,主要从事碳基材料及其抗氧化防护技术的研发。E-mail: tongqi\_li@126.com

$\beta$  为峰的半高宽;  $\theta$  布拉格衍射角。

由上述方程可以看出,获得真实的 XRD 衍射峰和精确的衍射峰峰形特征参数( $\beta$  和  $\theta$ ),对得到准确的碳材料微结构参数至关重要。衍射峰的这些特征参数与测试样品表面的高低位置密切相关,而这往往

被研究人员所忽视。本文将以  $\theta - \theta$  模式工作的 X 射线衍射仪为基础,研究碳材料样品测试表面高于和低于标准位置后 XRD 衍射峰峰形的变化,及样品测试表面高低对碳材料微结构参数的影响。

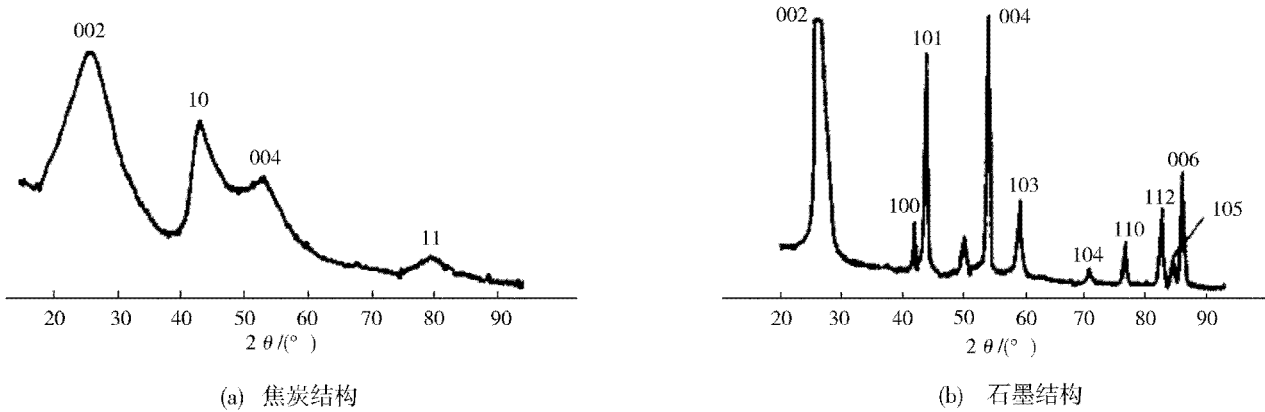


图 1 不同结构碳材料的 XRD 图谱<sup>[1]</sup>

Fig. 1 XRD spectra of different carbon materials

## 2 实验

以块状中间相沥青基碳材料为测试样品,采用机械加工法获取平整的测试表面。采用德国布鲁克产的 D8 型 X 射线衍射仪进行测试,该 X 射线衍射仪以  $\theta - \theta$  模式运行。测试条件为:管电压 40 kV,管电流 40 mA,步长  $0.01^\circ$ ,扫描范围  $20^\circ \sim 50^\circ$ 。通过改变碳材料测试表面的高度,获得不同的 XRD 衍射谱图。标准位置记为 Level 0,高于标准位置时记作 Level +  $n$ ,低于标准位置时记作 Level -  $m$ ,其中  $n, m$  为自然数,代表升高或降低的级别(每个级别间高低差约 1 mm)。

## 3 结果与讨论

### 3.1 样品表面高低位置对 002 衍射峰峰形特征和碳材料 $d_{002}$ 和 $L_c$ 的影响

图 2 给出了碳材料测试表面在不同高度下 002 衍射峰的峰形特征,图 3 给出了 002 衍射峰峰形特征参数随测试表面高度的变化情况。

由图 2 和图 3 可以看出:不论是高出还是低于标准位置,只要测试表面高度偏离标准位置,002 衍射峰强度就变弱,并且偏离越多,衍射峰强度越弱;当测试表面高于标准位置时,002 峰向高衍射角方向偏移,峰形变宽,并且高出标准位置越多,峰向高衍射角偏移越大,峰宽化现象越明显;当测试表面低于标准位置时,002 峰向低衍射角方向偏移,峰形变窄,并且低于标准位置越多,峰向低衍射角偏移越大,峰窄化现象越明显。

