

## ДИФРАКЦИЯ И РАССЕЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

УДК 677.494:548.73:620.187

### ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫМИ И ЭЛЕКТРОННО- МИКРОСКОПИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

© 2019 г. М. С. Фоломешкин<sup>1,2,\*</sup>, Ю. В. Писаревский<sup>1,2</sup>, П. А. Просеков<sup>1,2</sup>, Ю. А. Волковский<sup>1,2</sup>,  
А. С. Кумсков<sup>1,2</sup>, Ю. В. Григорьев<sup>1,2</sup>, Е. А. Лигачева<sup>3</sup>, А. В. Таргонский<sup>1,2</sup>,  
А. Е. Благов<sup>1,2</sup>, М. В. Ковальчук<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup> Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

<sup>3</sup> Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет), Москва, Россия

\*E-mail: folmaxim@gmail.com

Поступила в редакцию 16.04.2018 г.

После доработки 16.04.2018 г.

Принята к публикации 27.04.2018 г.

Развита методика исследований структуры углеродных волокон с применением рентгенодифракционных и электронно-микроскопических методов. Для образцов коммерческих углеродных волокон из полиакрилонитрила методом рентгеновской дифрактометрии получена информация о средних параметрах кристаллической структуры. Методами электронной микроскопии подтверждены дифракционные данные и получена информация о макроструктуре волокон. На основании совокупности полученных результатов проведен сравнительный анализ структуры и качества исследуемых образцов.

DOI: 10.1134/S0023476119010089

#### ВВЕДЕНИЕ

Известно, что углеродные волокна (УВ) обладают обширным комплексом полезных свойств, определяемым главным образом графитоподобной кристаллической структурой волокон. Это обуславливает востребованность УВ в различных сферах промышленности, где предъявляются особые запросы на прочность, легкость и стойкость материалов [1–4].

На сегодняшний день в Российской Федерации стоит задача развития новых технологий для производства УВ, отвечающих высоким функциональным требованиям [5–7]. Для разработки оптимальных технологических условий критически важным является развитие методов структурной характеристики и оценки качества УВ на всех стадиях производства.

Целью настоящей работы является развитие на основе [8] методики исследования и оценки качества структуры УВ с применением рентгенодифракционных и электронно-микроскопических (ЭМ) методов: определение условий получения рентгеновских дифрактограмм для расчета параметров кристаллической структуры; получение ЭМ-изображений структуры; сравнительный анализ структуры образцов УВ из полиакрило-

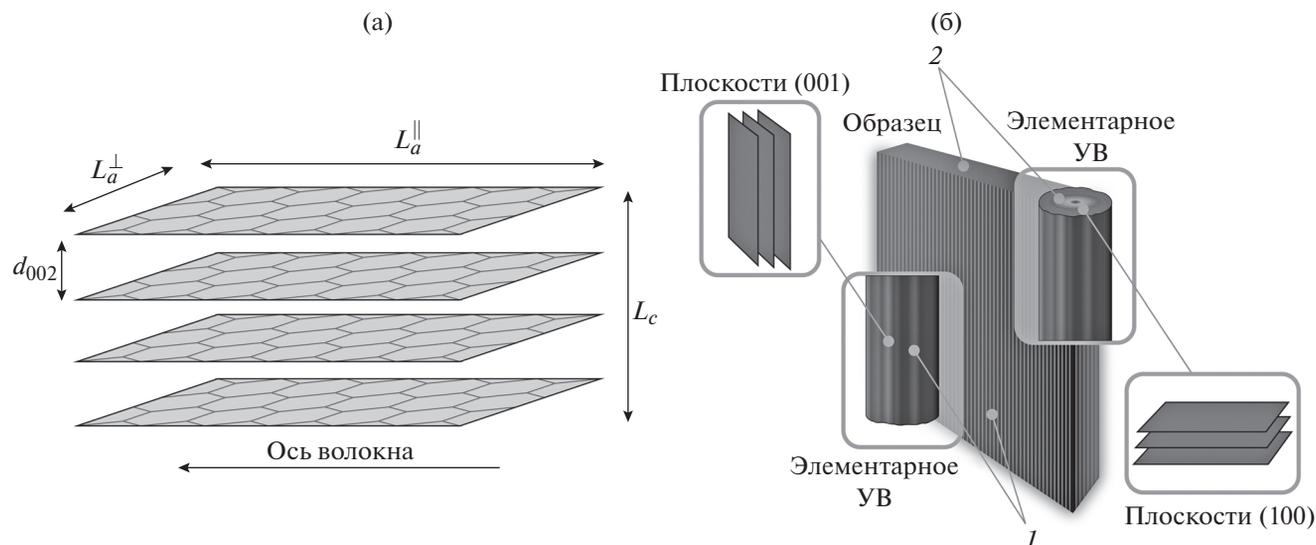
нитрила (ПАН) на основании полученных взаимодополняющих данных.

