

12. Терентьев В.Ф. Усталость металлических материалов. М.: Наука. 2003. 254 с.
13. Гудимов М.М., Перов Б.В. Органическое стекло. М.: Химия. 1981. 216 с.
14. Харитонов Г.М., Хитрова О.И., Ерасов В.С., Сентюрин Е.Г. Влияние эксплуатационных условий нагружения на упругопластические характеристики авиационного органического стекла // Авиационная промышленность. 2006. № 2. С. 43–48.
15. Яковлев Н.О. Оценка области равновесного деформирования ПММА / В сб. материалов четвертой Международ. конф. «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов». 2011 (электронная версия).
16. Яковлев Н.О., Ерасов В.С., Харитонов Г.М. Методика определения упругих, высокоэластических и пластических характеристик органического стека / В сб. материалов третьей Международ. конф. «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов». 2009. Т. II. С. 272–273.
17. Харитонов Г.М., Хитрова О.И., Яковлев Н.О., Ерасов В.С. Закономерности поведения ВЭ деформаций в авиационных стеклах из линейных и поперечноспитых полимеров при знакопеременных нагружениях // Авиационная промышленность. 2011. № 3.С. 28–32.

*П.Л. ЖУРАВЛЕВА, Д.В. ЗАЙЦЕВ*

### **ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН С ПРИМЕНЕНИЕМ ДИФРАКЦИОННЫХ МЕТОДОВ**

Дифракционные методы анализа – рентгеноструктурный анализ (РСА) и просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) – наиболее часто применяются для изучения характеристик кристаллических и некристаллических структур. Эти методы являются экспрессными, информативными и наглядными, не требуют большого количества материала для исследований. В настоящее время активно разрабатывается уникальное научно-исследовательское оборудование для дифракционных исследований. Современные приборы обладают высоким разрешением, возможностью быстрой прецизионной замены модулей, что позволяет расширить круг решаемых задач. Современное программное обеспечение дает возможность выполнения всех видов анализа и поддерживает широкий спектр исследований. В данной работе рассмотрены основные РСА и ПЭМ методики и приведены примеры их комплексного применения при изучении структуры углеродных волокон с локальностью до 1 нм.

*Таблица 1*

**Механические свойства использованных материалов**

Углеродные наполнители (фирма-производитель)	Модуль упругости при растяжении, ГПа	Предел прочности при растяжении, МПа
Лента Элур-П (ООО «Аргон»)	210	–
Жгут 3k (Toho Tenax)	240	4120
Лента ЛР300 (ООО «Ниагара»)	240	4140
Жгут IM7 (Hexcel)	280	5480
Жгут T800 (Torayca)	290	5490
Жгут ГЖ-20 (ООО «Аргон»)	380	2500
Лента Кулон-П (ООО «Увиком»)	500	2600

Исследованы полиакрилонитрильные волокна (ПАН-волокна) отечественного производства и углеродные волокна (УВ) на основе полиакрилонитрила (ПАН) отечественного и зарубежного производства (табл. 1).

Дифракционными методами изучена структура волокон, определены характеристики дифракционных максимумов 0002, 10 $\bar{1}$ 1, 1120, а также максимумы, позволяющие оценить эффективное расстояние между пачками углеродных слоев. Определены размеры кристаллитов (или длина когерентности) поперек углеродных слоев ( $L_c$ ) и вдоль слоев ( $L_{a\perp}$ ) (рис. 1) [1]. По межплоскостным расстояниям  $d_{0002}$  и  $d_{10\bar{1}1}$  определены периоды  $c$  и  $a$  для высокомолекулярных (ВМ) волокон, аналогично периодам графита. Изучена текстура углеродных волокон, установлено распределение нормали к базисным плоскостям относительно оси волокна, определена ширина текстурных максимумов (угол разориентации кристаллитов). Изучена морфология структурных составляющих УВ, в том числе пакетов слоев и несплошностей (пор).

