

Исследование структуры и свойств Structure and properties investigation

**Физические методы
исследования и контроля**

**Physical methods
of investigation and monitoring**

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-11-31-36>

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ВОЛОКНИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ

© **Василий Александрович Тюменцев***,
Альфия Габдиловна Фазлитдинова

Челябинский государственный университет; Россия, 454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, д. 129;
*e-mail: tyum@csu.ru

*Статья поступила 10 апреля 2019 г. Поступила после доработки 19 августа 2019 г.
Принята к публикации 23 августа 2019 г.*

Представлены результаты исследования структуры углеродных материалов методом рентгеновской дифрактометрии. С использованием рентгеновского дифрактометра D8 ADVANCE (фильтрованное $\text{CuK}\alpha$ -излучение) анализировали углеродные волокна с различными температурными (от ~ 2300 до ~ 3000 °C) режимами термообработки. Показано, что при проведении диагностики структуры волокнистых углеродных материалов, в которые рентгеновские лучи проникают на большую глубину, необходимо ограничивать толщину объекта исследования до $\sim 0,1$ мм для обеспечения условия самофокусировки всем объемом образца, формирующим дифрагированный пучок. Материал углеродных высоко-модульных волокон может быть гетерогенным, включать области когерентного рассеяния, параметры кристаллической структуры которых отличаются. В результате экспериментально наблюдаемые дифракционные максимумы 002, 004 и 006 становятся асимметричными и не описываются функциями Гаусса, Лоренца или Войта. Поэтому получаемые по стандартной методике средние значения межплоскостного расстояния и размеры областей когерентного рассеяния не отражают реальную структуру материала. Профиль асимметричного дифракционного максимума 002 анализировали с помощью программы Origin. Это позволило исследовать тонкую (гетерогенную) структуру волокна, которая во многом определяет физико-механические свойства материала. Приведены данные анализа профилей максимумов 002 углеродных образцов до и после удаления $\text{CuK}\alpha_2$ -составляющей. Выполнено сравнение результатов разделения экспериментально наблюдаемых асимметричных дифракционных максимумов 002 на симметричные максимумы, описываемые функциями Гаусса, Лоренца и Войта. Установлено, что предпочтительно разложение на компоненты, описываемые функциями Гаусса или Войта.

Ключевые слова: углеродное волокно; рентгеноструктурный анализ; область когерентного рассеяния; компонентный состав; метастабильные состояния.

STUDY OF THE STRUCTURE OF FIBROUS CARBON MATERIALS USING X-RAY DIFFRACTOMETRY

© **Vasiliy A. Tyumentsev***, **Alfiya G. Fazlitdinova**

Chelyabinsk State University; ul. Brat'yev Kashirinykh 129, Chelyabinsk, 454001, Russia; *e-mail: tyum@csu.ru

Received April 10, 2019. Revised August 19, 2019. Accepted August 23, 2019.

New possibilities for diagnosing the structure of carbon materials by X-ray diffraction analysis are described. The studies were performed on an X-ray diffractometer D8 ADVANCE (filtered $\text{CuK}\alpha$ radiation) using carbon fibers (CF) differed in the mode of heat treatment (~ 2300 to $\sim 3000^\circ\text{C}$). It is shown that when studying the structure of fibrous carbon materials characterized by a large depth of X-rays penetration, it is necessary to limit the thickness of the object under study to ~ 0.1 mm to provide the self-focusing

condition for the entire sample volume engaged in formation of the diffracted beam. The material of high modulus carbon fibers can be heterogeneous and contain coherent scattering regions wherein the crystal structure parameters are somewhat different and experimentally observed diffraction peaks 002, 004, and 006 become asymmetric and are not described by the Gauss, Lorentz, or Voigt functions. Thus, the standard method used for determination of the average value of the interplanar spacing and the size of coherent scattering regions does provide reliable information on the real structure of the material. The profile of the asymmetric diffraction peak 002 was analyzed using the Origin program thus providing information about fine (heterogeneous) structure of the carbon fiber material which largely determines the physico-mechanical properties. The data on 002 diffraction peak profiles of carbon fibers before and after removal of the $\text{CuK}\alpha_2$ component are presented. The data on decomposition of the experimentally observed asymmetric 002 diffraction peaks into symmetric peaks described by the Gaussian, Lorentz, and Voigt functions are compared. The most preferable is the decomposition into the components described by the Gaussian or Voigt functions.