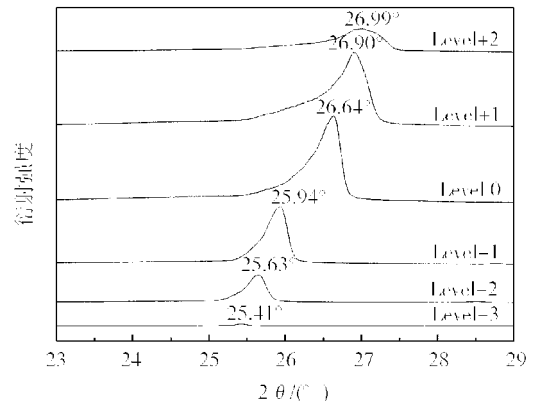


图 2 测试面不同高度获得碳材料的 002 衍射峰  
Fig. 2 002 diffraction peaks of carbon material with its tested surface at different levels

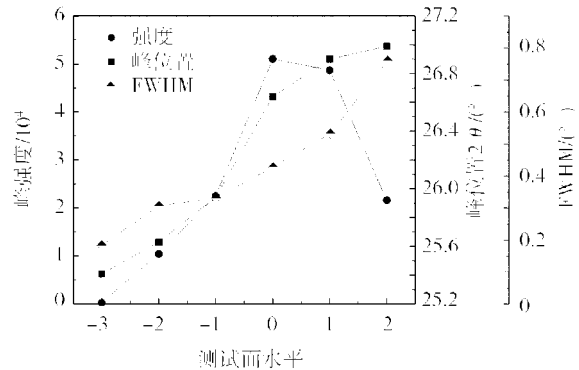


图 3 碳材料 002 衍射峰的特征参数与测试面高低位置的关系

Fig. 3 Changes of 002 peak features with altitude of tested surface

图4给出了根据上述002衍射峰特征参数计算得到的碳材料的 $d_{002}$ 和 $L_c$ 微结构参数。由图4可以看出:当测试表面高于标准位置时,样品的 $d_{002}$ 、 $L_c$ 均减小,并且偏离标准位置越多, $d_{002}$ 、 $L_c$ 减小幅度就越大;当测试表面低于标准位置时,样品的 $d_{002}$ 、 $L_c$ 均增加,并且偏离标准位置越多, $d_{002}$ 、 $L_c$ 增大幅度就越大。

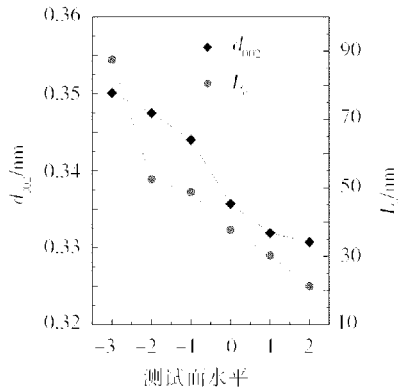


图4 测试表面高低位置与碳材料 $d_{002}$ 、 $L_c$ 的关系

Fig.4 Influence of surface level on  $d_{002}$  and  $L_c$  of tested carbon material

### 3.2 样品表面高低位置对10衍射峰峰形特征和碳材料 $L_a$ 的影响

图5给出了碳材料测试表面在不同高度下100和101衍射峰的峰形特征,图6给出了10衍射峰峰形特征参数随测试表面高度的变化情况。由图5和

图6可以看出:不论是高出还是低于标准位置,只要测试表面高度偏离标准位置,100和101衍射峰强度就变弱,并且偏离越多,衍射峰强度越弱,这与002峰的情况相同。当测试表面高于标准位置时,100和101峰都向高衍射角方向偏移,峰形变宽;并且高出标准位置越多,峰向高衍射角偏移越大,峰宽化现象越明显,这与002衍射峰的变化一致;当测试表面低于标准位置时,100和101峰向低衍射角方向偏移,并且低于标准位置越多,峰向低衍射角偏移越大。而半高宽则先变窄然后变宽,随着低于标准位置增多,峰宽化现象有加重的趋势。

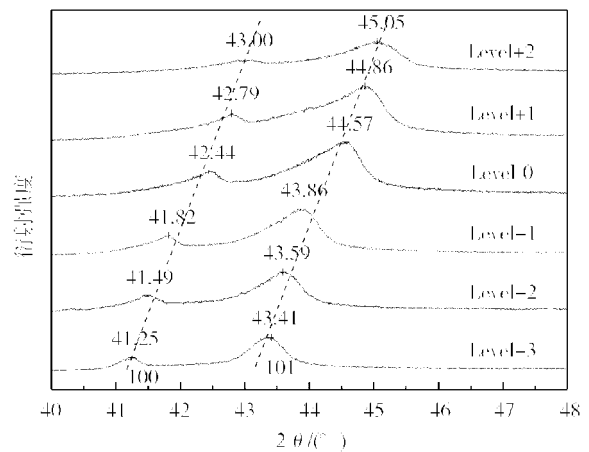


图5 测试面高度不同碳材料的100和101衍射峰

Fig.5 100 and 101 diffraction peaks of carbon material with its tested surface at different levels

