



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ АВИАЦИОННЫЙ ИНСТИТУТ
(национальный исследовательский университет)»

На правах рукописи

АНИКИН ВАСИЛИЙ АЛЕКСЕЕВИЧ

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА
ИЗ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ
ВЫСОКОДОЗНЫМ ОБЛУЧЕНИЕМ ИОНАМИ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ**

Специальность

05.16.06 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор
Борисов Анатолий Михайлович

Москва 2019

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|---|----|
| ВВЕДЕНИЕ | 4 |
| 1. ЗАКОНОМЕРНОСТИ И МЕХАНИЗМЫ МОДИФИЦИРОВАНИЯ МОРФОЛОГИИ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА ВЫСОКОДОЗОВЫМ ИОННЫМ ОБУЧЕНИЕМ | 12 |
| 1.1. Структура, свойства и применение углеродных волокон | 12 |
| 1.1.1. Особенности получения и свойств углеродного волокна на основе полиакрилонитрильного волокна | 21 |
| 1.1.2. Задачи и методы модифицирования поверхности волокна в технологии углерод-углеродных композиционных материалов | 25 |
| 1.2. Явление и закономерности ионно-индуцированного гофрирования поверхности углеродного волокна | 35 |
| 1.2.1. Результаты экспериментальных исследований | 35 |
| 1.2.2. Механизмы ионно-индуцированного гофрирования | 41 |
| 1.3. Перспективы применения ионно-индуцированного гофрирования поверхности углеродного волокна | 52 |
| Выводы по главе 1 | 56 |
| 2. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, ТЕХНИКА И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ | 58 |
| 2.1. Выбор и характеристика объекта исследования | 58 |
| 2.2. Оборудование и методика высокодозового ионного облучения | 60 |
| 2.2.1. Оборудование ионно-лучевой обработки | 60 |
| 2.2.2. Мониторинг ионного облучения | 65 |
| 2.3. Методы исследования структуры и морфологии поверхности | 68 |
| 2.3.1. Растровая электронная микроскопия (РЭМ) | 68 |
| 2.3.2. Лазерная гониофотометрия | 70 |
| 2.3.3. Спектроскопия комбинационного рассеяния света | 75 |
| 2.4. Испытания механических свойств УВ | 76 |
| 3. ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА ИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ПАРАМЕТРЫ ГОФРИРОВАННОЙ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА КОМПОЗИТА КУП-ВМ | 78 |

| | |
|---|------------|
| 3.1. Выбор параметров гофрированной структуры поверхности | 78 |
| 3.2. Влияние режима ионного облучения на период гофрированной структуры поверхности углеродного волокна | 80 |
| 3.3. Влияние режима ионного облучения на углы наклона граней и высоту гофрированной структуры поверхности углеродного волокна | 83 |
| 3.4. Верификация механизмов ионно-индуцированного гофрирования..... | 89 |
| Выводы по главе 3..... | 92 |
| 4. ИОННО-ПЛАЗМЕННОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНОЙ НИТИ И ЛЕНТЫ ИЗ ВЫСОКОМОДУЛЬНОГО УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА..... | 94 |
| 4.1. Влияние ионно-лучевого гофрирования на термостойкость и механические свойства углеродного волокна..... | 94 |
| 4.2. Гофрирование поверхности углеродного волокна потоком ионов гелия плазменного ускорителя..... | 96 |
| 4.3. Рекомендации по технологии ионно-плазменного модифицирования углеродного волокна для создания препрегов УУКМ и УККМ | 97 |
| 4.3.1. Способ модификации поверхности высокомодульного углеродного волокна..... | 97 |
| 4.3.2. Выбор и модернизация ионно-плазменного и вакуумного оборудования..... | 102 |
| Выводы по главе 4..... | 109 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ | 111 |
| СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ..... | 114 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ..... | 115 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ А | 126 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ Б..... | 127 |

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ), армированные углеродными волокнами на основе полиакрилонитрильного (ПАН) волокна, являются одними из приоритетных конструкционных материалов для применения в аэрокосмической технике, плазменных устройствах и ядерных реакторах [1]. В связи с этим повышаются требования к физико-механическим характеристикам УУКМ, позволяющим увеличить устойчивость к различным нагрузкам (статическим, динамическим), срок эксплуатации в рабочей и агрессивной средах. Как известно, на физико-механические свойства УУКМ оказывает влияние как свойства компонентов в него входящих, так и уровень адгезионного взаимодействия между компонентами [2]. Увеличение адгезионного взаимодействия возможно за счёт повышения адгезионных свойств углеродного волокна (УВ), применяемого в качестве наполнителя. Повышение адгезионных свойств армирующего углеродного волокна связано с модифицированием поверхности УВ. Наряду с совершенствованием традиционных методов модифицирования, основанными на окислении волокна [3], разрабатываются новые методы с применением достижений в области синтеза новых форм углерода и технологий поверхностной обработки [2]. К таким технологиям относят, в частности, ионно-плазменные технологии [4]. В ряду известных процессов модифицирования и нестабильности поверхности материалов при ионном облучении явление ионно-индуцированного гофрирования и наноструктурирования поверхности углеродных волокон занимают особое место [5]. Основные закономерности этого явления не описываются существующими моделями нестабильности поверхности. Вместе с тем, ионно-лучевое гофрирование с многократным увеличением удельной поверхности, с формированием на поверхности углеродного волокна термостойких гофров субмикронного размера при сохранении прочности и

упругости волокна открывают новые возможности для технологии энергоемких источников тока и создания новых углеродных композитов.