#### ИССЛЕДУЕМЫЕ ОБРАЗЦЫ

Структура УВ традиционно описывается следующими параметрами [1]: эффективными размерами кристаллитов (средними размерами областей когерентного рассеяния (ОКР)) в заданных направлениях ( $L_c$  – размер в направлении, перпендикулярном графитовым слоям,  $L_a^{\parallel}$  – размер вдоль слоев в направлении, параллельном оси УВ,  $L_a^{\perp}$  – размер вдоль слоев в направлении, перпендикулярном оси волокна); средним межплоскостным расстоянием в кристаллитах ( $d_{002}$ ) (рис. 1а).

Характерной особенностью структуры большинства производимых УВ является наличие текстуры (кристаллиты преимущественно ориентированы вдоль оси волокна) [2, 3], что необходимо учитывать при определении структурных параметров волокон.

В качестве исследуемых образцов в работе использовались коммерческие УВ-ПАН марок



**Рис. 1.** Схематическое изображение кристаллита в волокне (а), укладки УВ для рентгенодифракционных исследований (рамка не изображена) (б); 1 – боковая поверхность УВ, 2 – торцы УВ.

ВМН-4, УК, УК-П, отличающиеся технологическими параметрами процесса производства.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

С целью проведения рентгенодифракционных исследований УВ укладывались в параллельные “пучки” и закреплялись на рамках из полипропилена (рис. 1б), которые затем устанавливались на столике–держателе образцов рентгеновского дифрактометра. Для исследования УВ ЭМ-методами использовались отдельные элементарные волокна.

Рентгенодифракционные исследования проводились с использованием дифрактометра SmartLabRigaku (излучение  $\text{MoK}\alpha$ , расходимость пучка  $0.005^\circ$ ). Регистрация дифракционных зависимостей осуществлялась в режиме  $\theta/2\theta$ -сканирования в диапазоне углов  $2\theta$  от  $5^\circ$  до  $40^\circ$  с шагом  $0.01^\circ$ . В эксперименте для каждого из образцов использовались две схемы дифракции: геометрия дифракции от боковой поверхности (на отражение, геометрия Брэгга); геометрия дифракции от торцов волокон (на прохождение, геометрия Лауэ) (рис. 1б). Использование двух схем дифракции обусловлено наличием текстуры в УВ, что не позволяет определить все требуемые размеры кристаллитов с использованием одной геометрии дифракции. Интенсивность дифрагированного пучка регистрировалась NaI-детектором. Индексирование дифракционных отражений проводилось в соответствии с гексагональной решеткой графита.

