

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:539.26

О ДИФРАКЦИОННОМ АНАЛИЗЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТЕКСТУР

Гинзбург Б. М., Сыромятникова Т. А.

Для полимерных систем, представляющих собой слабокристаллические системы, на основании формулы Поляни получены соотношения, позволяющие по положению двух независимых экспериментально полученных рефлексов на аксиальной текстуррентгенограмме определить угловое положение произвольной кристаллографической оси относительно оси текстуры.

В поликристаллических образцах различных материалов часто возникают текстуры, т. е. системы, где имеется некоторая преимущественная ориентация тех или иных кристаллографических направлений. Определенные текстуры возникают при механической обработке или переработке материалов — при прессовании, вальцевании, литье, экструзии и т. д., а также в процессе эксплуатации материалов, например в условиях деформации конструкций, поверхностей узлов трения и т. п.

Один из распространенных видов текстур — аксиальная текстура, характеризующаяся тем, что одна из кристаллографических осей имеет преимущественное направление, а остальные цилиндрически симметричны относительно этой оси. Аксиальные текстуры характерны прежде всего для волокон. Несмотря на то что дифракционные (рентгенографические, электроннографические) методы определения осей текстур достаточно просты и описаны [1—3], их конкретная реализация, особенно в случае слабокристаллических систем, например полимеров, представляет известные трудности из-за малого количества наблюдаемых рефлексов. Кроме того, из-за их специфического макроцепочного строения, существенное значение зачастую приобретает вопрос не о точном определении оси текстуры, а вопрос об относительном расположении оси текстуры и осей макромолекул в кристаллах.

Это обусловлено тем, что с направлением осей макромолекул связаны наибольшие значения прочности и жесткости полимерных систем, а направления наиболее легкого скольжения при сдвиговых деформациях, как правило, параллельны направлению осей макромолекул. Такая задача, как определение отклонения какой-либо оси от оси текстуры, может представлять интерес и для неполимерных материалов. Отметим при этом, что в случае сильно вытянутых высокориентированных полимерных систем оси макромолекул преимущественно направлены вдоль оси ориентационной вытяжки и совпадают по направлению с осью текстуры; в этом случае особых текстурных проблем нет.

Данная работа имеет отношение к промежуточным случаям между сильно вытянутыми и полностью неориентированными системами. Такие промежуточные случаи, в частности, возникают при экструзионном получении пленок, при песильной ориентационной вытяжке волокон и пленок, при кручении ориентированных систем и при термической их усадке, а также, по-видимому, на поверхностях трения, где используются полимерные материалы [4].

При обработке фотодифрактограмм от аксиальных текстур, снятых на плоскую пленку, обычно используют формулу Поляни [2, 3]

$$\cos \rho = \cos \delta \cdot \cos \theta, \quad (1)$$

где ρ — угол между осью текстуры и нормалью к плоскостям, от которых виден рефлекс; δ — угол между меридианом рентгенограммы (осью текстуры) и направлением от центра рентгенограммы на рефлекс (рис. 1); θ — брэгговский угол для данного рефлекса.

Цель настоящей работы заключается в том, чтобы на основании формулы Поляни дать общий алгоритм решения задачи об относительном расположении какой-либо кристаллографической оси относительно оси аксиальной текстуры на основании экспериментальных фотодифрактограмм, а затем рассмотреть ряд частных случаев, характерных для полимеров и, в частности, для ПЭ.