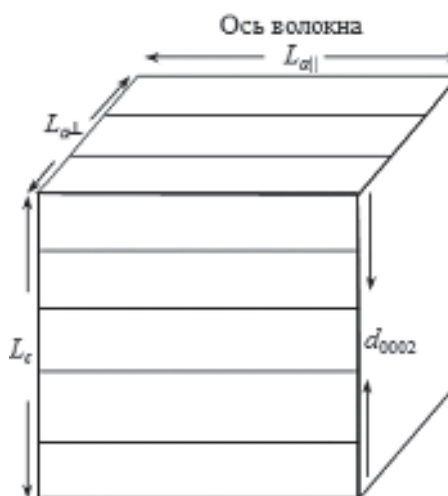


Рис. 1. Обозначения, принятые при дифракционном анализе углеродного волокна: размер кристаллитов – поперек углеродных слоев –  $L_c$ ; вдоль слоев, вдоль оси волокна –  $L_{a\parallel}$ ; вдоль слоев, поперек оси волокна –  $L_{a\perp}$ ;  $d_{0002}$  – межплоскостное расстояние

### Рентгеноструктурные исследования

Рентгеноструктурные исследования проведены с применением рентгеновского дифрактометра D/MAX-2500 фирмы «Rigaku» с монохроматическим излучением  $\text{Cu } K_\alpha$ . Рабочий режим: анодное напряжение 30 кВ; сила тока 100 мА. Так как отдельные волокна слишком тонкие, то для проведения исследований взяты однонаправленные пучки УВ, горизонтально закрепленные на держателе дифрактометра. Образцы, полученные таким образом, изначально имеют аксиальную текстуру. Информация, полученная для таких комбинированных объектов, дает представление о структуре отдельных моноволокон.

Для съемки дифрактограмм УВ использована схема  $(\theta-2\theta)$ -сканирования, диапазон по углу  $2\theta$  – от 1,2 до 90 град. Расчетная информационная глубина на данном интервале углов составляет от 10 до 580 мкм при линейном коэффициенте ослабления 12. Для индирования дифрактограмм и определения периодов за основу взята гексагональная решетка графита.

Размеры кристаллитов  $L_c$  и  $L_{a\perp}$  определены рентгеновским методом по размерам областей когерентного рассеяния (ОКР) с использованием линий 0002 и 10 $\bar{1}$ 1. Для определения периодов и ОКР проведена начальная обработка профилей рентгеновских линий, которая заключается в определении интегральных интенсивностей и ширины, центров тяжести

и межплоскостных расстояний для изолированных  $K_{\alpha 1}$ - $K_{\alpha 2}$  дублетов. Форма линий задана функцией Pearson VII [2]. Погрешность  $R$  описания профиля составляет не более 5%.

Для расчета ОКР взята экспериментальная интегральная ширина  $B$  и центры тяжести линий, введена поправка на геометрическую ширину  $b$ . Функция разрешения прибора определена с применением эталона – LaB<sub>6</sub> NIST SRM 660b. При  $B \gg b$ , интегральную ширину можно рассматривать как сумму  $B = \beta + b$ , где  $\beta$  – физическая ширина. Размер ОКР ( $L$ ) определен по формуле Шеррера:  $\beta \cos \theta = \lambda K/L$ , где  $K$  – фактор формы (обычно ~0,9).

Обработка экспериментальных данных и необходимые расчеты проведены с помощью специализированного программного обеспечения JADE 5 и программ Microsoft Excel и Mathcad 14.

Рентгеноструктурные исследования показали, что ПАН-волокно имеет хорошую структурированность и однородность, о чем можно судить по высокой интенсивности рефлексов, характеризующих основные плоскости отражения. На дифрактограмме ПАН-волокон (рис. 2) присутствуют рефлексы  $d = 0,521$  нм и  $d = 0,301$  нм с длиной когерентности ~6 нм (поперечный размер кристаллических участков волокон).

В области углов  $2\theta$  от 23 до 34 град находится гало, что свидетельствует о наличии в волокне аморфных участков. Площадь гало (и соответственно объемная доля аморфной фазы) составляет ~13% от общей площади дифрактограммы.

В работе проведено сравнение дифрактограмм УВ с эталонной штрих-диаграммой графита (из базы данных PDF-2). На дифрактограмме высокомодульного волокна, взятого из ленты Кулон-П (рис. 3), присутствует четкая интенсивная линия 0002, которая имеет несколько порядков отражения, а также слабая линия  $10\bar{1}1$  и очень слабая линия 1120. На дифрактограммах УВ со средним модулем присутствуют малоинтенсивные линии 0002, в разной степени размытые, и очень слабые размытые линии  $10\bar{1}1$ . По виду дифракционной картины волокно из жгута ГЖ-20 занимает промежуточное положение между высокомодульными и среднемодульными волокнами.

