

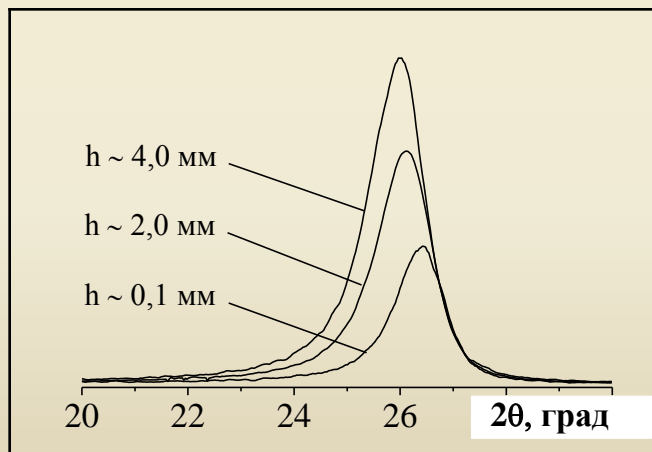
ДИАГНОСТИКА СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНЫХ И УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ

Тюменцев В.А., Фазлитдинова А.Г.

Челябинский государственный университет E-mail tyum@csu.ru

При применении рентгеноструктурного анализа для определения параметров кристаллической решетки, размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) и текстуры полимерных и углеродных волокнистых материалов возникает ряд проблем:

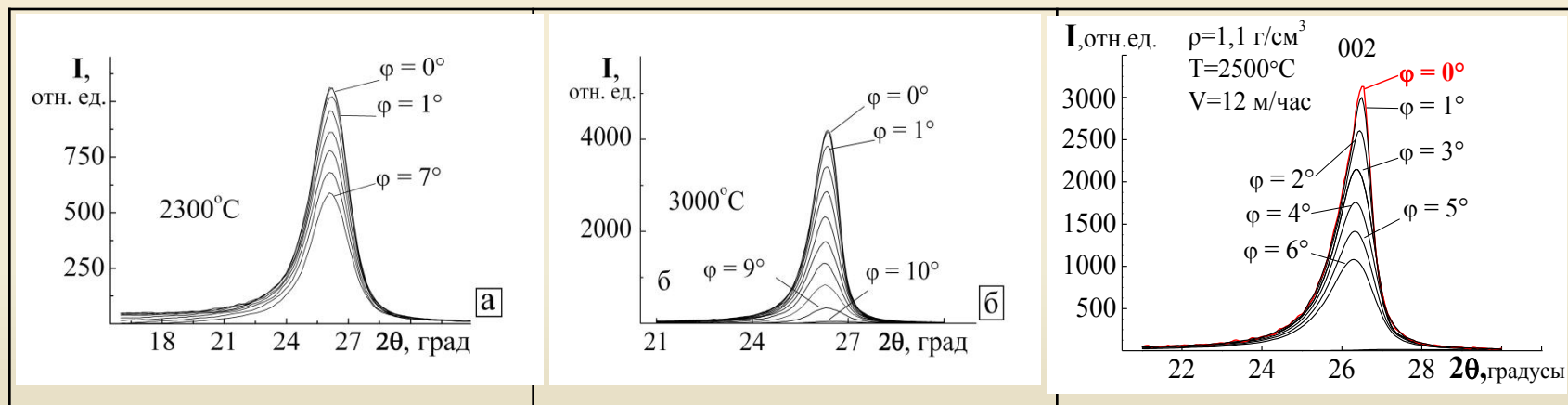
1) – большая глубина проникновения рентгеновских лучей обуславливает участие в формировании дифрагированного пучка объемами исследуемого вещества, расположенными существенно ниже плоскости самофокусировки по Бреггу-Брентано, что приводит к искажению профиля максимума;



Фрагменты рентгенограмм трех образцов углеродных волокон, отличающихся только толщиной h слоя углеродных нитей: h – $\sim 0,1$ мм, 2, 3 – стопки свободно лежащих жгутов в кювете высотой ~ 2 мм и ~ 4 мм соответственно. Углеродные нити уложены параллельно друг другу. Вычисленные межплоскостные расстояния d_{002} и размеры L_{002} ОКР существенно отличаются и равны 3,401, 3,449, 3,463 нм и 8,2, 7,34, 7,28 нм соответственно.

2) – материал может быть полидисперсен, включать ОКР, параметры структуры которых (межплоскостное расстояние и размеры ОКР) несколько отличаются.