Keywords: carbon fiber; X-ray diffraction analysis; coherent scattering region; component composition; metastable states.

Введение

Необходимость определения параметров структуры наноструктурированных материалов возникает при решении как фундаментальных, так и прикладных задач, например, в случае исследования кристаллической решетки, определения размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) и текстуры полимерных и углеродных волокнистых материалов на различных этапах получения углеродных волокон (УВ). Вместе с тем конечные свойства УВ зависят в том числе и от условий термостабилизации [1 – 8]. Так, в случае УВ на основе полиакрилонитрила (ПАН) при температурах $\sim 250^\circ\text{C}$ в объеме исходной ПАН-нити формируется новая наноструктура термостабилизированного волокна, для диагностики которой широко применяют дифракционные методы исследования.

На стадии высокотемпературной (до $\sim 3000^\circ\text{C}$) термомеханической обработки в процессе активной перекристаллизации углеродного материала формируются заданный дисперсный состав и текстура конечного продукта, во многом определяющие его свойства [9 – 15]. Для определения оптимальных режимов термомеханического воздействия на исходное ПАН-волокно на всех этапах получения высококачественного УВ необходимо исследовать взаимосвязь между режимами обработки и структурными изменениями материала. В этом случае рентгеноструктурный анализ — один из наиболее распространенных и эффективных методов контроля параметров структуры.

Для диагностики структуры графитированных материалов и УВ на различных этапах длительного механического диспергирования или радиационного воздействия также применяют метод рентгеновской дифрактометрии [16 – 19]. Однако при его использовании для анализа структуры углеродных и полимерных материалов возникает ряд проблем. Во-первых, при стандартных методиках проведения эксперимента

большая глубина проникновения рентгеновских лучей в образец обуславливает участие в формировании дифрагированного пучка объемов исследуемого вещества, расположенных существенно (на миллиметры) ниже плоскости самофокусировки по Бреггу – Брентано, что приводит к искажению профиля дифракционного максимума. Во-вторых, материал может быть не монодисперсен, включать ОКР, параметры кристаллической структуры которых отличаются. В результате экспериментально наблюдаемые дифракционные максимумы таких структур становятся асимметричными и не описываются функциями Гаусса, Лоренца или Войта. В частности, на рентгеновских дифрактограммах высокомолекулярных УВ фиксируется существенная асимметрия максимумов 002, 004 и 006 как на «ближних» ($2\theta \approx 26^\circ$), так и на «дальних» ($2\theta \approx 54$ и $\sim 87^\circ$) углах дифракции ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) [12].

Асимметрия максимумов зависит от условий получения УВ. Так, асимметрия дифракционных максимумов 002 УВ и природного графита, которая наблюдается после длительного механического диспергирования [16, 19], вероятно, обусловлена одновременным присутствием в материалах компонент, отличающихся по размерам ОКР и величине межслоевого расстояния. Поэтому получаемая по центру тяжести и интегральной ширине асимметричных максимумов информация о среднем значении межплоскостного расстояния и средних размерах ОКР не отражает реальную структуру материала. Устранив искажение дифракционных максимумов, обусловленное большой глубиной проникновения рентгеновских лучей, можно получить более точные данные о тонкой структуре изучаемого материала.

Цель работы — исследование тонкой структуры УВ методом рентгеноструктурного анализа.