Количество исследований, как в России, так и за рубежом, посвященных разработке армирующих волокнистых наполнителей с целью повышения прочностных характеристик композитов, улучшения совместимости компонентов и защиты углеродных волокон от окисления в последние годы сильно возросло. Исследования по созданию прочных углерод-керамических композитов, армированных сверхвысокомодульными углеродными волокнами, являются крайне актуальными и входят в число важнейших научно-технологических российских и мировых приоритетов. Физико-механическая необходимость модифицирования углеродного волокна, как армирующего наполнителя композиционных материалов с высокими прочностными характеристиками predetermined условиями совместимости основных компонентов композиционного материала: армирующих углеродных волокон и матрицы. Наличие развитой поверхности у углеродного волокна обеспечит требуемую совместимость компонентов композиционного материала, улучшит сцепление между матрицей и волокном, что позволит максимально нагружать композит. Применение всевозможных замасливателей, проведение активации поверхности волокон с целью обеспечения более сильной адгезии между поверхностью волокна и матрицей дает эффект повышения прочности композитов с полимерной матрицей, эксплуатируемых в настоящее время при невысоких температурах [6]. Композиты на основе углеродной и/или керамической матриц получают при высоких температурах, на порядок превышающих термостойкость применяемых замасливателей. Поэтому их применение для модифицирования поверхности волокон при армировании жаростойких композитов теряет смысл. Согласно изобретению [7], явление ионно-лучевого гофрирования с формированием на поверхности углеродного волокна гребневидной морфологии открывает возможности для создания новых углеродных композитов.

Цель работы. Разработка ионно-плазменных методов получения углеродного волокна с гофрированной поверхностью путем установления закономерностей и факторов ионно-индуцированного субмикронного гофрирования с использованием современных ионно-плазменных методов обработки и исследования поверхности.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи:**

1. Экспериментально исследовать закономерности ионно-индуцированного гофрирования поверхности углеродного волокна ВМН-4 в однонаправленном композите КУП-ВМ при высокодозном облучении ионами неона и аргона с энергиями в десятки кэВ в интервале температур от RT до 600°C.
2. Провести анализ закономерностей ионно-индуцированного гофрирования в рамках моделей и механизмов ионно-лучевого модифицирования поверхности, выявить основные факторы явления.
3. Оценить термическую стойкость ионно-индуцированной гофрированной структуры и ее влияние на механические свойства волокна.
4. Рассмотреть возможности гофрирования пучками ионов технологических плазменных ускорителей.

Научная новизна

1. Установлены следующие закономерности модифицирования поверхности углеродного волокна на основе полиакрилонитрильного волокна при высокодозном ($>10^{18}$ ион/см²) облучении ионами неона и аргона с энергиями в десятки кэВ:
 - Образование гофрообразных субмикронных структур происходит при повышенных температурах облучения, выше температуры динамического отжига радиационных нарушений, с зависящим от сорта и энергии ионов минимумом величин углов наклона и

доли гофров на вершинной части волокна при температуре 400-500°C.

- Период следования гофров составляет несколько сотен нм, уменьшается на периферийной части волокна с наклонным падением ионов и слабо зависит от температуры облучения.
2. Установлено, что доминирующим фактором ионно-индуцированного гофрирования является определяемый в числе смещений на атом уровень первичных радиационных нарушений.
 3. Показано, что ионно-индуцированная гофрированная структура является термически стойкой до температур не менее 2800°C и практически не изменяет механические свойства углеродного волокна.
 4. Определен характер модифицирования углеродного волокна на основе полиакрилонитрильного волокна при облучении ионами плазменного ускорителя с анодным слоем. Показано, что облучение ионами гелия с энергией не выше 3 кэВ приводит к ионно-индуцированному гофрированию поверхности.

Практическая значимость

Установленные закономерности высокодозовых ионно-индуцированных структурных изменений поверхности углеродных и композиционных материалов необходимы для разработки, создания и изучения новых композиционных материалов способных работать в условиях высоких температур и радиационного воздействия. Предложены технологический способ ионно-плазменного модифицирования углеродных высокомодульных волокон, защищённый патентом РФ и рекомендации по его реализации на ионно-плазменном вакуумном оборудовании, выпускаемом российскими производителями.

Результаты работы используются в учебном процессе МАИ (НИУ) для подготовки бакалавров по направлению «Лазерная техника и лазерные технологии» в курсе «Физические основы ионных технологий», а также

аспирантов (преподавателей-исследователей) направлений подготовки «Фотоника, приборостроение, оптические и биотехнические системы и технологии».

Результаты диссертационной работы использованы в Научно-исследовательском институте ядерной физики имени Д.В. Скобельцына Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова в части экспериментальных исследований взаимодействия ионов с углерод-углеродными композиционными материалами, изучения их структуры и морфологии, а также при выполнении ПНИЭР в МАИ (Уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI57717X0275) в части разработок методик ионно-плазменного модифицирования и исследования углеродного волокна, что подтверждено актами использования, приведенными в Приложении к диссертации.

Методология и методы исследования

В качестве методологической основы исследований использован опыт ранее проводимых работ, а также работы зарубежных и российских ученых в области создания композитных материалов, на основе углерод-углеродных и углерод-керамических матриц с армирующим углеродным материалом в качестве наполнителя.

При проведении работы были использованы следующие методы исследований: визуальный, растровая электронная микроскопия, лазерная гониофотометрия, компьютерный метод оценки уровня первичных радиационных нарушений.