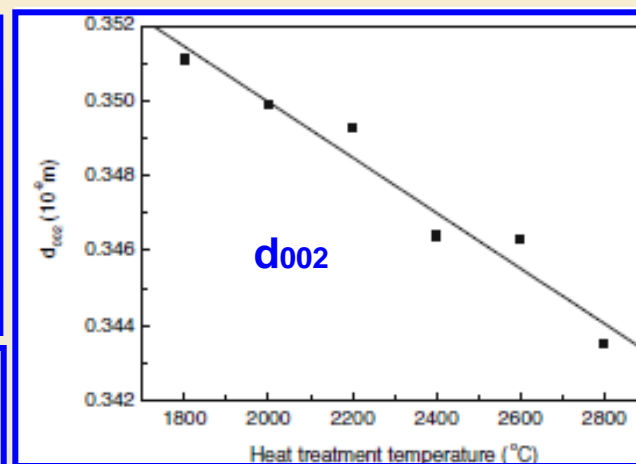
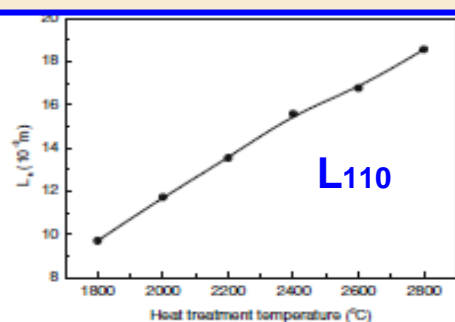
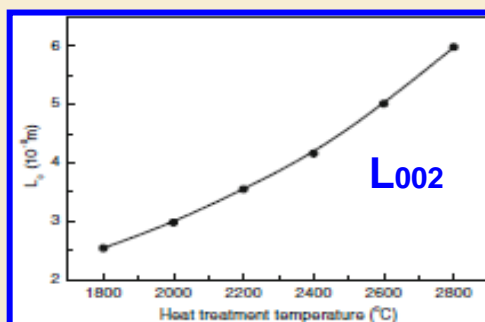
В результате профили дифракционных максимумов становятся асимметричными. Вычисляемая по центру тяжести и интегральной ширине таких асимметричных максимумов информация не отражает реальную структуру материала.



Профили дифракционных максимумов 002 ОКР, ориентированных к оси волокна под углом φ к оси волокна, полученного при 2300 (а), 3000°C (б) и в присутствии добавки бора.

Зависимости размеров ОКР и d_{002} от температуры получения углеродного волокна

Значения L и d обычно вычисляют по полуширине и положению центра тяжести асимметричных максимумов, которые не описываются функциями Лоренца, Гаусса или Войта.



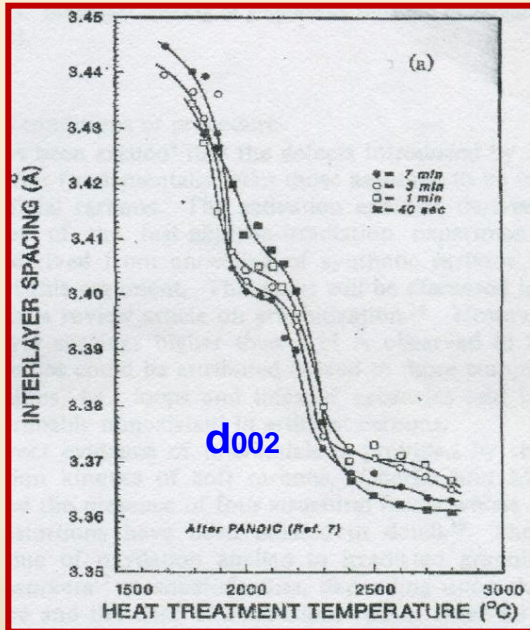
Effect of microstructure on the mechanical properties of PAN – based carbon fibers during high-temperature grafitization.

F. Liu, H. Wang J.Mater Sci. 2008

Текущее значение d_{002} используют для оценки характеристики структуры углеродных материалов – «степени» графитации:

$$G = (0,344 - d_{002}) / (0,344 - 0,3354)$$

Зависимости d_{002} от температуры и продолжительности получения углеродного материала



Lachter J., Bragg R.M. Interstitials in graphite and disordered carbons. // Phys. Rev. B. 1986. Vol. 33, N 12. P. 8903-8905

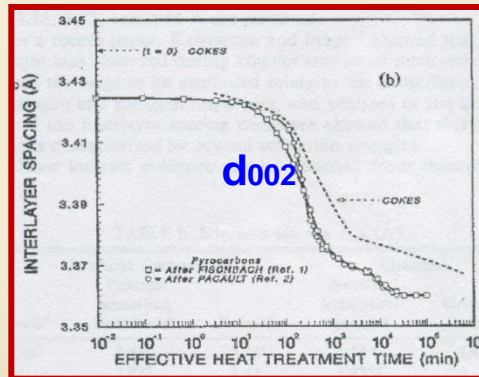


TABLE I. Interlayer spacing d_{002} (A).

Pandic ^a	Artificial Carbons		Graphite	
	Thermal annealing Fischbach ^b	Pacault ^c	Neutron irradiation Henson ^d	Grinding Tidjani ^e
3.44	3.44 ^f	3.44 ^f	3.44	3.435
...	3.425	3.42	3.425?	...
3.40	3.40	3.40
3.37	3.37	3.37	3.37	3.375
3.36	3.36	3.36	3.36	3.36

^aReference 7.

^bReference 1.

^cReference 2.

^dReference 10.

^eReference 11.

^fCorresponds to the initial d_{002} value of pitch cokes.

Асимметрия максимума может свидетельствовать о том, что в углеродном материале реализуется несколько метастабильных состояний, отличающихся значением d_{002} .