Оборудование, методы, материалы

С помощью рентгеновского дифрактометра D8 ADVANCE (фильтрованное $\text{CuK}\alpha$ -излучение)

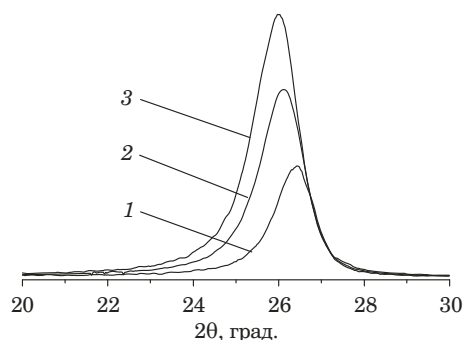


Рис. 1. Рентгенограммы образцов УВ-1 с толщиной слоя углеродных нитей ~0,1 (1), 2 (2) и 4 мм (3)

Fig. 1. Diffraction patterns of CF-1 samples with different thickness of the carbon filaments layer: ~0.1 (1), 2 (2), and 4 mm (3)

исследовали образцы УВ (УВ1, ... УВ-5), отличающиеся температурными (от ~2300 до ~3000 °С) режимами термообработки. Для обеспечения самофокусировки дифрагированного пучка по Брэггу – Брентано всем объемом вещества, с которым взаимодействует рентгеновский пучок, использовали образцы в виде тонкого (~0,1 мм) слоя нитей. $\text{CuK}\alpha_2$ -составляющую удаляли с помощью программы DIFFRAC plus. Профили дифракционных асимметричных максимумов 002 ОКР УВ анализировали, используя программу Origin. Для этого экспериментально полученные асимметричные максимумы ($\text{CuK}\alpha$ -излучение), а также максимумы после удаления $\text{CuK}\alpha_2$ -составляющей (соответствующие взаимодействию с образцом $\text{CuK}\alpha_1$ -излучения) разлагали на компоненты, профили которых описываются функциями Гаусса, Лоренца или Войта. Минимальное количество таких компонент разложения определяли совпадением профилей суммарного и экспериментально полученного максимумов (коэффициент детерминации $R^2 = 0,9969 - 0,9998$). Межплоскостное расстояние d_{002} и средние размеры L_{002} ОКР выделенных компонент вычисляли по центру тяжести и полуширине максимумов (в уравнении Селякова – Шеррера константу k принимали равной единице). Количественное соотношение компонент в УВ определяли пропорционально отношению площадей максимумов компонент разложения.

Обсуждение результатов

Влияние условий получения рентгенограммы на положение и профиль дифракционных максимумов исследовали на трех образцах УВ-1 (рис. 1). В первом образце параллельно уложенные углеродные нити располагали в слое толщиной ~0,1 мм. Во втором и третьем — отрезки

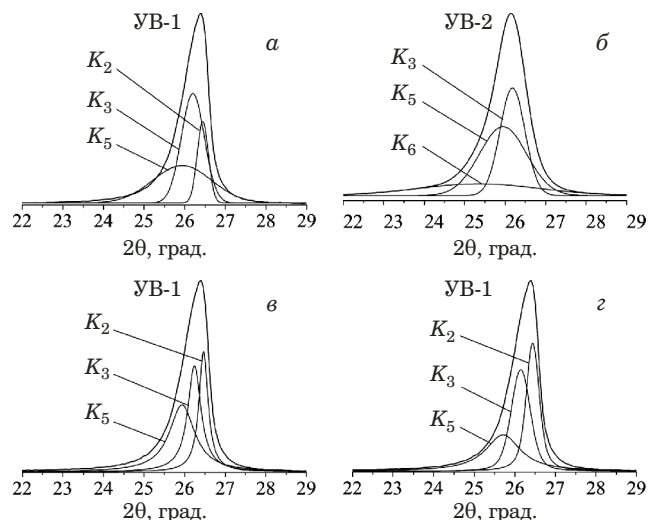


Рис. 2. Профили асимметричных дифракционных максимумов 002 образцов УВ-1 и УВ-2 и компонент, которые описываются функциями Гаусса (а, б), Лоренца (в) и Войта (г)

Fig. 2. Profiles of the asymmetric diffraction peaks 002 of CF-1 and CF-2 samples and components described by the Gaussian (a, b), Lorentz (c), and Voigt (d) functions

жгутов УВ укладывали параллельно друг к другу в кюветы глубиной 2 и 4 мм.

Вычисленные по рентгенограммам значения d_{002} и L_{002} составляли 3,401, 3,449, 3,463 Å и 8,2, 7,34, 7,28 нм соответственно.