Рассмотрим следующую задачу. На дифрактограмме от аксиальной текстуры имеются два рефлекса от пересекающихся плоскостей кристаллической решетки,

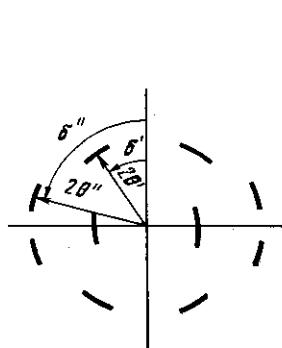


Рис. 1

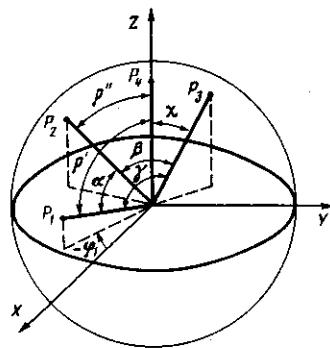


Рис. 2

Рис. 1. Схема рентгенограммы от аксиальной текстуры. Вертикаль совпадает с осью текстуры и меридианом рентгенограммы

Рис. 2. Общая схема расположения трех независимых кристаллографических направлений относительно оси текстуры (оси z)

структура которой известна. Требуется определить отклонение какой-либо кристаллографической оси (не совпадающей с нормалями к указанным плоскостям) от оси текстуры.

Эта задача сводится к следующей. Имеются три пересекающихся прямые (две нормали к указанным плоскостям и искомая кристаллографическая ось) (рис. 2). Известны углы между ними α , β , γ (из кристаллографических данных). Для двух из этих прямых известны также углы между ними и некоторой четвертой прямой (осью текстуры), определяемые по уравнениям вида (1). Требуется определить угол χ между оставшейся третьей прямой и осью текстуры. Покажем, как решается эта простая геометрическая задача через экспериментально определяемые параметры.

Не нарушая общности рассмотрения, будем считать далее (для облегчения дальнейшего понимания при переходе к частным случаям), что известно положение какого-либо рефлекса типа $h00$ или $0k0$ и какого-либо рефлекса $hk0$, и требуется определить отклонение c -осей от оси текстуры. Такая конкретизация обусловлена следующим. На рентгенограммах (электронограммах) кристаллических полимеров, получаемых при прямой фотосъемке на плоскую пленку (ось текстуры перпендикулярна направлению первичного пучка излучения), наиболее сильны, как правило, рефлексы типа $hk0$ от плоскостей, параллельных осям макромолекул и характеризующих межмолекулярные расстояния. Часто только эти рефлексы и видны на фоторентгенограммах. Напротив, рефлексы типа $00l$, характеризующие направление c -осей¹ (осей макромолекул), направление, представляющее наибольший интерес, часто на рентгенограммах не видны и проявляются лишь при наклонной геометрии съемки ориентированных систем.

В соответствии с формулой (1) имеем

$$\begin{aligned} \cos \rho' &= \cos \delta' \cdot \cos \theta' \\ \cos \rho'' &= \cos \delta'' \cdot \cos \theta'', \end{aligned} \quad (1a)$$

где по-прежнему δ' , δ'' – углы между направлением от центра рентгенограммы на рефлекс и меридианом; θ' , θ'' – брэгговские углы; ρ' , ρ'' – углы между осью текстуры и нормалями к плоскостям, от которых видны рефлексы.

В общем случае угол Ψ между произвольными прямыми P_1P_2 и P_3P_4 определяется как в работе [6]

$$\cos \Psi = \frac{(x_2 - x_1)(x_4 - x_3) + (y_2 - y_1)(y_4 - y_3) + (z_2 - z_1)(z_4 - z_3)}{\sqrt{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2} \sqrt{(x_4 - x_3)^2 + (y_4 - y_3)^2 + (z_4 - z_3)^2}}, \quad (2)$$

где x_i , y_i , z_i – координаты точки P_i в декартовой системе координат; $i=1, 2, 3, 4$.