На основании имеющихся в литературе разрозненных экспериментальных данных высказывалось предположение, что в процессе высокотемпературной обработки углеродных материалов (*или механического диспергирования или облучения графита*) могут реализоваться следующие метастабильные состояния, отличающихся значением d_{002} :

0,335	нм – компонента K1
0,337	нм – компонента K2
0,340	нм – компонента K3
0,3425	нм – компонента K4
0,344	нм – компонента K5
0,355/0,368	нм – компонента K6

Литература:

- Lachter J., Bragg R.M. Interstitials in graphite and disordered carbons. // Phys. Rev. B. 1986. Vol. 33, N 12. P. 8903-8905.
- Tadjani M., Lechter Jacil, Kabret T.S. and Bragg R.H. Structural disorder induced in graphite by grinding. // Carbon. 1986. V.24, N 4. P. 447-449.
- Kawamura K., Bragg R.H. Graphitization of pitch coke: changes in mean interlayer spacing, strain and weight. // Carbon. 1986. V.24, N 3. P. 301-309.
- Aladekomo J.B., Bragg R.H. Structural transformations induced in graphite by grinding: Analysis of 002 x-ray diffraction line profiles. // Carbon. 1990. V.28, N 6. P. 897- 906.
- Wang C.S., Wu G.T., Li W.Z. Litium insertion in ball-mulled graphite. // Journal of Power Sources. 1998. V. 76. P. 1-10.

Исследования выполнены на примере полиакрилонитрильных (ПАН) и углеродных волокон (дифрактометр D8 ADVANCE).

Для обеспечения условия самофокусировки дифрагированного пучка всем объемом вещества, материал располагали в виде тонкого ($\sim 0,1$ мм) слоя нитей.

Профили дифракционных асимметричных максимумов разлагали на компоненты с помощью программа Origin.

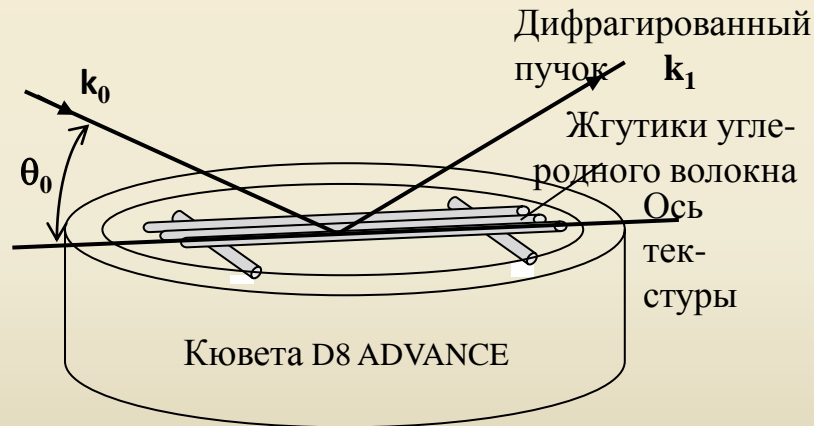
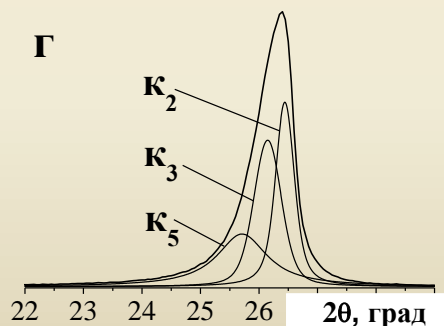
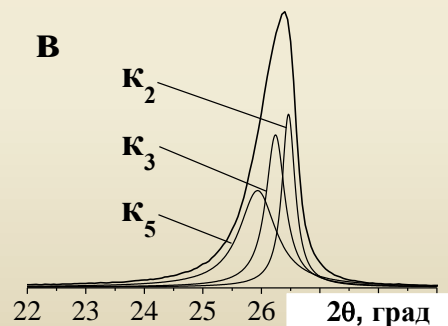
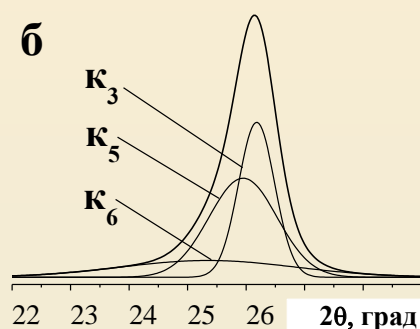
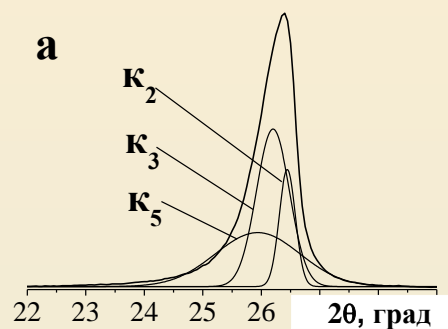


Схема укладки отрезков углеродных волокон в кювету. Ось текстуры углеродных волокон ориентируют параллельно плоскости, в которой лежат прямой (k_0) и дифрагированный (k_1) рентгеновские пучки.