Углеродный материал в процессе перехода из рентгеноаморфного состояния в графит проходит через несколько метастабильных состояний, которым соответствуют фиксированные значения межслоевого расстояния: $d_{002}^1 = 0,335$, $d_{002}^2 = 0,337$, $d_{002}^3 = 0,340$, $d_{002}^4 = 0,3425$, $d_{002}^5 = 0,3440$ и $d_{002}^6 = 0,355/0,368$ нм [17 – 20]. Состояния (компоненты), соответствующие этим значениям межслоевых расстояний, обозначили $K_1, K_2, \dots, K_6$.

На рис. 2 приведены экспериментальные профили дифракционных максимумов 002 образцов УВ-1 и УВ-2, а также профили трех компонент разложения асимметричных максимумов, которые описываются функциями Гаусса, Лоренца и Войта. Профили суммарного максимума компонент разложения и экспериментально полученных асимметричных дифракционных максимумов 002 УВ совпадают.

Значения коэффициента R^2 , вычисленные по результатам разложения образцов, оказались наибольшими при применении функций Войта и Гаусса (см. таблицу). Среднее значение R^2 , определенное по пяти исследованным УВ ($\text{CuK}\alpha$ -излучение), составило 0,9995, 0,9994 (функции Войта и Гаусса) и 0,9976 (функция Лоренца).

Для образца УВ-1 компоненты разложения асимметричного максимума 002 на симметрич-

Параметры тонкой структуры УВ

Parameters of the CF fine structure

Образец (излучение)	Функция	Компоненты разложения	Межслоевое расстояние d_{002} , Å	Средние размеры L_{002} , нм	Содержание компонент, %	Коэффициент детерминации R^2
Образцы с различными температурными режимами высокотемпературной термомеханической обработки						
УВ-1 (CuKα)	Гаусс	K_2	3,372	27,8	16	0,9989
		K_3	3,403	13,6	45	
		K_5	3,437	5,3	39	
	Лоренц	K_2	3,370	33,1	26	0,9974
		K_3	3,398	22,7	34	
		K_5	3,437	12,0	40	
	Войт	K_2	3,372	21,1	33	0,9994
		K_3	3,409	14,2	36	
		K_5	3,467	8,8	31	
УВ-2 (CuKα)	Гаусс	K_3	3,406	12,5	37	0,9990
		K_5	3,436	6,6	44	
		K_6	3,515	2,6	19	
	Лоренц	K_2	3,381	18,5	26	0,9969
		K_4	3,420	16,0	41	
		K_5	3,469	9,5	33	
	Войт	K_3	3,400	10,0	51	0,9990
		K_5	3,444	7,8	32	
		K_6	3,548	5,4	17	
УВ-3 (CuKα)	Гаусс	K_3	3,402	11,4	33	0,9997
		K_4	3,432	6,4	43	
		K_5	3,493	2,7	24	
	Лоренц	K_2	3,379	15,6	28	0,9981
		K_4	3,423	13,1	41	
		K_5	3,4978	67,5	31	
	Войт	K_3	3,399	10,1	27	0,9998
		K_4	3,423	6,2	50	
		K_6	3,545	4,0	23	
Образцы, полученные в результате высокотемпературной обработки отрезков жгутов в графитовом закрытом тигле						
УВ-4 (CuKα)	Гаусс	K_1	3,361	28,2	21	0,9994
		K_2	3,384	16,0	43	
		K_3	3,409	5,8	36	
	Лоренц	K_1	3,355	40,3	21	0,9977
		K_2	3,375	29,0	36	
		K_3	3,403	14,8	43	
	Войт	K_1	3,363	21,1	44	0,9997
		K_3	3,398	18,7	33	
		K_5	3,435	8,5	23	

ные можно отнести к компонентам K_2 , K_3 и K_5 (см. табл.). При этом в случае применения функций Гаусса и Войта для анализа профиля асимметричного максимума (разложения его на компоненты) средние размеры L_{002} выделенных компонент достаточно близки (27,8, 13,6, 5,3 и 21,1,

14,2, 8,8 нм соответственно). При использовании функции Лоренца значения L_{002} почти в 1,5 раза больше.