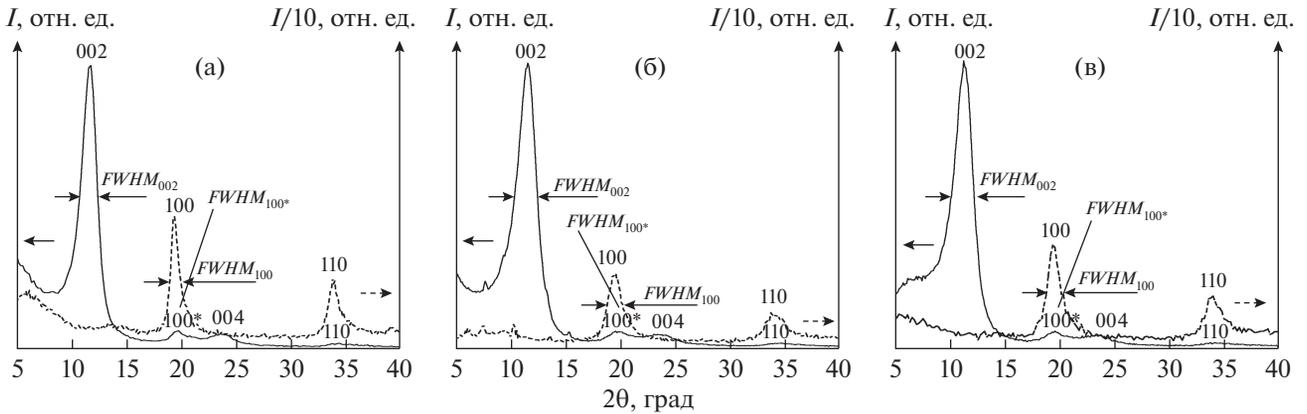
Исследования с целью определения размерных характеристик отдельных волокон, а также пробоподготовка образцов для просвечивающей электронной микроскопии проводились методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием двулучевого электронно-ионного электронного микроскопа FEI Scios (FEG, 30кВ). Применение РЭМ позволило исследовать поверхность образца с высоким разрешением (до 1 нм в электронном пучке и до 7 нм в ионном) и приготовить срезы с помощью сфокусированного ионного пучка с целью дальнейшего исследования методом высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ВРЭМ) [9]. Изучение структуры волокон в субнанометровом диапазоне проводилось с помощью просвечивающего электронного микроскопа FEI Osiris, оборудованного источником с полевой эмиссией, при ускоряющем напряжении 200 кВ.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Рентгенодифракционные исследования.* Экспериментальные результаты дифракционных исследований образцов УВ марок ВМН-4, УК, УК-П представлены на рис. 2.

Средние межплоскостные расстояния  $d_{002}$  были определены по положению максимумов 002 (рис. 2) дифракционных зависимостей для боковой поверхности образцов УВ (рис. 1б).

Эффективные размеры кристаллитов  $L_c$ ,  $L_a^{\parallel}$  и  $L_a^{\perp}$  (размеры ОКР  $L_{002}$ ,  $L_{100}$ ,  $L_{110}$ ) были определены в соответствии с формулой Селякова–Шеррера



**Рис. 2.** Экспериментальные зависимости дифракционного отражения образцов УВ: ВМН-4 (а), УК (б), УК-П (в). Сплошные линии – отражение от боковой поверхности УВ, штриховые – от торцов волокон; 002, 004, 100, 100\*, 110 – дифракционные индексы отражений от кристаллографических плоскостей 001, 100, 110.

по уширению (полуширине,  $FWHM$ ) дифракционных максимумов 002, 100, 100\* (рис. 2):

$$\begin{aligned}
 L_c &= L_{002} = \frac{k\lambda}{FWHM_{002} \cos(\theta_{002})}, \\
 L_a^{\parallel} &= L_{100} = \frac{k\lambda}{FWHM_{100} \cos(\theta_{100})}, \\
 L_a^{\perp} &= L_{110} = L_{100^*} \cos(30^\circ) = \\
 &= \frac{k\lambda}{FWHM_{100^*} \cos(\theta_{100^*})} \cos(30^\circ),
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

где  $k$  – коэффициент формы частиц (фактор формы), принятый равным единице. Так как формула (1) не учитывает распределение кристаллитов по форме и размерам, для сравнительного анализа достаточно принять  $k = 1$  [10].