Для сравнения результатов разделения экспериментально наблюдаемых асимметричных дифракционных максимумов 002 на симметричные, описываемые функцией Гаусса, Лоренца или Войта, были записаны рентгенограммы образцов УВ, отличающихся условиями получения.



Разделение профиля асимметричного дифракционного максимума 002 УВ-1 (а, в, г) и УВ-2 (б) на три компоненты, описываемые функцией Гаусса (а, б), Лоренца (в) и Войта (г).

Суммарный максимум компонент разложения совпадает с экспериментально наблюдаемым максимумом.

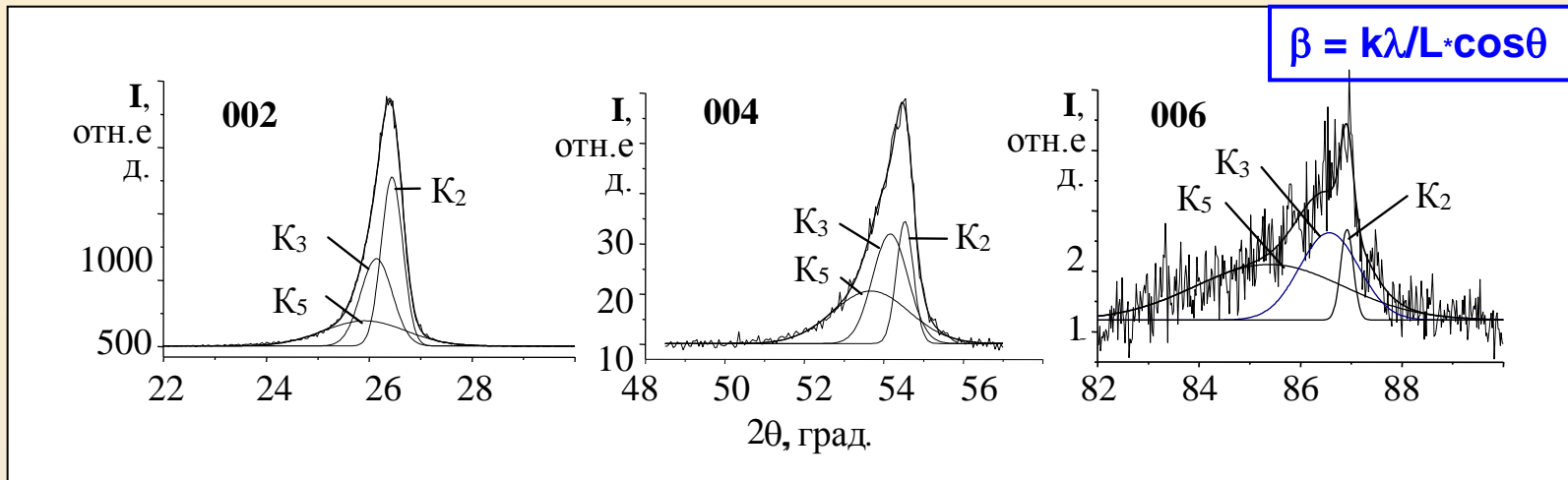
Значение коэффициента R^2 , вычисленное по результатам разложения максимумов, оказалось наибольшим при применении функции Войта и Гаусса, соответственно, 0,9995 и 0,9994.

Результаты обработки асимметричных максимумов 002 ($\varphi = 0^\circ$)

№	T, °C	v, м/ч	Межплоскостное расстояние, Å					Размеры ОКР, нм				
			d ¹ ₀₀₂	d ² ₀₀₂	d ³ ₀₀₂	d ⁴ ₀₀₂	d ⁵ ₀₀₂	L ¹ ₀₀₂	L ² ₀₀₂	L ³ ₀₀₂	L ⁴ ₀₀₂	L ⁵ ₀₀₂
1	2500	12	-	-	3,396	3,422	3,50	-	-	14,0	5,6	2,9
2	3000	30	3,350	-	3,391	3,415	-	20,5	-	15,5	5,6	-
3	2450	15	-	-	3,385	3,413	3,50	-	-	18,6	6,3	3,0
4	2500	12	-	3,373	-	3,410	3,46	-	14,3	-	8,0	3,3
5	2600	12	3,362	-	3,398	-	3,44	23,2	-	11,0	-	4,2
6	2650	12	3,360	-	3,388	-	3,44	23,0	-	12,0	-	4,4
7	2650	20	-	3,370	-	3,412	3,48	-	14,3	-	7,5	3,3
8	2500	10,5	3,348	3,379	3,406	-	-	27,9	17,3	6,3	-	-
9	2500	12	3,359	-	3,394	-	3,45	24,9	-	10,2	-	4,0

Влияние температуры T, скорости транспортирования v,
на компонентный состав и параметры структуры углеродных волокон.
Исходные жгуты 3-7 и 8,9 до высокотемпературной обработки пропитаны
борсодержащим раствором плотностью 1,035 и 1,1 г/см³ соответственно