Направим все прямые из начала координат (рис. 2), при этом пусть точка $P_1(x_1, y_1, z_1)$ характеризует нормаль к одной из кристаллографических плоскостей (например, $(h00)$), точка $P_2(x_2, y_2, z_2)$ – нормаль к плоскости $(hk0)$, точка $P_3(x_3, y_3, z_3)$ – определяемую прямую или c -ось (ось макромолекул), точка $P_4(0, 0, z_4)$ – ось текстуры. Для любых двух прямых P_1O и P_2O , проходящих через начало координат, из

¹ Иногда кристаллографические оси, совпадающие с осями макромолекул, обозначают из кристаллографических соображений как b -оси; соответственно плоскостями, характеризующими периодичность вдоль b -осей, будут $(0k0)$, однако для последующего изложения это не имеет значения. В редких случаях оси макромолекул не совпадают ни с одним из основных кристаллографических направлений решетки [5].

формулы (2) имеем

$$\cos \Psi = \frac{x_1x_2 + y_1y_2 + z_1z_2}{\sqrt{x_1^2 + y_1^2 + z_1^2} \sqrt{x_2^2 + y_2^2 + z_2^2}} \quad (2a)$$

Примем теперь, что длина всех векторов P_iO равна 1, т. е. $\sqrt{x_i^2 + y_i^2 + z_i^2} = 1$. Учитывая, что вектор P_3O составляет с векторами P_1O и P_2O соответственно углы β и γ , имеет следующую систему уравнений:

$$\begin{aligned} \cos \alpha &= x_1x_2 + y_1y_2 + z_1z_2 \\ \cos \beta &= x_1x_3 + y_1y_3 + z_1z_3 \\ \cos \gamma &= x_2x_3 + y_2y_3 + z_2z_3 \end{aligned} \quad (3)$$

Введем в рассмотрение полярный угол φ в плоскости XY , определяемый как угол между осью \hat{X} и направлением из начала координат на проекцию точки P_i на плоскость XY . Тогда

$$\begin{aligned} x_1 &= \sin \rho' \cdot \cos \varphi_1, & y_1 &= \sin \rho' \cdot \sin \varphi_1, & z_1 &= \cos \rho' \\ x_2 &= \sin \rho'' \cdot \cos \varphi_2, & y_2 &= \sin \rho'' \cdot \sin \varphi_2, & z_2 &= \cos \rho'' \\ x_3 &= \sin \chi \cdot \cos \varphi_3, & y_3 &= \sin \chi \cdot \sin \varphi_3, & z_3 &= \cos \chi \end{aligned} \quad (4)$$

Подставив выражения (4) в формулы (3), получим

$$\begin{aligned} \cos \alpha &= \sin \rho' \cdot \sin \rho'' \cdot \cos \varphi_1 \cdot \cos \varphi_2 + \sin \rho' \cdot \sin \rho'' \cdot \sin \varphi_1 \cdot \sin \varphi_2 + \cos \rho' \cdot \cos \rho'' \\ \cos \beta &= \sin \rho' \cdot \sin \chi \cdot \cos \varphi_1 \cdot \cos \varphi_3 + \sin \rho' \cdot \sin \chi \cdot \sin \varphi_1 \cdot \sin \varphi_3 + \cos \rho' \cdot \cos \chi \\ \cos \gamma &= \sin \rho'' \cdot \sin \chi \cdot \cos \varphi_2 \cdot \cos \varphi_3 + \sin \rho'' \cdot \sin \chi \cdot \sin \varphi_2 \cdot \sin \varphi_3 + \cos \rho'' \cdot \cos \chi \end{aligned} \quad (5)$$

Любой из углов φ_i можно выбрать произвольно. Для упрощения повернем тройку наших кристаллографических осей вокруг оси текстуры, так что $\varphi_1=0$. Тогда имеем

$$\cos \alpha = \sin \rho' \cdot \sin \rho'' \cdot \cos \varphi_2 + \cos \rho' \cdot \cos \rho'' \quad (6a)$$

$$\cos \beta = \sin \rho' \cdot \sin \chi \cdot \cos \varphi_3 + \cos \rho' \cdot \cos \chi \quad (6b)$$

$$\cos \gamma = \sin \rho'' \cdot \sin \chi \cdot \cos \varphi_2 \cdot \cos \varphi_3 + \sin \rho'' \cdot \sin \chi \cdot \sin \varphi_2 \cdot \sin \varphi_3 + \cos \rho'' \cdot \cos \chi \quad (6v)$$

Тогда из уравнения (6a) определяется значение φ_2 ; затем оно подставляется в уравнение (6v) и решается система из двух уравнений (6b) и (6v) с двумя неизвестными, χ и φ_3 .