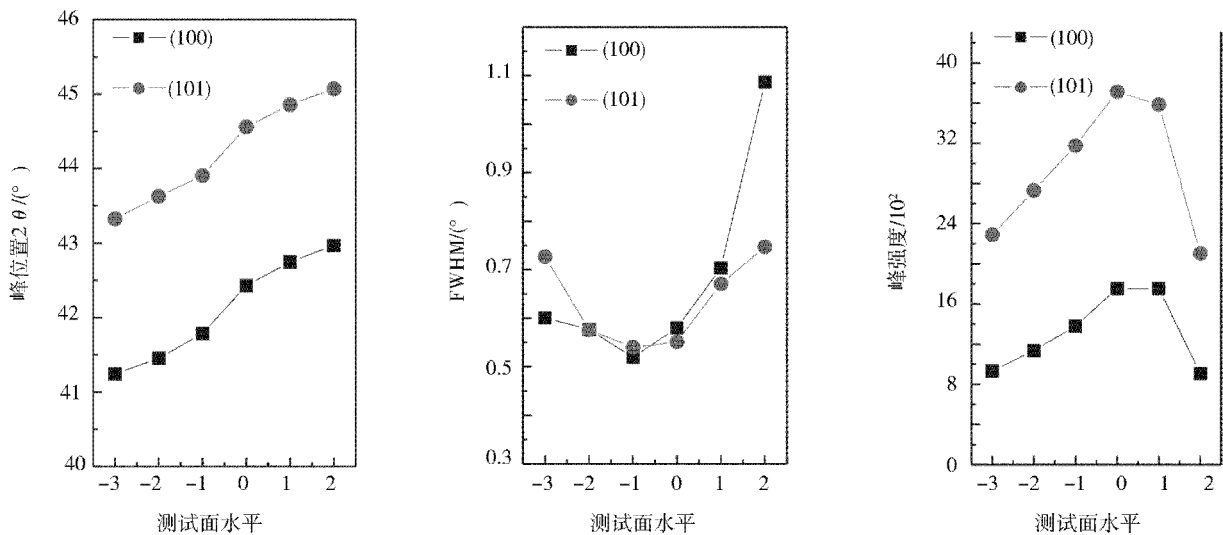


图6 碳材料100和101衍射峰的特征参数与样品测试面高低位置的关系

Fig.6 Feature changes of 100 and 101 peaks with level of tested surface

图7给出了根据上述100和101衍射峰特征参数计算得到的碳材料的微晶尺寸 $L_a$ 。由图7可以看

出:当测试表面高于标准位置时,获得的 $L_a$ 减小,并且高出越多, $L_a$ 减小幅度就越大;当样品位置低于标

准位置时,获得的  $L_a$  先增大,然后减小,随着降低的幅度增大, $L_a$  减小的幅度也越来越大。

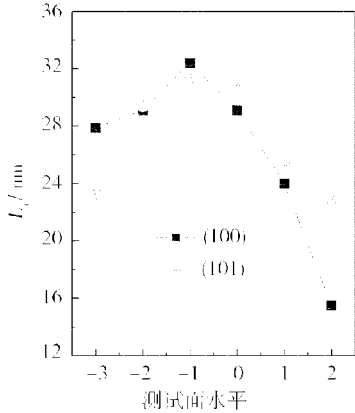


图7 样品测试表面高低位置与碳材料  $L_a$  的关系  
Fig.7 Influence of surface level on  $L_a$  of tested carbon material

### 3.2 讨论

对于以  $\theta-\theta$  模式运行的 XRD 而言,在对材料进行表征过程中,X 光源发生器和探测器在同一个圆周上以相同的速度作相对运行,如图 8 中圆周上的箭头所示。在任一时刻,X 光源发生器和探测器与 A - A' 之间的夹角都相同,即  $\theta = \theta_0$ 。虽然在入射光路上一一般都设有狭缝,用于会聚入射光,但照射到样品上的 X 光斑仍具有一定的尺寸,获得的 XRD 谱图反映的是一定区域内材料的平均微结构信息。