Результаты обработки асимметричных максимумов 002, 004, 006 ($\varphi = 0^\circ$)

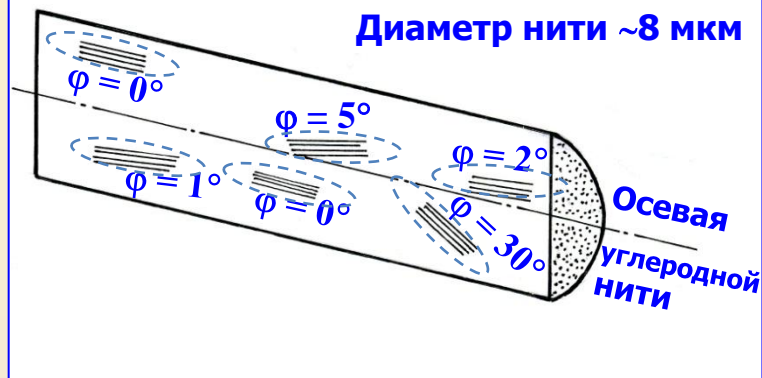


Жгут волокна получен при 2600 °С, пропитка борсодержащим раствором

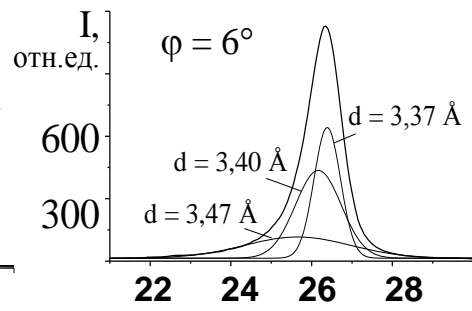
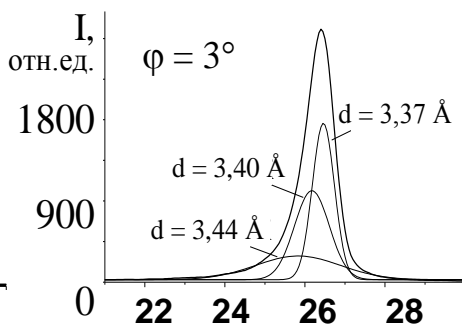
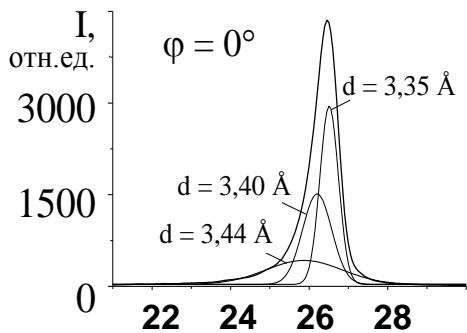
hkl	Межслоевое расстояние, ангстрем			Средние размеры ОКР компонент, нм			Соотношение компонент $K_2 : K_3 : K_5$
	d^2_{002}	d^3_{002}	d^5_{002}	L^2_{002}	L^3_{002}	L^5_{002}	
002	3,370	3,408	3,438	20,5	14	5,5	43 : 33 : 24
004	1,682	1,693	1,707	22	10,5	5	21 : 39 : 40
006	1,120	1,124	1,136	45,5	10	4	8 : 35 : 57

Схема расположения структурно упорядоченных областей (ОКР) в материале углеродной нити

Диаметр нити ~8 мкм



Профили дифракционных максимумов ОКР, ориентированных под углами 0, 3 и 6° относительно оси волокна



2θ , градус

Изменяются интегральная ширина максимумов и значения межплоскостного расстояния

Результаты обработки асимметричных максимумов 002 (угол ориентировки ОКР φ изменяется от 0 до 6°)