На дифрактограммах УВ с низким модулем (жгут Toho Tenax 3k (НТА) и лента Элур-П) в области малых углов

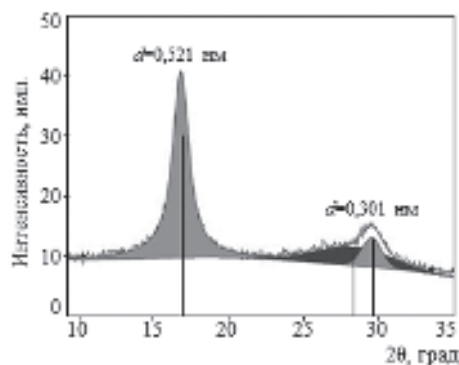


Рис. 2. Дифрактограмма ПАН-волокна (светло-серым цветом выделена площадь кристаллических пиков, темно-серым – площадь аморфного гало)

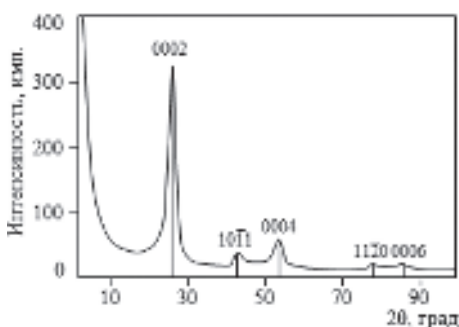


Рис. 3. Дифрактограмма высокомодульного волокна из ленты Кулон-П

2 $\theta$  (от 1,3 до 10 град) появляются четкие интенсивные максимумы, соответствующие расстоянию  $d \approx 4$  нм, которые отсутствуют на дифрактограммах других волокон и не являются характерными для графита (рис. 4). Линии 0002 сильно размыты, линии 10 $\bar{1}$ 1 не наблюдаются.

По наблюдаемым максимумам рассчитаны межплоскостные расстояния в волокнах. Определены размеры кристаллитов поперек слоя  $L_c$  по интегральной ширине линий 0002 и размеры вдоль слоя  $L_{a\perp}$  по интегральной ширине линий 10 $\bar{1}$ 1. Результаты расчетов представлены в табл. 2.

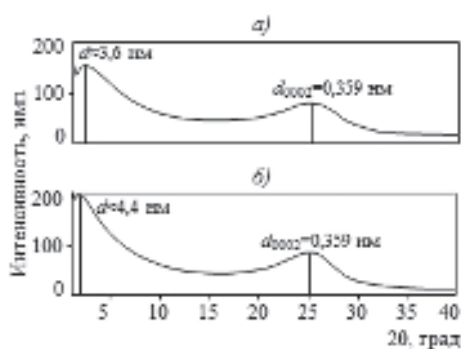


Рис. 4. Дифрактограммы углеродных волокон с низким модулем упругости: а – из жгута Toho Tenax 3k (НТА); б – из углеродной ленты Элур-П

Таблица 2

Результаты определения межслоевых расстояний и размеров кристаллитов в волокнах из различных наполнителей

Наполнитель	$d_{0002}$	$d_{10\bar{1}1}$	$L_c$	$L_a$
	нм			
Лента Элур-П	0,359	–	1,7	–
Жгуты:				
3k (НТА)	0,359	–	1,3	–
12k (НТС)	0,356	–	1,4	–
Лента ЛР300	0,355	–	1,5	–
Жгуты:				
IM7	0,356	–	1,4	–
T800	0,349	–	1,7	–
ГЖ-20	0,342	0,208	3,8	2,9
Лента Кулон-П	0,342	0,209	5,3	3,6

Углеродные волокна фактически являются структурно неупорядоченным (турбостратным) углеродом [3], т. е., при сохраняющемся межслоевом расстоянии, сами углеродные слои могут быть развернуты друг относительно друга (беспорядочно ориентированы относительно гексагональной оси). Исследованные углеродные волокна на основе ПАН имеют межслоевое расстояние  $d_{0002} \approx 0,355$  нм, за исключением волокон, взятых из жгута ГЖ-20 и ленты Кулон-П, у которых  $d_{0002} = 0,342$  нм. Уменьшение межслоевого расстояния и появление на дифрактограммах высокомолекулярных волокон максимумов 10 $\bar{1}$ 1 и 10 $\bar{2}$ 0, вероятно, являются признаками начального трехмерного упорядочения структуры в таких волокнах. В этом случае можно рассчитать периоды элементарной ячейки гексагональной сингонии (табл. 3).