Положения, выносимые на защиту

1. Закономерности модифицирования поверхности углеродного волокна на основе полиакрилонитрильного волокна при высокодозном ($>10^{18}$ ион/см²) облучении ионами неона и аргона с энергиями в десятки кэВ: образование гофрообразных субмикронных структур происходит при

повышенных температурах облучения, выше температуры динамического отжига радиационных нарушений, с зависящим от сорта и энергии ионов минимумом величин углов наклона и доли гофров на вершинной части волокна при температуре 400-500^oC; период следования гофров составляет несколько сотен нм, уменьшается на периферийной части волокна с наклонным падением ионов и слабо зависит от температуры облучения.

2. Доминирующим фактором ионно-индуцированного гофрирования является определяемый в числе смещений на атом уровень первичных радиационных нарушений.
3. Ионно-индуцированная гофрированная структура является термически стойкой до температур не менее 2800^oC и практически не изменяет механические свойства углеродного волокна.
4. Облучение углеродного волокна на основе полиакрилонитрильного волокна ионами гелия с энергией не выше 3 кэВ плазменного ускорителя с анодным слоем приводит к ионно-индуцированному гофрированию поверхности.

Достоверность основных положений и научных выводов обеспечивается большим экспериментальным материалом, полученным с использованием современной аппаратуры, надежных и независимых методов исследования, сравнением с результатами тестированных компьютерных программ моделирования взаимодействия ионов с твердым телом, сравнением и согласием экспериментальных результатов с литературными данными, полученными при сопоставимых условиях.

Апробация результатов

Материалы работы доложены на 11 научно-технических конференциях и семинарах, в том числе: на 24-ой Всероссийской научно-технической конференции с международным участием, Россия, г. Санкт-Петербург, 6 – 8

июня 2017 г.; на III International Conference on «Modern problems in the physics of surfaces and nanostructures. Россия, г. Ярославль, 9 – 11 октября, 2017г.; на XXI конференции «Взаимодействие плазмы с поверхностью», Россия, Москва, 24 – 25 января 2018 г.; на Гагаринских чтениях – 2018: XLIV Международная молодёжная научная конференция, Россия, г. Москва, 17 – 20 апреля, 2018г.; на XLVIII международной Тулиновской конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами, Россия, г. Москва, 29 – 31 мая, 2018г.; на XXII конференции «Взаимодействие плазмы с поверхностью», Москва, 23 – 24 января 2019 г.

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 6 научных статей [11-17], в том числе 3 статьи в рецензируемых научных изданиях (ВАК, WoS, Scopus) и 1 патент РФ на изобретение.

Личный вклад автора состоит в непосредственном участии в постановке цели и задач исследования, в проведении экспериментальных исследований, анализе и обработке полученных результатов, их обобщении, формулировке выводов по диссертации, а также подготовке публикаций и докладов на научных конференциях.

Краткое содержание работы

В первой главе обсуждаются современные тенденции в применении композитных материалов, способы и методы их модификации, с целью повышения их физико-механических свойств.

Вторая глава работы посвящена объектам и методам исследований, применяемых в ходе выполнения диссертационной работы.

В третьей главе приведены экспериментальные данные влияния условий высокодозового ионного облучения на параметры горообразной структуры, полученной на поверхности углеродного волокна после облучения.

В четвертой главе приведены результаты исследований влияния высокодозового ионного облучения на физико-механические свойства углеродного волокна, а так же даны рекомендации по условиям и оборудованию для высокодозового ионного облучения.

Заключение содержит основные результаты диссертационной работы.

1. ЗАКОНОМЕРНОСТИ И МЕХАНИЗМЫ МОДИФИЦИРОВАНИЯ МОРФОЛОГИИ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА ВЫСОКОДОЗОВЫМ ИОННЫМ ОБУЧЕНИЕМ

1.1. Структура, свойства и применение углеродных волокон

Углеродные волокна (УВ) относятся к переходным формам углерода, структурные элементы которого близки к графиту [2]. К первому поколению относятся УВ, которые были получены путем высокотемпературной обработки целлюлозы в 1959 г. Однако, в это же время начались поиски других материалов, которые могли стать основой для получения УВ. К получаемым УВ предъявлялись следующие требования:

- Температура плавления выше температуры разложения.
- Высокий выход коксового осадка при получении УВ.
- Высокие физико-механические показатели.

В 1959 – 1960 гг. в СССР и Японии проводили исследования по получению УВ на основе полиакрилонитрильного волокна (ПАН-волокна). В 1961 г. в Японии удалось получить УВ на основе ПАН-волокна, но оно обладало низкими механическими свойствами. В 1962 – 1965 гг. Японцы проводили исследования о получении УВ из пеков, содержащих 85% углерода, в особенности из нефтяных пеков [18]. В 1977 г. появилось большое количество УВ на основе пеков со средними механическими характеристиками. Основными преимуществами пеков стали – большое содержание углерода и дешевизна получения УВ.

Механические свойства УВ во многом зависят от их структуры, которая зависит, как и от условий получения УВ (исходное сырьё, температура термообработки (ТТО), наличие примесей, дефекты), так и от специфической формы самого УВ.

Вопрос о структурных моделях углеродного волокна решается неоднозначно. Однако у большинства специалистов, работающих в этой области, не вызывает сомнения существование турбостратной структуры [2]. На основе проведенных исследований структурных особенностей УВ Руланд

предложил структурную модель, в которой происходит чередование прямых и изогнутых участков микрофибрилл, рисунок 1.1.



Рисунок 1.1 – Схема ленточной структуры УВ [2].

Однако такую структуру трудно предположить во всём объёме УВ, особенно в ядре волокна, где невозможны угловые вращения из-за слишком малого пространства. Поэтому были предложены другие структурные модели.