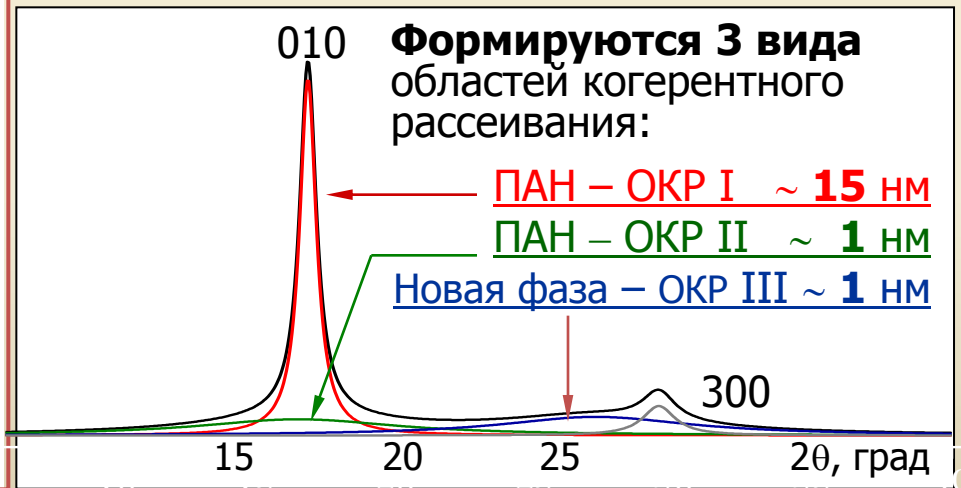
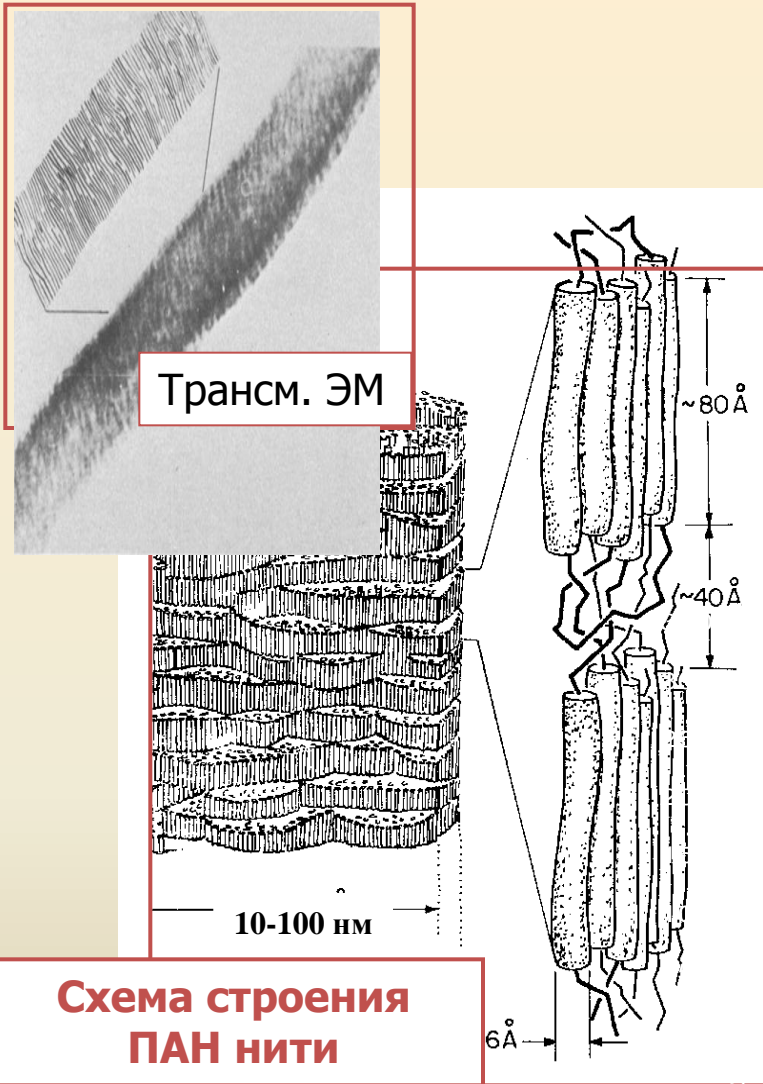
T, °C	φ , °	Межслоевое расстояние, ангстрем					Средние размеры ОКР, нм					Содержание компонент, %				
		d^1_{002}	d^2_{002}	d^3_{002}	d^4_{002}	d^5_{002}	L^1_{002}	L^2_{002}	L^3_{002}	L^4_{002}	L^5_{002}	K_1	K_2	K_3	K_4	K_5
2650 До- бав- ка В	0	3,35	-	3,40	-	3,44	22	-	11,5	-	4	29	-	44	-	27
	3	-	3,37	3,40	-	3,44	-	19	10	-	3	-	31	44	-	25
	6	-	3,37	3,40	-	3,47	-	16,5	8	-	2,5	-	26	46	-	28
3000	0	3,35	-	3,40	3,42	-	21	-	15,5	5	-	38	-	34	28	-
	1	3,36	-	3,40	-	3,43	20,5	-	14	-	4,5	40	-	35	-	25
	2	3,36	-	3,40	-	3,44	19	-	12	-	3,5	46	-	33	-	21
	3	3,36	-	3,41	-	3,44	18	-	13	-	4	45	-	31	-	24
	4	-	3,37	3,41	-	3,46	-	17	11	-	3	-	45	34	-	21
	5	-	3,37	3,41	-	3,47	-	17	9,5	-	3	-	40	40	-	20
	6	-	3,38	-	3,426	3,49	-	14	-	8	2	-	54	-	26	20

Результаты разложения характерного для структуры ПАН максимума 010 на минимальное число компонент, описываемых функцией Лоренца, показывают, что кристаллическая составляющая материала ПАН нити представлена двумя видами ОКР, отличающимися на порядок средними размерами.