Таблица 3

## Результаты расчета периодов элементарной ячейки

Наполнитель	$c$	$a$
	нм	
Жгут ГЖ-20	0,684	0,252
Лента Кулон-П	0,686	0,254

Малоугловые максимумы на дифрактограммах низкомолекулярных УВ предположительно характеризуют упорядоченное расположение пачек углеродных слоев в волокнах (среднее расстояние между ними). Данные малоугловой дифракции согласуются с размерами кристаллических областей в волокнах с низким модулем.

**Исследования текстуры**

Анализ текстуры выполнен с применением метода построения прямых полюсных фигур (ППФ) для всех имеющихся линий – схема  $(\alpha-\beta)$ -сканирования. Для базисных плоскостей измерена интенсивность отраженного дифрагированного пучка, диапазон сканирования по углу  $\alpha$  – от 15 до 90 град, по углу  $\beta$  – от 0 до 360 град. Для призматических плоскостей измерена интенсивность прошедшего дифрагированного пучка, диапазон сканирования по углу  $\alpha$  – от 0 до 30 град, по углу  $\beta$  – от 0 до 360 град.

Изучение текстуры волокон проводилось с применением многофункциональной приставки МРА-2000, позволяющей строить ППФ в полностью автоматическом режиме. ППФ являются графическим представлением углового распределения ориентаций кристаллитов в материале и предназначены для определения типа текстуры и степени рассеяния текстуры (что в случае плоскости  $\{0002\}$  соответствует углу разориентации кристаллитов  $\varphi/2$  относительно оси волокна).

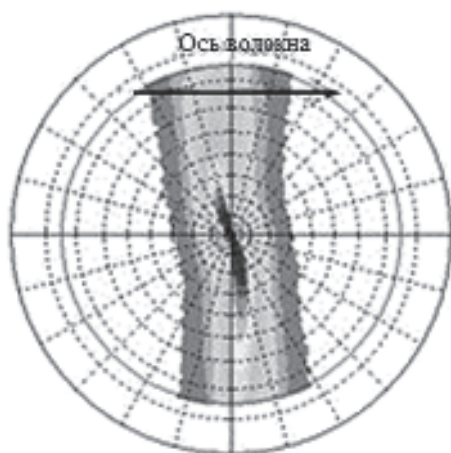


Рис. 5. Прямая полюсная фигура ПАН-волокна

Для записи ППФ ПАН-волокна выбрана плоскость с  $d = 0,521$  нм. Полученная полюсная фигура (рис. 5) имеет только одну поворотную ось симметрии, проходящую через центр плоскости проекции. Вид ППФ, вероятно, указывает на наличие в образце винтовой симметрии, что может быть связано с технологией получения волокна.

Для всех типов углеродных волокон на ППФ, построенных для плоскости  $\{0002\}$ , получены симметричные аксиальные текстуры типа «пояс» (рис. 6, а) [4]. Для волокна из жгута ГЖ-20 также построена ППФ для плоскости  $\{10\bar{1}1\}$ , для волокна из ленты Кулон-П построены ППФ для плоскостей  $\{10\bar{1}1\}$

и  $\{11\bar{2}0\}$ . На этих полюсных фигурах получены текстуры типа «шарка» (рис. 6, б, в) с разным расположением полюсов относительно центра ППФ, что соответствует разным углам наклона плоскостей пирамиды и призмы к базисной плоскости графита.

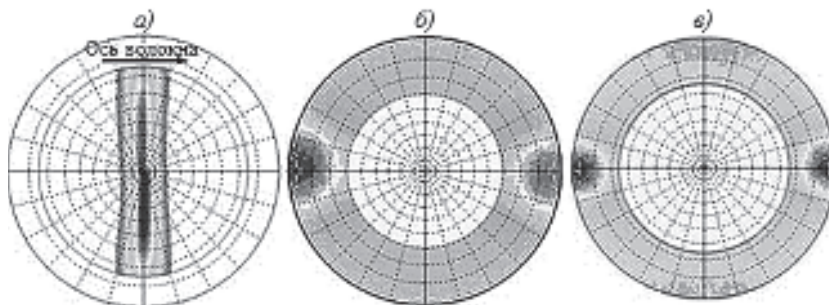


Рис. 6. Прямая полюсная фигура высокомодульного волокна из ленты Кулон-П для плоскостей  $\{0002\}$  (а);  $\{1011\}$  (б) и  $\{1120\}$  (в)