По данным рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии волокно состоит из кристаллитов почти одинаковых по размеру и параллельных оси волокна. Эти данные позволяют представить простейшую модель структуры УВ в виде набора тетрагональных кристаллитов, связанных аморфными областями [2], рисунок 1.2. Отсутствие четких граней в структуре волокна, а также связь высокоупорядоченных участков через аморфные участки, обеспечивающая сохранение эластичности УВ, не соответствует этой модели [18]. Была предложена модель, которая представляет структуру УВ состоящей из расширенных слоёв, имеющих беспорядочное расположение, но с общей предпочтительной ориентацией, параллельной оси волокна [2], рисунок 1.3. Области кристалличности

оказаны зонами обширного напряжения и кручения при наклонном расположении с размытыми границами.

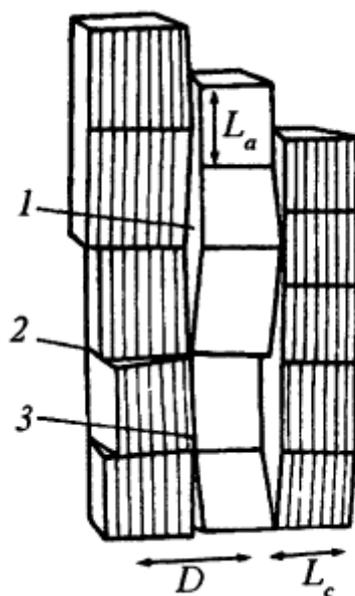


Рисунок 1.2 – Схема структурной модели УВ: 1 – пустоты; 2 – граница структурных поворотов; 3 – межкристаллическая граница [2].

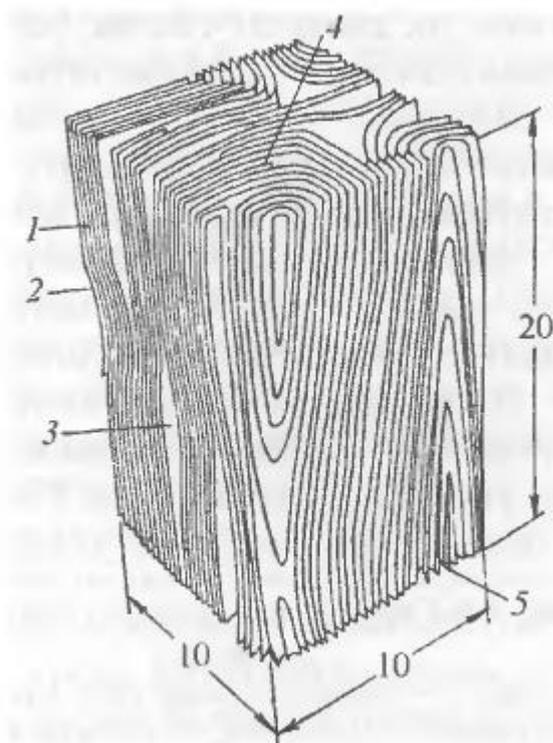


Рисунок 1.3 – Трехмерная модель структуры УВ: 1 – планарная область, имеющая ближний порядок; 2 – граница; 3 – пора; 4 – граневая дислокация; 5 – изгибы вокруг двух осей [2].

Границы имеют угловое наклонение и соединяются с микропустотами, отделяя соседние области кристаллизации.

На основе использования графоаналитического метода исследования структуры УВ Левит Р.М. показал, что процессы углефикации, происходящие в природе, и процессы пиролиза природных полимеров имеют общие черты. Учитывая данный факт, можно принять во внимание структурную модель УВ, предложенную Бернетом и Норром [2, 8], рисунок 1.4. Ими показано что, структура УВ, полученных из разных полимеров, имеет много общего. Поэтому данную модель можно использовать для интерпретации различных типов УВ.

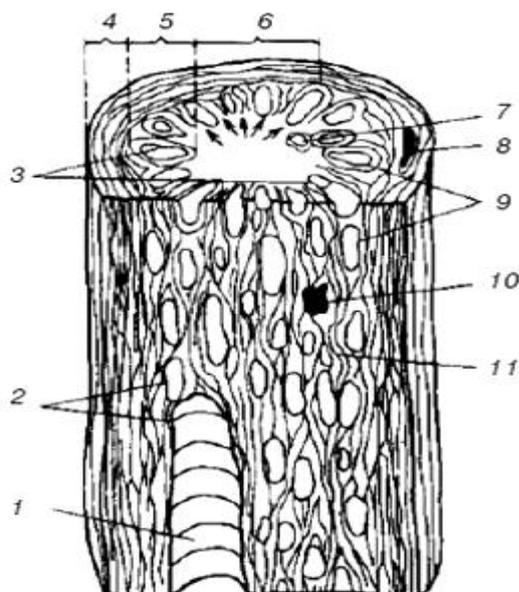


Рисунок 1.4 – Структурная модель УВ из полиакрилового волокна 1 – большая полость; 2 – ламеллярные структуры на включениях и полостях; 3 – области, характеризующиеся большой концентрацией напряжений; 4 – оболочка; 5 – промежуточный слой с радиальной ориентацией; 6 — ядро; 7 – небольшая пора; 8 – трещина; 9 – участок с мелкокристаллической структурой; 10 – неорганическое включение; 11 – радиально расположенные основные структуры.

Широкий спектр областей, в которых находят применение различные типы УВ, обусловлен большим перечнем специфических свойств самих углеродных волокон. УВ имеют высокие значения модуля упругости и прочности, термическую и химическую стойкость, низкий коэффициент линейного термического расширения (КЛТР), повышенные тепло- и электропроводность и ряд других ценных свойств. В таблице 1.1 приведены некоторые свойства УВ.