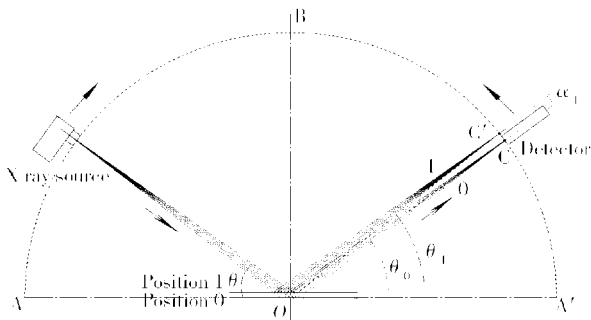


图8 样品在标准位置(Position 0)和高于标准位置(Position 1)时的 X 光路示意图

Fig.8 Schematic diagram of X ray when sample surface on standard (Position 0) and high level (Position 1)

当测试样品表面在标准位置(如图 8 和图 9 中的 Position 0)时,X 射线经过样品后的出射光线会在最大程度上照射到探测器中,此时探测到的信号最强。如果样品在  $\theta$  角度处恰好有衍射峰,则峰的位置就是探测器与 A - A' 面之间夹角的 2 倍(即  $2\theta$ )。

当测试样品表面高于标准位置(如图 8 中的 Po-

sition 1)时,出射光线会在 X 光源发生器和探测器所在圆周的竖直线 O - B 的左侧射出,并照射到圆周上的 C' 位置。由于此时探测器的位置在 C 点,出射光线很难被探测器探测到。由于出射光线本身并不是完全汇聚到一个点上,而是存在一定的光斑宽度,因此,当测试样品表面高出标准位置较小时,仍旧有少量的出射光线进入探测器内,只是探测到的信号比在标准位置时弱。随着高出标准位置增加,C' 位置偏离 C 位置越来越多,进入到探测器中的衍射光线越来越少,XRD 衍射峰的信号就越来越弱。当测试样品表面高出标准位置太多时,就探测不到衍射光线,因此衍射峰也就不会出现。同时,由于 C' 位置对应的角度  $\theta_1$  大于  $\theta_0$ ,只有较高衍射角处的部分出射光线能够进入到探测器中,获得的样品的衍射峰位置向高衍射角方向偏移。

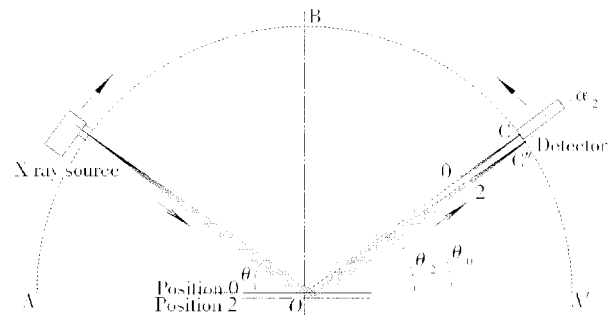


图9 样品在标准位置(Position 0)和低于标准位置(Position 2)时的 X 光路示意图

Fig.9 Schematic diagram of X ray when sample surface on standard (Position 0) and low level (Position 2)

当测试样品表面低于标准位置(如图 9 中的 Position 2)时,出射光线会在 X 光源发生器和探测器所在圆周的竖直线 O - B 的右侧射出,并照射到圆周的 C'' 位置。与高出标准位置时的情况类似,此时进入到探测器中的出射光线也较少,获得的衍射峰的位置向低角度偏移。

由上面的分析可知,样品只有在标准位置上才能得到反映样品真实结构的 XRD 衍射谱图。但需要指出,即使在该位置上进行 XRD 测定,也需要对获得的谱图进行修正,因为样品有一定的厚度,不同厚度处获得的衍射峰的位置和强度有差异,这也是衍射峰容易出现宽化的一个原因。对于碳材料而言,X 射线在其内部的探测深度较大(一般可达几十微米),在测试厚度较大的固体材料时尤其需要注意。此外,利用

内标物对 XRD 谱图进行校正可以有效校正峰的偏移,通常采用的内标物为单晶硅粉。对于块状碳材料而言,可以采用硅外标的方法(即在测试表面撒一薄层单晶硅粉)对 XRD 谱图进行校正。但应当指出,即使使用了内标或外标物质,仍不能解决由于样品高低位置造成的衍射峰峰形宽化或窄化问题,在此基础上得到的碳材料的微结构参数仍存在误差,甚至错误。因此,在进行碳材料的 XRD 测试时,即使采用了内标或外标物质,也需对样品的位置进行严格控制。