Таким образом, размеры  $L_c$  (рис. 1а) определены по  $FWHM_{002}$ ,  $L_a^{\perp}$  – по  $FWHM_{100^*}$  дифракционных картин от боковой поверхности образцов УВ (рис. 1б), а  $L_a^{\parallel}$  – по  $FWHM_{100}$  дифракционных картин от торцов УВ. Интенсивность линий 110 на дифрактограммах от боковой поверхности волокон слишком мала, поэтому параметр  $L_a^{\perp}$  был определен для кристаллитов, разориентированных относительно оси волокон на  $30^\circ$  и дающих отражение 100 (рис. 2) (при допущении о равенстве размеров кристаллитов независимо от их ориентации).

Для учета уширения дифракционных максимумов эталон не использовался, так как для сравнительного анализа достаточным является получение дифракционных данных при одинаковых условиях экспериментов.

Полученные значения структурных параметров исследуемых образцов УВ приведены в таблице.

Полученные результаты рентгенодифракционных исследований характеризуют средние по

объему образцов параметры, исходя из которых можно судить о степени совершенства кристаллической структуры УВ. Так, УВ ВМН-4 обладают более совершенной кристаллической структурой (бóльшие размеры кристаллитов и меньшее межплоскостное расстояние в них) по сравнению с образцами УК и УК-П, которые обладают схожей кристаллической структурой, значения их структурных параметров отличаются незначительно.

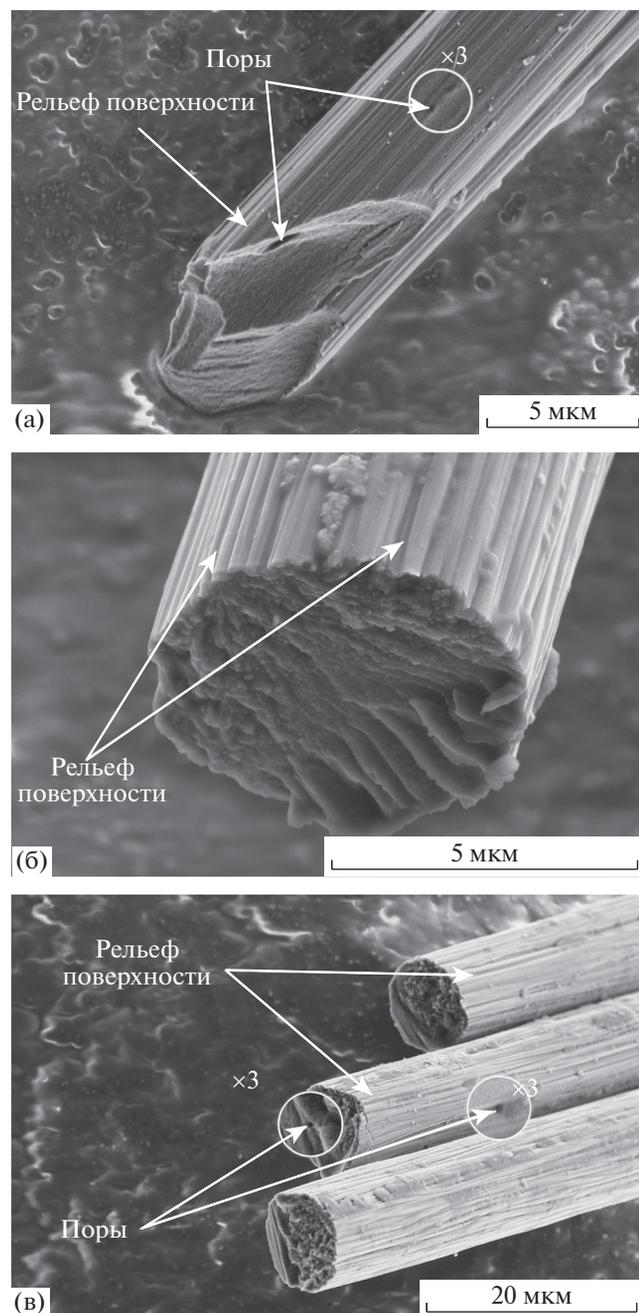
От волокон ВМН-4 можно ожидать большего продольного модуля упругости в сравнении с УК и УК-П, так как для УВ с более совершенной кристаллической структурой имеет место улучшение механических характеристик в направлении, параллельном оси волокна [3].