Таблица 1.1 – Некоторые физические свойства УВ: γ – плотность; $T_{\text{субл}}$ – температура сублимации; $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность; α – КЛТР; ρ – удельное электрическое сопротивление; λ – коэффициент теплопроводности; C – удельная теплоёмкость [2].

| УВ | γ , г/см ³ | $T_{\text{субл}}$, К | $S_{\text{уд}}$, м ² /г | $\alpha \cdot 10^{-6}$, К ⁻¹ | $\rho \cdot 10^{-5}$, Ом·м | λ , Вт/(м·К) | C , кДж/(кг·К) |
|-------------------|---------------------------------|--------------------------|--|---|--------------------------------|-------------------------|---------------------|
| Карбонизированное | 1,4 – 1,8 | 3873 | 1 – 1000 | 1,5 – 1,5 | 1 – 70 | 0,8 – 1,6 | 0,8 |
| Графитированное | 1,8 – 1,25 | 3873 | 0,15 – 3 | -1,5 – 2,5 | 0,3 – 1 | 1,7 – 2,0 | 0,6 |

Химическая стойкость – одно из важнейших свойств, которое во многом определяет перспективу использования УВ в той или иной области. Химическая стойкость УВ связана с их структурными особенностями, ТТО, видом используемого сырья, наличием введённых элементов. На химическую стойкость оказывает влияние вид исходных полимеров, поэтому химическая стойкость УВ из гидратцеллюлозы (ГЦ) выше, чем из ПАН-волокна. Это объясняется более неоднородной морфологией последних.

Термические характеристики УВ зависят от их структур, характера поверхности, ТТО и др. В углеродных волокнах слои преимущественно ориентированы вдоль волокна, т.е. аналогично графиту в направлении, перпендикулярном главной кристаллографической оси, что приводит к

отрицательному значению КЛТР вдоль волокна. В поперечном направлении у углеродного волокна, как и у графита, КЛТР вдоль кристаллографической оси положителен и больше абсолютного значения КЛТР волокна в продольном направлении [19].

С увеличением преимущественной ориентации слоев вдоль волокна увеличивается его модуль упругости, следовательно, качественно о степени преимущественной ориентации слоев можно судить по величине модуля упругости [20]. В тоже время с увеличением степени преимущественной ориентации слоев вдоль волокна абсолютная величина значения КЛТР должна возрастать, что подтверждается экспериментальными данными [21].

На теплопроводность УВ большое влияние оказывает их анизотропия, что приводит к высокой степени анизотропии его теплофизических свойств. Так, теплопроводность вдоль и поперек волокна может отличаться на порядок. Теплопроводность УВ зависит от исходного сырья и ТТО, с возрастанием которой, от 1500 до 2400⁰С, резко увеличивается.

Электрические свойства УВ зависят от ТТО и степени вытяжки (ориентации). Основные теплофизические и электрические свойства УВ приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Средние значения теплофизических свойств УВ [2].

| Свойства | Значения |
|--|--|
| Удельная теплоёмкость, 10 ³ Дж/кг·К | 0,8 – 1,7 |
| Коэффициент теплопроводности, Вт/мК | 0,8 – 1,6 |
| Удельное электрическое сопротивление, Ом·м | 1,10 ⁻⁵ – 1,10 ⁴ |
| Теплостойкость в кислороде воздуха, ⁰ С | до 450 |
| Теплостойкость в инертных средах, ⁰ С | до 3000 |

Из приведённых выше данных можно видеть, что в зависимости от условий получения УВ значение удельного сопротивления может меняться на 9 порядков. Основное влияние на величину электрического сопротивления

УВ оказывает ТТО в процессе их получения. Независимо от исходного сырья общим для всех является резкое (7 – 17 порядков) падение величины электрического сопротивления в интервале температур 300 – 800⁰С, замедление падения при 800 – 900⁰С и плавный, почти горизонтальный ход кривой при температурах свыше 900 – 1200⁰С. При повышении ТТО с 1500 до 3000⁰С значение сопротивления меняется не более чем на 40 – 60 %, рисунок 1.5.

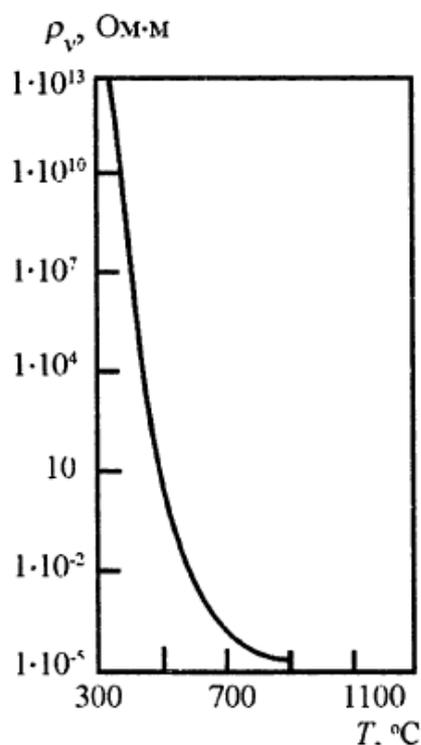


Рисунок 1.5 – Зависимость удельного электрического сопротивления УВ от ТТО [2].

Есть также данные о зависимости значения удельного электрического сопротивления от вытяжки УВ. Так, в процессе получения УВ на основе ПАН- и ГЦ-волокон установлено, что при увеличении вытяжки (ориентации) как исходного волокна, так и в процессе высокотемпературной обработки сопротивление может быть снижено на порядок. Ещё более интересен факт увеличения удельного сопротивления в процессе вытяжки УВ при комнатной температуре [2].