Полюсные фигуры в виде «пояса» свидетельствуют о том, что нормаль к базисной плоскости графита  $\{0002\}$  ориентирована преимущественно перпендикулярно оси волокна. Интересно, что ППФ плоскости  $\{0002\}$  волокна из жгута Toho Tenax 3k, как и ППФ ПАН-волокна, имеет только одну поворотную ось симметрии, проходящую через центр плоскости проекции, тогда как остальные полюсные фигуры обладают тремя осями. Можно предположить, что в волокнах из жгута Toho Tenax 3k сохранилось подобие исходной структуры ПАН.

Степень рассеяния текстуры определена по полуширине текстурных максимумов на полувысоте. Для определения полуширины использованы  $\beta$ -профили при  $\alpha = 30$  град, так как практически у всех образцов это сечение имеет наибольшую интенсивность. Результаты определения угла разориентации кристаллитов ( $\varphi/2$ ) в зависимости от модуля упругости УВ представлены на рис. 7.

Угол разориентации кристаллитов относительно оси волокна у высокомодульных волокон составляет  $\sim 10$  град, с уменьшением модуля упругости угол разориентации возрастает до 30 град, следовательно, углеродные слои в разной степени волнистые (или складчатые). Такие изгибы могут быть обеспечены за счет аморфных участков, соединяющих упорядоченные участки слоев.

### Электронно-микроскопические исследования

Электронно-микроскопические исследования проведены на просвечивающем электронном микроскопе JEM-200CX фирмы «Jeol». Объекты для исследования представляли собой изломы волокон, приклеенные

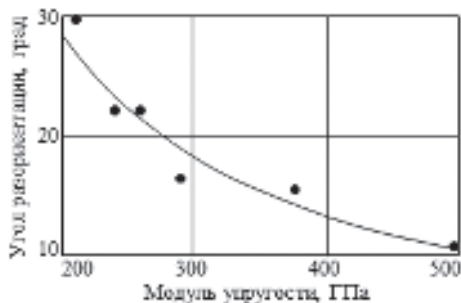


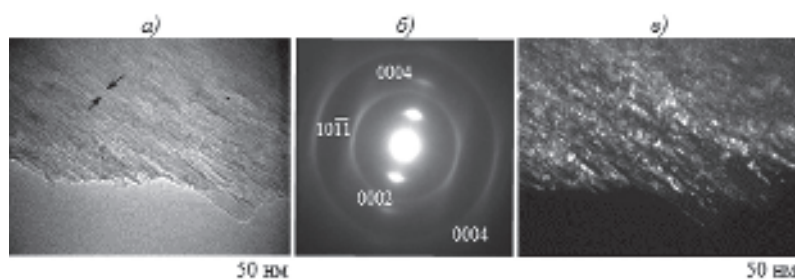
Рис. 7. Зависимость угла разориентации кристаллитов от модуля упругости

токопроводящим клеем на медную сетку с микронными отверстиями. Готовый объект помещался в держатель с осью вращения, перпендикулярной оптической оси.

В режиме светлого поля выбран участок образца (толщиной не более 200 нм), прозрачный для электронов. Исследования проведены темнопольными и светлопольными методами [5] при увеличениях  $\times 100\,000$  и  $\times 200\,000$ . Дифракционные картины, полученные с прозрачных участков, имеют вид кольцевых электронограмм, характерных для объектов, состоящих из микродоменов, имеющих близкие ориентации. Темнопольное юстированное изображение получено в участке дифракционного кольца, соответствующего определенному межплоскостному расстоянию  $d$ .

Для обработки полученных темнопольных изображений использовано специализированное программное обеспечение Digital Micrograph и программа Microsoft Excel.