Компоненты разложения асимметричного максимума 002 образца УВ-2, полученного при более низкой температуре, при применении

Окончание таблицы

Образец (излучение)	Функция	Компоненты разложения	Межслоевое расстояние d_{002} , Å	Средние размеры L_{002} , нм	Содержание компонент, %	Коэффициент детерминации R^2
УВ-4 ($\text{CuK}\alpha_1$)	Гаусс	K_1	3,361	29,4	29	0,9992
		K_2	3,384	16,7	42	
		K_3	3,408	5,9	37	
	Лоренц	K_1	3,355	43,1	20	0,9974
		K_2	3,374	30,1	35	
		K_3	3,402	15,1	45	
	Войт	K_1	3,361	23,2	36	0,9996
		K_3	3,392	17,2	42	
		K_5	3,437	8,7	22	
УВ-5 ($\text{CuK}\alpha$)	Гаусс	K_2	3,367	26,4	44	0,9998
		K_3	3,388	14,8	32	
		K_4	3,412	5,3	24	
	Лоренц	K_1	3,353	47,3	23	0,9978
		K_2	3,375	34,7	42	
		K_3	3,400	18,4	35	
	Войт	K_1	3,363	18,8	49	0,9998
		K_2	3,383	14,0	30	
		K_5	3,442	8,9	21	
УВ-5 ($\text{CuK}\alpha_1$)	Гаусс	K_2	3,367	26,7	44	0,9978
		K_3	3,388	15,2	31	
		K_4	3,412	5,4	25	
	Лоренц	K_1	3,353	48,1	23	0,9978
		K_2	3,374	34,9	42	
		K_3	3,399	18,3	35	
	Войт	K_1	3,355	24,3	23	0,9997
		K_2	3,377	20,6	36	
		K_4	3,411	12,6	41	

функций Гаусса или Войта — K_3 , K_5 и K_6 . В случае функции Лоренца результаты анализа существенно отличались размерами ОКР, а компонентный состав соответствовал меньшим значениям межслоевого расстояния (K_2 , K_4 и K_5).

Для остальных исследованных УВ размеры ОКР разложения, полученные с помощью функций Гаусса и Войта, также заметно отличались от полученных при использовании функции Лоренца. Заметим, что средние размеры L_{002} ОКР выделенных компонент разложения всех исследованных волокон оказались наименьшими при применении функции Войта для анализа асимметричного максимума 002.

Анализ дифракционных максимумов 002 образцов УВ-4 и УВ-5 до и после удаления $\text{CuK}\alpha_2$ -составляющей показал, что как по компонентному составу (межслоевым расстояниям), так и по размерам ОКР, полученные данные близки.

Заключение

Таким образом, проведенные исследования показали, что при рентгеноструктурных исследованиях материалов, характеризующихся большой глубиной проникновения рентгеновских лучей, необходимо ограничивать толщину объекта исследования для обеспечения выполнения условия самофокусировки всем объемом образца, формирующим дифрагированный пучок.

При анализе профиля асимметричных дифракционных максимумов 002 углеродного волокна предпочтительно разложение экспериментально полученного максимума на компоненты, описываемые функциями Гаусса или Войта. Это позволяет получить новые данные о тонкой (гетерогенной) структуре материала, которая во многом определяет его физико-механические свойства и наиболее чувствительна к изменению условий получения.

ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. **Zhua C. Zh., Yua X. L., Liua X. F., et al.** 2D saxs/waxd analysis of PAN carbon fiber microstructure in organic/inorganic transformation / *Chinese Journal of Polymer Science*. 2013. Vol. 31. N 5. P. 823 – 832.
2. **Rahaman M., Ismail A., Mustafa A.** A review of Heat Treatment on Polyacrylonitrile Fiber / *Polymer Degradation and Stability*. 2007. Vol. 92. P. 1421 – 1432.
3. **Naraghi M., Chawla S.** Carbonized Micro- and Nanostructures: Can Downsizing Really Help? / *Materials*. 2014. N 7. P. 3820 – 3833.
4. **Wang B., Xiao Sh., Cao W., et al.** Evolution of Aggregation Structure of Polyacrylonitrile Fibers in the Cyclization Reaction / *Journal of Applied Polymer Science*. 2012. Vol. 124. P. 3413 – 3418.
5. **Liu J., Xiao S., Shen Z., et al.** Study on the oxidative stabilization of polyacrylonitrile fibers by microwave heating / *Polymer Degradation and Stability*. 2018. Vol. 150. P. 86 – 91.
6. **Yang J., Liu Y., Liu J., et al.** Radial and Continuous Preparation of Polyacrylonitrile-Based Carbon Fibers with Electron-Beam Irradiation Pretreatment / *Materials*. 2018. Vol. 11. N 8. P. 1270 – 1280.
7. **Zhao W., Lu Y., Zhou L., et al.** Effects on the oriented structure and mechanical properties of carbon fibers by pre-irradiating polyacrylonitrile fibers with γ ray / *J. Mater. Sci.* 2016. Vol. 51. P. 7073 – 7084.
8. **Fazlitdinova A. G., Tuymentsev V. A., Podkopaev S. A., Shveikin G. P.** Changes of polyacrylonitrile fiber during thermal stabilization / *J. Mater. Sci.* 2010. Vol. 45. P. 3998 – 4005.
9. **Ozbek S., Isaac D.** Strain-induced density changes in PAN-based carbon fibres / *Carbon*. 2000. Vol. 38. P. 2007 – 2016.
10. **Liu F., Wang H., Xue L., et al.** Effect of microstructure on the mechanical properties of PAN-based carbon fibers during high-temperature graphitization / *J. Mater. Sci.* 2008. Vol. 43. N 12. P. 4316 – 4322.
11. **Li D., Wang H., Wang X.** Effect of microstructure on the modulus of PAN-based carbon fibers during temperature treatment and hot stretching graphitization / *J. Mater. Sci.* 2007. Vol. 42. P. 4642 – 4649.
12. **Tuymentsev V. A., Fazlitdinova A. G.** The relationship of production modes and the fine structure of carbon fiber / *JTF*. 2016. Vol. 86. Issue 3. P. 62 – 69.
13. **Bukalov S. S., Leytes L. A., Goloveshkin A. S., et al.** The research of carbon fiber structure obtained by high-temperature thermomechanical treatment of polyacrylonitrile filament using Raman scattering spectroscopy and X-ray diffraction / *Izv. RAN. Ser. Khim.* 2018. N 6. P. 1002 – 1009 [in Russian].
14. **Zhu H., Li X., Han F., et al.** The effect of pitch-based carbon fiber microstructure and composition on the formation and growth of SiC whiskers via reaction of such fibers with silicon sources / *Carbon*. 2016. Vol. 99. P. 174 – 185.
15. **Cao J., Zhao W., Gao S.** Properties and Structure of In Situ Transformed PAN-Based Carbon Fibers / *Materials*. 2018. Vol. 11. N 6. P. 1017 – 1026.
16. **Lee S., Kang D., Lee S., Roh J.** X-ray diffraction analysis of the effect of ball milling time on crystallinity of milled polyacrylonitrile-based carbon fibers / *Carbon letters*. 2018. Vol. 26. P. 11 – 17.
17. **Lachter J., Bragg R.** Interstitials in graphite and disordered carbons / *Phys. Rev. B*. 1986. Vol. 33. N 12. P. 8903 – 8905.
18. **Tadjani M., Lechter J., Kabret T., Bragg R.** Structural disorder induced in graphite by grinding / *Carbon*. 1986. Vol. 24. N 4. P. 447 – 449.
19. **Aladekomo J., Bragg R.** Structural transformations induced in graphite by grinding: Analysis of 002 X-ray diffraction line profiles / *Carbon*. 1990. Vol. 28. N 6. P. 897 – 906.
20. **Kawamura K., Bragg R.** Graphitization of pitch coke: changes in mean interlayer spacing, strain and weight / *Carbon*. 1986. Vol. 24. N 3. P. 301 – 309.