*Электронно-микроскопические исследования.* Полученные методами РЭМ и ВРЭМ изображения образцов УВ марок ВМН-4, УК, УК-П приведены на рис. 3 и 4.

В объеме волокон ВМН-4 видно наличие дефектов в виде пор. Поры также присутствуют на внешней поверхности волокна, а сама поверхность обладает рельефом (рис. 3а). В объеме и на внешней поверхности волокон УК не видно наличия пор; поверхность обладает более заметным рельефом по сравнению с УВ ВМН-4 (рис. 3б). В объеме волокон УК-П присутствуют поры значительно меньших размеров, нежели в УВ ВМН-4;

Значения структурных параметров исследуемых образцов УВ

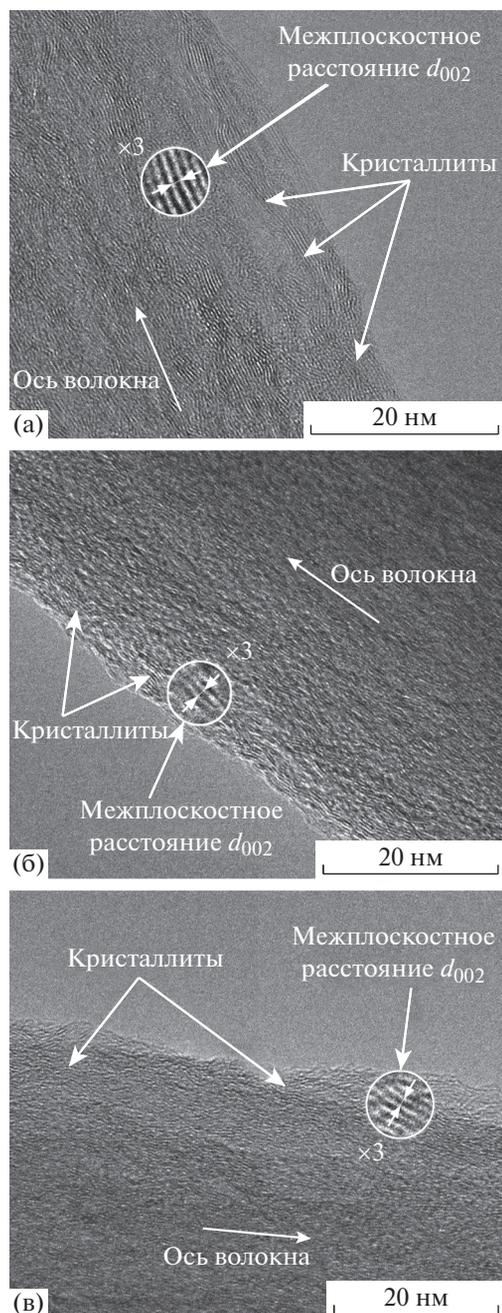
УВ	$d_{002}$ , нм	$L_c$ , нм	$L_a^{\parallel}$ , нм	$L_a^{\perp}$ , нм
ВМН-4	0.354	2.6	4.6	2.9
УК	0.361	2.2	3.0	2.6
УК-П	0.366	2.1	2.8	2.3



**Рис. 3.** РЭМ-изображения элементарных УВ марок VMH-4 (а), УК (б) и УК-П (в).

на поверхности также присутствуют поры; поверхность рельефная, однако рельеф менее выражен по сравнению с УВ УК (рис. 3в).