Внутренняя структура высокомодульного волокна, полученная при светлопольных электронно-микроскопических исследованиях, приведена на рис. 8, а. Образец имеет волокнистое строение и состоит из хорошо различимых лентообразных слоев, направленных вдоль оси волокна. Между слоями видны игловидные несплошности, вытянутые вдоль оси волокна, шириной до 5 нм (показаны стрелками на рис. 8, а). Соответствующая микродифракционная картина (рис. 8, б) проиндицирована согласно данным рентгеновской дифракции. Хорошо видны дифракционные максимумы 0002, вытянутые в тангенциальном направлении. Эти рефлексы соответствуют параллельным графитовым слоям. Более слабые точечные отражения принадлежат  $\{10\bar{1}1\}$  типу.



**Рис. 8.** Электронно-микроскопические исследования излома высокомодульных волокон:

а, в – светлопольное и темнопольное изображения соответственно (стрелками показаны игловидные несплошности); б – дифракционная картина

На темнопольном изображении, полученном в базисном рефлексе 0002, наблюдается контраст от упорядоченных участков углеродных слоев (рис. 8, в). Периодичность контраста свидетельствует о периодичности ориентаций наблюдаемых участков, что подтверждает вывод о складчатой структуре слоев. Длина этих участков соответствует размеру  $L_{a\perp}$ . На темнопольном изображении, полученном в дифракционных условиях  $g = [10\bar{1}1]$ , упорядоченные области значительно мельче и лежат вдоль оси волокна. После обработки темнопольного изображения высокомодульного волокна получено распределение размеров  $L_{a\perp}$  (рис. 9). Результаты определения размеров кристаллитов  $L_{a\perp}$  методом ПЭМ хорошо согласуются с данными, полученными методом РСА.

На изображениях среднемо- дульных и низкомо- дульных воло- кон при светлорольных исследова- ниях наблюдаются мелкие ленты с поперечным размером  $\sim 2$  нм, на дифракционной картине отсутству- ют точечные отражения  $10\bar{1}1$ .

В ВИАМ освоен комплексный подход проведения исследований структуры, включающий методы РСА и ПЭМ, при котором диф- фракционные методы взаимно согласуются и дополняют друг друга. Примененные в работе методические подходы позволяют изучить структуру УВ на уровне пачек углеродных слоев.

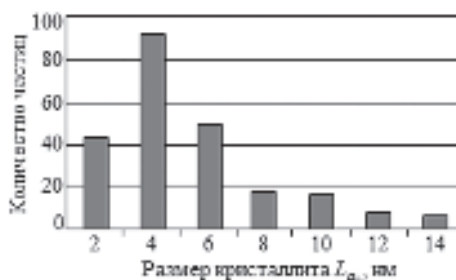


Рис. 9. Распределение размеров кри- сталлитов  $L_{a\perp}$

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Morgan P.* Carbon Fibers and their composites // Taylor&Francis. 2005. 1131 с.
2. *Пуцаровский Д.Ю.* Рентгенография минералов. М.: Геоинформмарк. 2000. 292 с.
3. *Варишавский В.Я.* Углеродные волокна. М. 2007. 500 с.
4. *Вассерман Г., Гревен И.* Текстуры металлических материалов. М.: Метал- лургия. 1969. 655 с.
5. *Хирш П., Хови А., Николсон Р., Пэшли Д., Уэлан М.* Электронная микро- скопия тонких кристаллов. М.: Мир. 1968. 574 с.

*И.П. ЖЕГИНА, Л.В. КОТЕЛЬНИКОВА,  
В.В. ГРИГОРЕНКО, З.Н. ЗИМИНА*

#### ОСОБЕННОСТИ РАЗРУШЕНИЯ ДЕФОРМИРУЕМЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ И СТАЛЕЙ

Строение излома является непосредственным отражением процесса разрушения и представляет собой характеристику кинетики разрушения, т.е. характеристику способности материала тормозить развивающуюся трещину на разных стадиях процесса. Разным способам нагружения и структурам материала присущи определенные специфические особеннос- ти строения изломов, знание которых полезно как при анализе разруше- ния образцов, так и при исследовании эксплуатационных разрушений [1].

Знание способности материала к торможению разрушения при раз- личных способах нагружения определяет выбор оптимального состава материала и способствует повышению его надежности в процессе эксплу- атации.

Фрактографический анализ проводится для выявления влияния структуры материала и условий нагружения на строение изломов, а так- же эксплуатационных разрушений.

Авторами создана электронная версия атласа фрактограмм «Разруше- ние изделий из конструкционных высокопрочных сталей» (в трех томах),