Углеродные волокна обладают одним специфическим свойством, которое в какой-то степени даже может определить сами УВ как отдельный класс материалов. Это сорбционное свойство, а сорбционно активные УВ считают новым классом сорбентов. В таблице 1.3 представлены показатели сорбционных свойств УВ.

Таблица 1.3 – Сравнительные свойства карбонизированных и графитированных УВ [2].

| Показатели | Карбонизированные УВ | Графитированные УВ |
|---|----------------------|--------------------|
| Плотность, г/см ³ | 1,30 – 1,75 | 1,4 – 1,90 |
| Удельная поверхность, м ² /г | 0,3 – 120 | 0,15 – 6 |
| Гидроскопичность, % | 0,1 – 10 | 0,1 – 1,0 |
| Прочность на разрыв, ГПа | 2,5 – 8,0 | 1,5 – 3,5 |
| Модуль упругости, ГПа | 30 – 300 | 300 – 800 |

Обратив внимание на данные из таблицы 1.3, можно сделать заключение, что сорбционные свойства УВ определяются наличием в структуре пористости. Поры ориентированы преимущественно вдоль оси волокна, зависят от ТТО. УВ полученные при низких ТТО, могут обладать некоторой пористостью. Однако предельный сорбционный объём всех видов доступных пор составляет величину порядка 0,1 – 0,2 м³/г [2]. Для графитированных УВ данный показатель на порядок меньше, т.к. при графитации происходит закупорка пор. Собственно, сами УВ не имеют практической значимости в качестве сорбентов из-за маленького показателя пористости, поэтому для получения адсорбентов из УВ производят их активацию при высоких температурах (700 – 1200⁰С) в атмосфере окислительного газа.

В процессе рассмотрения свойств УВ периодически давались сравнительные данные, в которых сравнивались «карбонизированные» и

«графитированные» УВ. Данное разделение (классификация) УВ присуще современной научно-технической литературе, поскольку оно основано на величине конечной ТТО и содержанием углерода в составе при получении УВ. При данной классификации можно выделить три вида УВ [2]:

- Частично карбонизированные, ТТО до 500°C , содержание С до 90 массовых %.
- Карбонизированные, ТТО $800 - 1500^{\circ}\text{C}$, содержание С 91 – 98 массовых %.
- Графитированные, ТТО выше 1500°C , содержание С выше 99 массовых %.

Но поскольку между данными группами нет резкого скачкового перехода, то подобное разделение (классификация) не всегда является чётким, да и полученные при одной и той же величине ТТО УВ могут сильно различаться по структуре и свойствам.

По мере развития исследований и технологий стали больше внимания обращать на сами свойства УВ. Так появилась классификация, основанная на физико-механических свойствах (таблица 1.4):

Таблица 1.4 – Классификация углеродных волокон, основанная на физико-механических свойствах [2].

| Классификация | Прочность на разрыв σ , МПа | Модуль Юнга E , ГПа |
|-------------------|------------------------------------|-----------------------|
| Высокопрочные | 3000 – 7000 | 200 – 300 |
| Высокомодульные | 2000 – 3000 | 350 – 700 |
| Низкомодульные | 500 – 1000 | 30 – 50 |
| Средней прочности | 1000 – 2000 | 50 – 150 |

Указанные системы классификаций УВ ни в коем случае не взаимоисключающие, а наоборот между ними можно проследить небольшую корреляцию. Но это далеко не единственные системы классификации УВ, так как их количество слишком большое, количество и качество обладаемых

свойств так же широко. Поэтому дать единую и строгую систему классификации очень трудно. Так же к двум вышеупомянутым системам классификации можно добавить ещё одну, основанную на исходном материале для УВ: на основе ГЦ-волокна, на основе ПАН-волокна, на основе пеков, элементоугольные волокна.

В данной работе основным объектом исследований стали углеродные волокна на основе ПАН-волокна.

1.1.1. Особенности получения и свойств углеродного волокна на основе полиакрилонитрильного волокна

В настоящее время ПАН-волокна являются основным видом сырья для получения углеродных волокнистых материалов. Основной тип изготавливаемых волокон – высокопрочные высокомодульные углеродные волокна. В действительности же используемый полиакрилонитрил не является чистым полиакрилонитрильным полимером, зачастую это сополимеры, содержащие до 15% второго компонента. В обычных случаях это тройной сополимер, содержащий в составе метилакрилат и около 1 % итаконовой кислоты [2].

Полиакрилонитрил не плавится без разложения, поэтому волокно из него может быть получено только методом формирования из растворов. Технологический процесс состоит из следующих стадий [8, 22]:

- Получение прядильного раствора и подготовка его к формованию.
- Формование волокон
- Последующая обработка волокна.

Существуют два основных метода получения прядильного раствора. По первому методу – полиакрилонитрил полимеризуют в растворителях, где полученный полимер образует прядильный раствор. По второму методу – прядильный раствор готовят растворением полимера. Для приготовления прядильных растворов непосредственно в процессе синтеза полимеров и

растворением полиакрилонитрила в качестве растворителей применяют водные раствора роданида натрия и диметилформамид [23, 24].

На технологию получения и свойства самого УВ на основе ПАН-волокна оказывает влияние и качество самого исходного материала. Особое внимание уделяется показателям прочности и величине экзотермического нагрева на воздухе [22].

Необходимость повышения степени ориентации и, соответственно, прочности исходного волокна определяется тем, что его структура выступает в роли матрицы, в которой протекает процесс структурообразования при получении углеродного волокна, т.е. физико-механические показатели УВ непосредственно зависят от свойств исходного волокна [14]. Но не стоит доводить вытяжку исходного волокна до максимально возможной, т.к. возникнут дефекты, выраженные в наличие перенапряжённых участков структуры полученного УВ.