В волокнах марки VMH-4 хорошо различимы графитовые плоскости, образующие кристаллиты, преимущественно ориентированные вдоль оси волокна (рис. 4а). В волокнах УК и УК-П также обнаружено наличие кристаллитов (рис. 4б, рис. 4в), однако их размеры меньше, чем в образцах VMH-4, что согласуется с данными о степени



**Рис. 4.** ВРЭМ-изображения тонкой структуры УВ марок VMH-4 (а), УК (б) и УК-П (в).

совершенства кристаллической структуры образцов по результатам рентгенодифракционных экспериментов.

Отметим, что несмотря на ожидаемый больший модуль упругости УВ VMH-4 в соответствии с рентгенодифракционными данными в объеме указанных образцов волокон наблюдается (рис. 3а) присутствие макроскопических дефектов (пор), что оказывает негативное влияние на прочностные характеристики УВ [2, 3].

Также, отметим, что ЭМ-изображения поверхности УВ позволяют получить полезную информацию при изучении смачиваемости волокон при производстве армированных композиционных материалов и изучении влияния воздействия облучения на структуру волокна [11].

## ВЫВОДЫ

В работе развита и реализована методика исследования структуры УВ-ПАН на основе методов рентгеновской дифрактометрии и электронной микроскопии.

Рентгенодифракционные методы позволяют проводить сравнительный анализ кристаллической структуры УВ исходя из средних значений структурных параметров. Для определения основных параметров (эффективных размеров кристаллитов  $L_c$ ,  $L_a^{\parallel}$ ,  $L_a^{\perp}$  и среднего межплоскостного расстояния  $d$  в них) с применением предложенной методики оптимальной является регистрация дифракционных отражений как от боковой поверхности образцов УВ, так и от торцов волокон.

ЭМ-методами получены данные о структуре отдельных элементарных волокон, позволяющие оценить как макроструктуру УВ (дефектность в объеме волокна и на его поверхности), так и тонкую структуру УВ (локально определить степень упорядоченности и размеры кристаллитов).

Развитый в настоящей работе подход к анализу структуры УВ может быть применен как в целях промежуточного контроля качества УВ при поиске оптимальных условий их получения, так и для совершенствования технологии производства УВ.

Авторы выражают благодарность А.Е. Лигачеву (Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет)) за участие в обсуждении полученных результатов, ценные советы и замечания.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН при финансовой поддержке Федерального агентства научных организаций (соглашение № 007-ГЗ/Ч3363/26).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Frank E., Ingildeev D., Buchmeiser M.R. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014. V. 53. № 21. P. 2.
2. Morgan P. Carbon fibers and their composites. BocaRaton: CRC Press, 2005. 1200 p.
3. Варшавский В.Я. Углеродные волокна. М.: Варшавский, 2007. 500 с.
4. Келли А. // *Композиты и наноструктуры.* 2009. № 1. С. 38.
5. Валуева М.И., Сидорина А.И., Гуляев И.Н. // *Новости материаловедения. Наука и техника.* 2016. № 4 (22). С. 77.
6. Каблов Е.Н. // *Авиационные материалы и технологии.* 2015. № 1 (34). С. 3.
7. Каблов Е.Н. Тенденции и ориентиры инновационного развития России. Сб. информ. матер. 3-е изд., перераб. и доп. М.: ВИАМ, 2015. 720 с.
8. Журавлева П.Л., Зайцев Д.В. // *Авиационные материалы и технологии.* 2012. № 5. С. 448.
9. Kirk E.C. // *Inst. Phys. Conf. Series.* 1989. V. 100. P. 501.
10. Китайгородский А.И. Рентгеноструктурный анализ. М.; Л.: ГОСТЕХиздат, 1950. 651 с.
11. Лигачева Е.А., Галяева Л.В., Гаврилов Н.В. и др. // *Физика и химия обработки материалов.* 2006. № 1. С. 46.