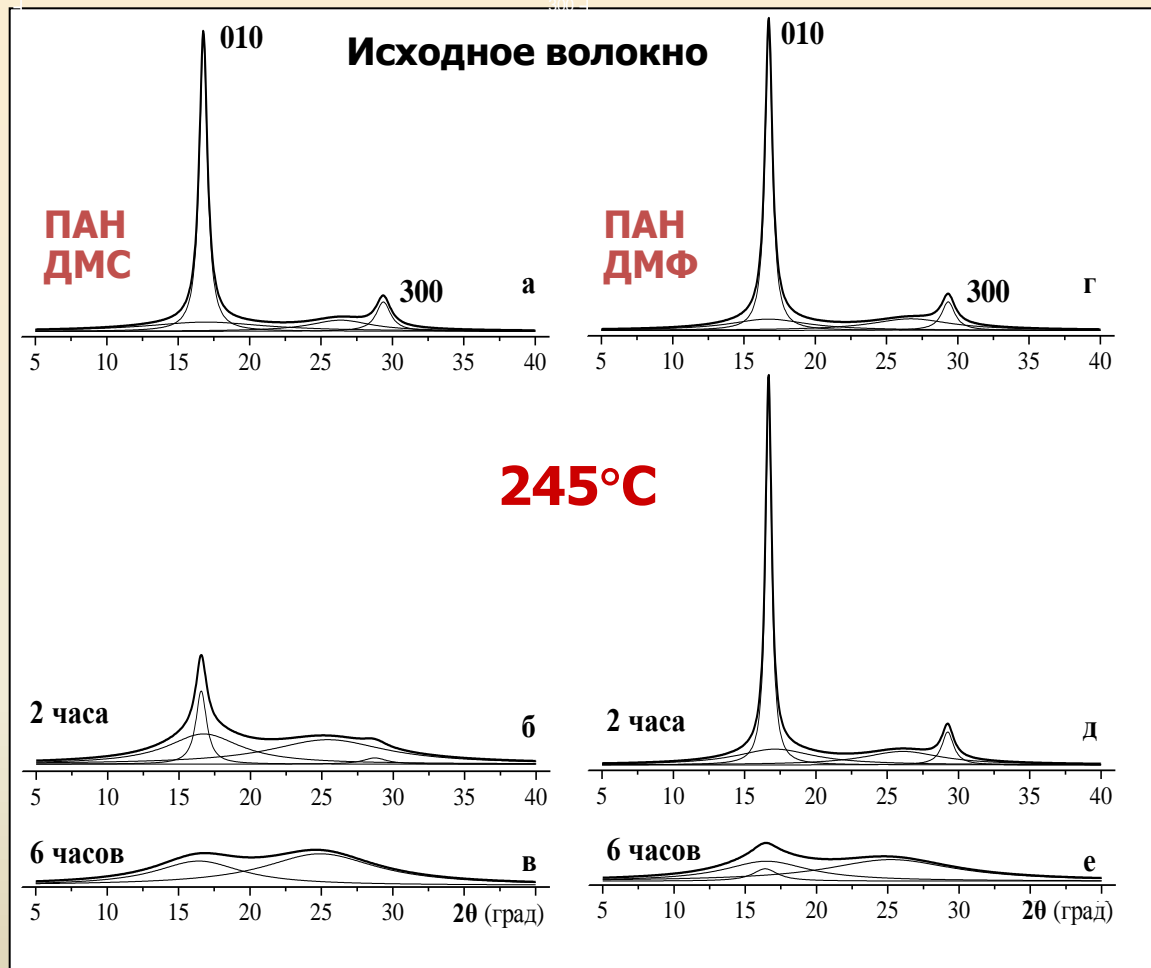
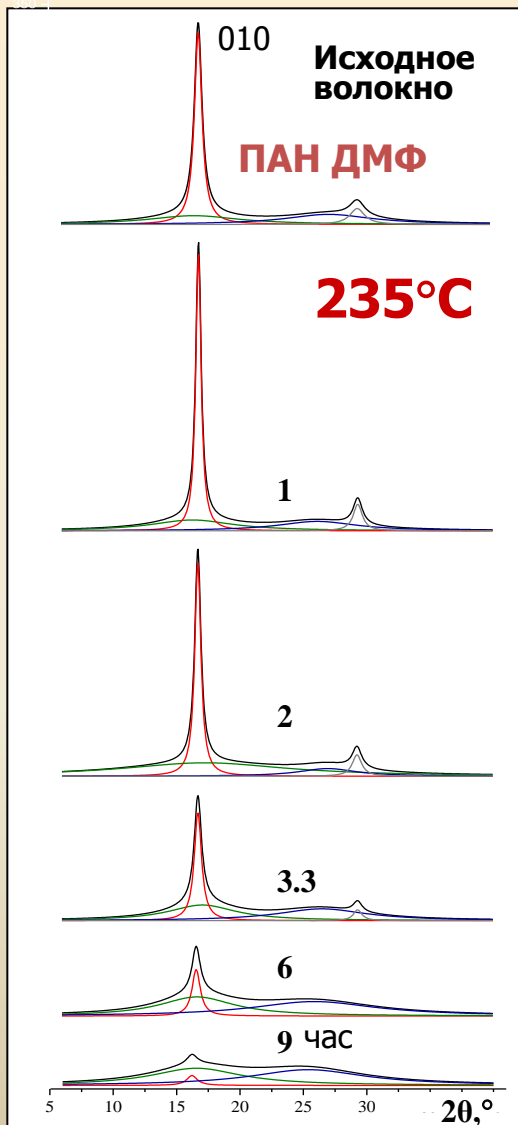
На начальной стадии изотермической термостабилизации ПАН наблюдается увеличение размеров крупных ОКР и повышение текстуры материала.