На свойства получаемого УВ большое влияние оказывают загрязнения исходного ПАН-волокна, которые, в большинстве случаев, располагаются на поверхности волокна. В результате выгорания инородных включений во время карбонизации на поверхности УВ возникают трещины, резко снижающие его прочность [18].

Не смотря на наличие серьёзного уровня требований к исходному материалу, технология производства углеродных волокон на основе ПАН-волокна получила большое распространение. К тому же технология получения УВ на основе ПАН-волокна имеет одно из важных преимуществ – большой выход углерода (примерно 40% от массы полимера). Особенности строения полимера и его промежуточных переходных структур позволяют получать УВ сравнительно простым способом.

Явными недостатками способа получения УВ на основе ПАН-волокна являются – выделение синильной кислоты и высокая стоимость, в сравнении со способом получения УВ на основе ГЦ-волокна.

Некоторое время рост производства углеродных волокон сдерживался конкуренцией борного волокна, имеющего более высокую жёсткость, что позволяло достаточно широко использовать его в авиации. Однако с получением УВ с более высокими прочностными показателями они вышли на первое место, полностью вытеснив борные волокна из полимерных композитов [2].

В настоящее время существует большое количество технологических схем по получению УВ на основе ПАН-волокна, но для всех них можно выделить три основные стадии: окисление, карбонизация и графитация. При этом все три стадии исключительно последовательны, поэтому тип получаемого УВ и его свойства зависят от того, сколько стадий обработки прошло. При этом взаимосвязь между всеми тремя стадиями очень сильная, это напрямую выражается в зависимости физико-механических свойств конечного УВ от физико-механических свойств промежуточных состояний конечного УВ, получаемых на предыдущих стадиях. В тоже время материалы (УВ), получаемые на каждой из стадий, обладают различными технически важными свойствами и могут быть использованы как самостоятельные продукты производства.

В настоящий момент в основном производят два типа УВ на основе ПАН-волокон: высокопрочное и высокомодульное. Отличие между этими типами УВ заключается в разном количестве пройденных стадий обработки: высокопрочное – процесс получения состоит из стадий окисления и карбонизации, а высокомодульное – окисление, карбонизация и графитация. Показатели прочности (σ) и модуля упругости (E) высокопрочного УВ достигают 3,0 – 6,0 ГПа и 200 – 300 ГПа, соответственно; для высокомодульного УВ σ – 2,5 – 3,0 ГПа и E – 350 – 600 ГПа.

Самой важной стадией в получении углеродного волокна на основе ПАН-волокон является стадия окисления, т.к. именно на этой стадии повышено внимание к получаемым физико-механическим свойствам промежуточного материала, поскольку они во многом определяют будущие

возможные свойства конечного продукта. На данной стадии полимер нагревается до 150 – 300⁰С и обработка ПАН-волокна происходит под нагрузкой – наматывается на жесткую паковку или под натяжением. На второй стадии ТТО продолжается при температурах 300 – 1000⁰С, тут происходит вывод кислородосодержащих (300 – 600⁰С) и азотосодержащих (600 – 1000⁰С) веществ и насыщение углеродом обрабатываемого волокна. Уже при ТТО 1000⁰С в обрабатываемом волокне начинают появляться графитоподобные структуры – пакеты из 4 – 5 плоскостей, Но их количество очень мало и размер не превышает 12 – 15 Å. Но уже при ТТО 1400⁰С скорость появления и роста пакетов резко увеличивается, а при ТТО 2800⁰С их размеры достигают до 60 Å [2].

Соответственно, с ростом ТТО повышается плотность и модуль обрабатываемого волокна, но данное увеличение не происходит монотонно, что связано с изменением характера структурообразования в области температур 1900⁰С. К примеру, модуль упругости УВ, предварительно карбонизированного при ТТО 1200 – 1800⁰С, может быть существенно повышен дополнительной термообработкой при температуре 3000⁰С в течении 70 с. При этом величина модуля упругости возрастает с 200 до 370 ГПа, а прочность УВ остаётся постоянной [18].

Прочность УВ имеет более сложную зависимость от ТТО. Так после проведения начальных исследований было установлено, что прочность не растёт при ТТО 1400 – 1500⁰С, а с превышением порога в 1500⁰С начинает падать. Поэтому большинство зарубежных производителей выпускало 2 типа УВ: высокопрочное (ТТО 1100 – 1500⁰С) и высокомодульное (ТТО 2500 – 2800⁰С). Однако с развитием и углублением исследований были обнаружены более сложные зависимости прочности от ТТО, что позволило обеспечивать производство УВ с одним уровнем прочности, но с разным модулем упругости. Примерами УВ которые являются и высокопрочными и высокомодульными можно привести японское волокно М №5 (σ – 5,1 ГПа и E – 350 ГПа) и отечественное УВ марки «Кулон» (σ – 3,5 ГПа и E – 500 ГПа).

Технологических схем по получения УВ из ПАН-волокон очень много, но для всех существует незыблемое правило – к обрабатываемому волокну обязательно должна прикладываться нагрузка. Нагрузка направлена на вытяжку, т.е. увеличение ориентации волокна. Так же может применяться дополнительное удлинение волокна с целью улучшения показателей физико-механических свойств.