Как уже отмечалось, в полимерах часто оси a и c перпендикулярны c -оси (орторомбические, моноклиновые, кубические, тетрагональные, гексагональные решетки). В этом случае $\cos \beta = \cos \gamma = 0$, система уравнений (6) упрощается и позволяет выразить неизвестную величину χ хотя и в громоздком, но аналитическом виде через известные из эксперимента величины

$$\operatorname{tg} \chi = -\operatorname{ctg} \rho' / \cos \varphi_3, \quad (7)$$

где

$$\varphi_3 = \arctg \left[\frac{\operatorname{tg} \rho'}{\sqrt{1 - A^2} \cdot \operatorname{tg} \rho''} - \frac{A}{\sqrt{1 - A^2}} \right], \quad A = \frac{\cos \alpha - \cos \rho' \cdot \cos \rho''}{\sin \rho' \cdot \sin \rho''}$$

Рассмотрим решетки с взаимно перпендикулярными осями. Пусть решетка ориентирована таким образом, что c -ось наклонена на неизвестный угол χ к оси аксиальной текстуры (рис. 3, a), a — ось перпендикулярна этой оси, т. е. рефлексы типа $h00$ лежат на экваторе. Пусть при этом рефлексы типа $hh0$ отклонены от меридиана на угол δ (рис. 3, a) и известен их брэгговский угол θ . Задача состоит в том, чтобы по известным углам δ и θ и известным параметрам решетки определить угол χ .

На рис. 3, б изображена базисная плоскость ab . На этой плоскости показана диагональ l — след сечения плоскости ab плоскостью (110) , и нормаль n к плоскостям типа $(hh0)$. Из рис. 3, a следуют соотношения

$$\begin{aligned} \sin \chi &= x/b, \quad x = n \cos \rho \\ n &= b / \sin \alpha, \quad \sin \alpha = a/l \end{aligned}$$

Подставляя каждое соотношение в предыдущее и используя уравнение (1), получаем

$$\sin \chi = \cos \delta \cdot \cos \theta \cdot l/a \quad (8)$$

В предельном случае аксиальной b -текстуры ($\sin \chi = 1$) имеем

$$\cos \delta = a/l \cos \theta \quad \text{или} \quad \cos \delta = \sin \alpha / \cos \theta \quad (9)$$

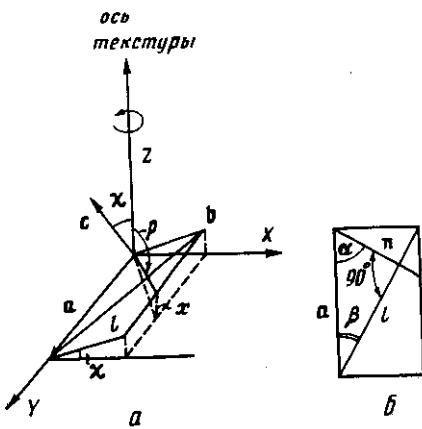


Рис. 3

Рис. 3. Схема расположения кристаллографических осей ортогональной решетки при перпендикулярном расположении оси a относительно оси текстуры: a – общий вид, b – вид плоскости ab ; n – нормаль к плоскости (110)