Фазовый переход структуры ПАН в структуру термостабилизированного волокна развивается путем формирования в локальных микрообъемах размером порядка одного нанометра новой высокодисперсной фазы.

Структура ПАН нити

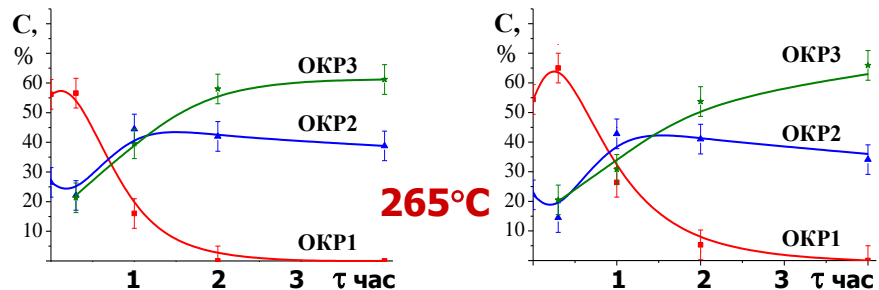
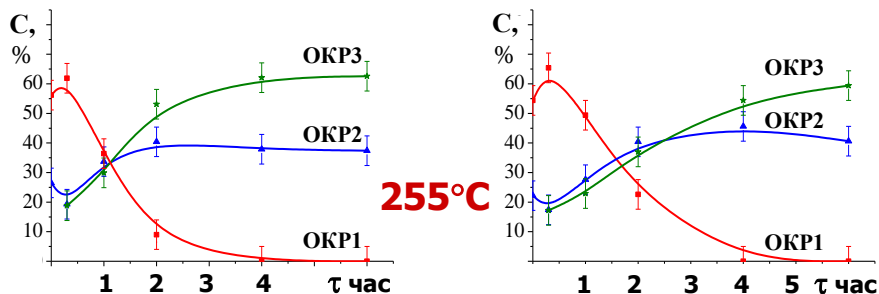
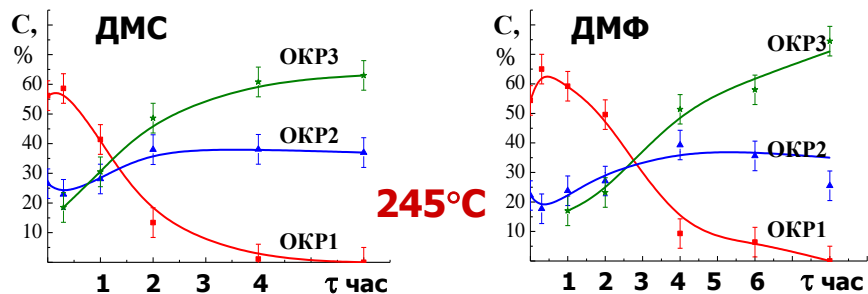


Тонкая структура ПАН волокна на разных стадиях термостабилизации

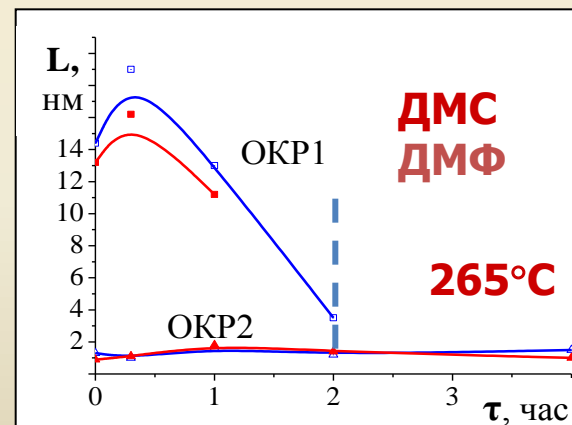
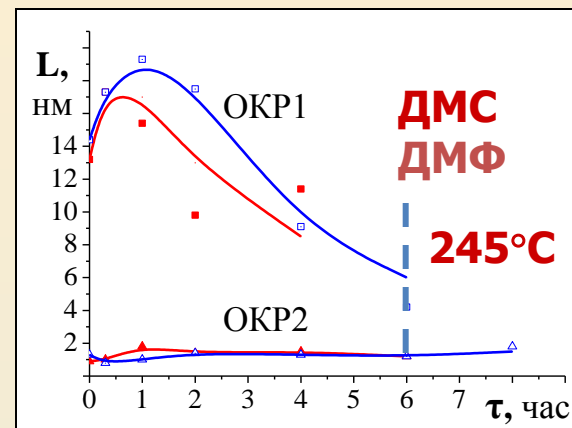


Структурные преобразования ПАН - ДМС технология развиваются активнее

Изменение тонкой структуры ПАН волокна в процессе термостабилизации



Изменение фазового состава ПАН в процессе изотермической обработки



Изменение средних размеров ОКР1 и ОКР2