#### 4 结论

XRD 测试过程中,样品测试表面位置的高低对衍射峰的位置、强度和半高宽都有明显的影响,进而对材料微结构参数的量化产生较大影响。

(1)当样品位置高于标准位置时,衍射峰(002 峰和 10 峰)都向高角度偏移,峰半高宽增大,峰强度减弱,并且随着样品位置升高,这些特征明显加大。根据这些衍射峰特征计算得到的材料微晶尺寸  $L_c$  和  $L_a$  均减小。

(2)当样品位置低于标准位置时,衍射峰都向低

角度偏移,峰半高宽减小(002 峰)或先减小后增大(10 峰),峰强度减弱,并且随着样品位置降低,这些特征明显加大。根据这些特征计算得到的材料微晶尺寸  $L_c$  增大,而  $L_a$  先增大后减小。

因此,在进行 XRD 测试时,需要严格控制样品测试表面的高度在标准位置上,这对量化碳材料微结构参数用 XRD 图谱的获得尤为重要。

#### 参考文献

- 1 李同起. 碳质中间相结构的形成及其相关材料的应用研究. 天津大学博士学位论文,2005:26
- 2 Li T Q, Wang C Y, Liu X J et al. SEM analysis of the changes of carbon layer structure of mesocarbon microbeads heat-treated at different temperatures. Chinese Science Bulletin, 2004; 49(11): 1 105 ~ 1 110
- 3 Li T Q, Wang C Y, An B X et al. Preparation of graphitic carbon foam using size-restriction method under atmospheric pressure. Carbon, 2005; 43(9): 2 030 ~ 2 032

(编辑 李洪泉)

(上接第 63 页)

磨削深度时,磨削力随材料的晶粒大小、组织致密性、硬度、强度的变化而变化,且由于 SiC 硬度大,所以磨削力较大<sup>[5]</sup>。

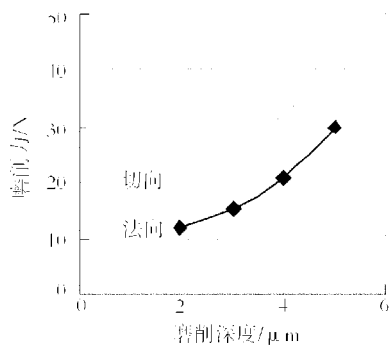


图 3 磨削深度与磨削力的关系

Fig. 3 Depth of grinding vs grinding force

#### 4.3 磨粒粒度对表面质量影响

磨粒粒度对表面质量的影响结果如表 1 所示。

表 1 砂轮粒度与表面质量关系

Tab. 1 Abrasive grain vs surface finish

砂轮粒度	磨削深度/ $\mu\text{m}$	磨削时间/min	表面粗糙度/ $\mu\text{m}$
W40	2	20	0.097
W10	2	20	0.048
W3.5	2	20	0.023

可以看出在相同的磨削深度下,砂轮粒度对表面质量的影响较大,但在砂轮粒度较大时,可以加大磨削深度,缩短磨削时间,以提高磨削效率。在用较小粒度的砂轮进行磨削时,应减小磨削深度,相应增加磨削时间,以提高 SiC 工件的表面质量。

#### 5 结论

采用 ELID 磨削方法磨削 SiC 时,在优化的工艺参数(工作台横向速度 0.04 m/s,电极间隙 0.5 mm,脉间/脉宽 24  $\mu\text{s}$ /24  $\mu\text{s}$ ,电压 60 V)下,使用微细颗粒砂轮(W3.5)磨削 20 min,表面粗糙度为 0.023  $\mu\text{m}$ 。

#### 参考文献

- 1 姜守振,徐现刚,李娟等. SiC 单晶生长及其晶片加工技术的进展. 半导体学报,2007;28(5):810~814
- 2 肖强,马保吉. ELID 镜面磨削热源和热量分配模型. 西安工业学院学报,2004;(1):15~17
- 3 关佳亮. 氧化铝增韧陶瓷的高效 ELID 精密磨削实验研究. 金刚石与磨具磨料工程,2006;(2):68~69
- 4 金卫东. 硬脆材料氮化硅陶瓷 ELID 超精密磨削技术研究. 天津大学博士论文,2004:8~16
- 5 张春河,林彬,韩建华. ELID 超精密镜面磨削过程中磨削力变化的试验分析. 航空精密制造技术,1998;(3):25~28

(编辑 李洪泉)