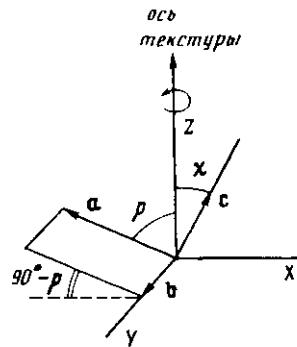


Рис. 4

Рис. 4. Схема расположения кристаллографических осей ортогональной решетки при перпендикулярном расположении оси b относительно оси текстуры

В ПЭ $a=7,39 \text{ \AA}$, $b=4,93 \text{ \AA}$ [5]; тогда $l=8,89 \text{ \AA}$. Пусть известно положение наиболее сильного из рефлексов $hh0$, а именно рефлекса 110. Тогда получим

$$\sin \chi \approx 1,2 \cos \delta \cdot \cos \theta$$

Для $\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучения ($\cos 10^{\circ}50' = 0,982$) $\sin \chi = 1,18 \cos \delta$

В предельном случае аксиальной b -текстуры ПЭ (как, например, в лучах сферолитов) при съемке $\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучении $\cos \delta = 0,847$; $\delta = 32^{\circ}$.

По аналогии для той же орторомбической решетки, но для случая когда на экваторе лежат рефлексы типа $0k0$ и известно положение рефлекса $hh0$, получим

$$\sin \chi = \cos \delta \cdot \cos \theta \cdot l/b$$

В предельном случае a -текстуры имеем

$$\cos \delta = b/l \cos \theta \quad \text{или} \quad \cos \delta = \cos \alpha / \cos \theta$$

Для ПЭ и рефлекса 110 в общем случае

$$\sin \chi \approx 1,8 \cos \delta \cdot \cos \theta,$$

а в случае $\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучения

$$\sin \chi \approx 1,77 \cos \delta$$

В предельном и часто встречающемся случае a -текстуры ПЭ (в экструдированных пленках; пленках, подвергнутых слабой вытяжке при высоких температурах)

$$\cos \delta = 0,555 / \cos \theta,$$

а при $\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучении $\cos \delta \approx 0,565$, $\delta \approx 55,5^{\circ}$.

При упомянутых способах обработки ПЭ на меридиане рентгенограмм, снятых при перпендикулярном расположении оси текстуры относительно первичного пучка, часто наблюдают рефлекс 200, что нередко трактуют в литературе как свидетельство наличия a -текстуры. В общем случае это неправомочно. Дополнительным критерием a -текстуры может быть угол δ для рефлекса 110.

Допустим, на экваторе лежат рефлексы типа $0k0$. Пусть известно положение рефлексов $h00$ (т. е. углы δ и θ). В данном частном случае угол отклонения c -осей от оси текстуры оказывается равным $(90^{\circ} - \rho)$, где ρ – угол между осью a (нормалью к плоскостям $(h00)$) и осью текстуры (рис. 4), определяемый по уравнению (1).

ЛИТЕРАТУРА

- Гилье А. Рентгенография кристаллов. М., 1961. 604 с.
- Шишаков Н. А. Основные понятия структурного анализа. М., 1961. 368 с.
- Русаков А. А. Рентгенография металлов. М., 1977. 479 с.

4. Белый В. А., Свириденок А. И., Петроковец М. И., Савкин В. Г. Трение и износ материалов на основе полимеров. Минск, 1976. 432 с.
5. Вандерлих Б. Физика макромолекул. Т. 1. М., 1976. 623 с.
6. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике. М., 1970. С. 73.

Ленинградский филиал Института
машиноведения АН СССР

Поступила в редакцию
6.1.1988

ON DIFFRACTIONAL ANALYSIS OF POLYCRYSTALLINE STRUCTURES

Ginzburg B. M., Syromyatnikova T. A.

Summary

For slightly crystalline polymer systems basing on the Polyani formula the expressions have been derived permitting to determine the angle position of the arbitrary crystallographic axis towards the texture axis from the position of two independent experimentally obtained reflexes on the axial texture X-ray pattern.