Так, фирмой «Файбер Матириэлз» разработан процесс изготовления высокомодульных высокопрочных УВ на диаметром 4 мкм. Особенность процесса в том, что полученное по стандартной технологии УВ на основе ПАН-волокна подвергают удлинению в 3 – 4 раза. В результате получают УВ со следующим набором свойств [18]:

- σ – 5,0 ГПа и E – 280 ГПа
- σ – 3,9 ГПа и E – 415 ГПа
- σ – 2,8 ГПа и E – 550 ГПа

В настоящее время исследования по увеличению физико-механических свойств направлены не только на улучшение и открытие новых технологий производства УВ на основе ПАН-волокна, но и на обработку уже сформированного УВ волокна.

1.1.2. Задачи и методы модифицирования поверхности волокна в технологии углерод-углеродных композиционных материалов

Композиционные материалы (КМ) – материалы, представляющие собой гетерофазные системы, полученные из двух и более компонентов с сохранением индивидуальности каждого отдельного компонента. КМ является однородным в макромасштабе и неоднородным в микромасштабе, компоненты различаются по свойствам и между ними существует граница раздела. Свойства КМ определяются свойствами компонентов и уровнем их взаимодействия, механизмом деформации [2].

Компонент КМ сохраняющий непрерывность по всему объёму является матрицей, компоненты (компонент) разделенные в объёме КМ являются

наполнителями (армирующими материалами). Классификация КМ может производиться по компонентам (как по матрице, так и по армирующим элементам), назначению и структуре.

Так по армирующим наполнителям КМ разделяют на [2]:

- Волокнистые (ВКМ):
 - Армированные непрерывными волокнами
 - Армированные дискретными волокнами
- Дисперсно-наполненные (дисперсно-упрочнённые, если армирующий наполнитель несёт функцию увеличения прочности):
 - Насыпные
 - Газонаполненные

Так же классификация по ветке волокнистых КМ может иметь ещё один уровень, на котором разделение идет по признаку химической природы армирующих волокон: органопластики, боропластики, стеклопластики и т.д. Пластики, армированные углеродным волокном, имеют в отечественной литературе, по крайней мере, три определения – углеродопласты, карбопласты и углепластики. Если до 80-х годов прошлого столетия шли споры, какое название – углеродопласты или карбопласты – более точно определяет суть композита, а углепластики рассматривались как сленг (ведь уголь не имеет никакого отношения к таким пластикам), в настоящее время это самое распространённое определение [18, 25].

По типу матричного материала КМ разделяют на:

- Полимерные композитные материалы (ПКМ):
 - Реактопласты
 - Термопласты
- Металлокомпозиты
- Керамические композиты
- Углерод-углеродные композиты (УУКМ).

КМ армированные непрерывными волокнами чаще всего имеют анизотропию свойств, когда армирующий наполнитель имеет строго одно направление по всему объёму матрицы. Для КМ конструкционного назначения используются более сложные схемы расположения армирующего материала.

Особым образом выделяются структурные схемы пространственного армирования УУКМ, т.к. в них армирующий материал располагается в трех, четырех и более направлениях. Такие схемы обычно называют пространственно армированными структурами (ПАС). Маркировка или обозначение в технической и научной литературе состоит из цифр, указывающих количество направлений и буквы «Д», например: 3Д, 4Д.

По назначению КМ разделяют, в основном, по специфике их использования и применения, так в авиакосмической промышленности выделяется 2 крупных вида КМ: конструкционные и теплозащитные.

Основной интерес представляют конструкционные КМ, т.к. область их применения все больше и больше расширяется. Основные воздействия на материалы в конструкции связаны, как правило, с видом и характером нагрузки, действиями рабочей и эксплуатационной сред. Все эти факторы определяют комплекс конструктивно-эксплуатационных требований для КМ. Соответствие или несоответствие установленным конструкционно-эксплуатационным требованиям предполагаемого для использования КМ определяется по ряду видов показателей [2]:

- Показатели свойств, определяемые вне зависимости от конструктивных особенностей и характера службы изделия.
- Показатели конструктивной прочности, характеризующие их работу в условиях эксплуатации конкретного изделия.
- Структурные показатели
- Показатели технологичности, характеризующие уровень сложности переработки материалов при изготовлении конкретного изделия.

- Экономические показатели

При разработке конструкционных КМ основным моментом является объединение компонентов с известными свойствами в определенной последовательности и соотношением для получения нового материала с заданными характеристиками и свойствами. При этом бывает тот факт, что после удачного объединения наблюдается эффект синергизма, т.е. эффект полученного объединенного материала намного больше эффекта, если просто сложить все эффекты от всех компонентов в отдельности. С появлением такого рода материалов появилась возможность селекции свойств получаемых КМ, что во многом облегчило подбор необходимых КМ в той или иной области их применения.

В данной работе внимание будет уделено конструкционным УУКМ. УУКМ являются представителем волокнистых КМ. Идея создания волокнисто-армированных структур состоит не в том, чтобы исключить пластическое деформирование матричного материала, а в том, чтобы при его деформации обеспечивалось нагружение волокон и использовалась их высокая прочность [2].

УУКМ имеют сложную, направленную в нескольких направлениях ориентацию. На рисунке 1.6 представлены наиболее распространенные схемы ориентирования армирующих волокон.

Достоинствами УУКМ являются малая плотность (1,3 – 2,1 т/м³); высокие теплоемкость, сопротивление тепловому удару, эрозии и облучению; низкие коэффициенты трения и линейного расширения; высокая коррозионная стойкость; широкий диапазон электрических свойств (от проводников до полупроводников); высокие прочность и жесткость. Уникальной особенностью УУКМ является увеличение прочности в 1,5 – 2,0 раза и модуля упругости при повышении температуры. К их недостаткам относят склонность к окислению при нагреве до температур выше 500°С в окислительной среде. В инертной среде и вакууме изделия из УУКМ работают до 3000°С [27].

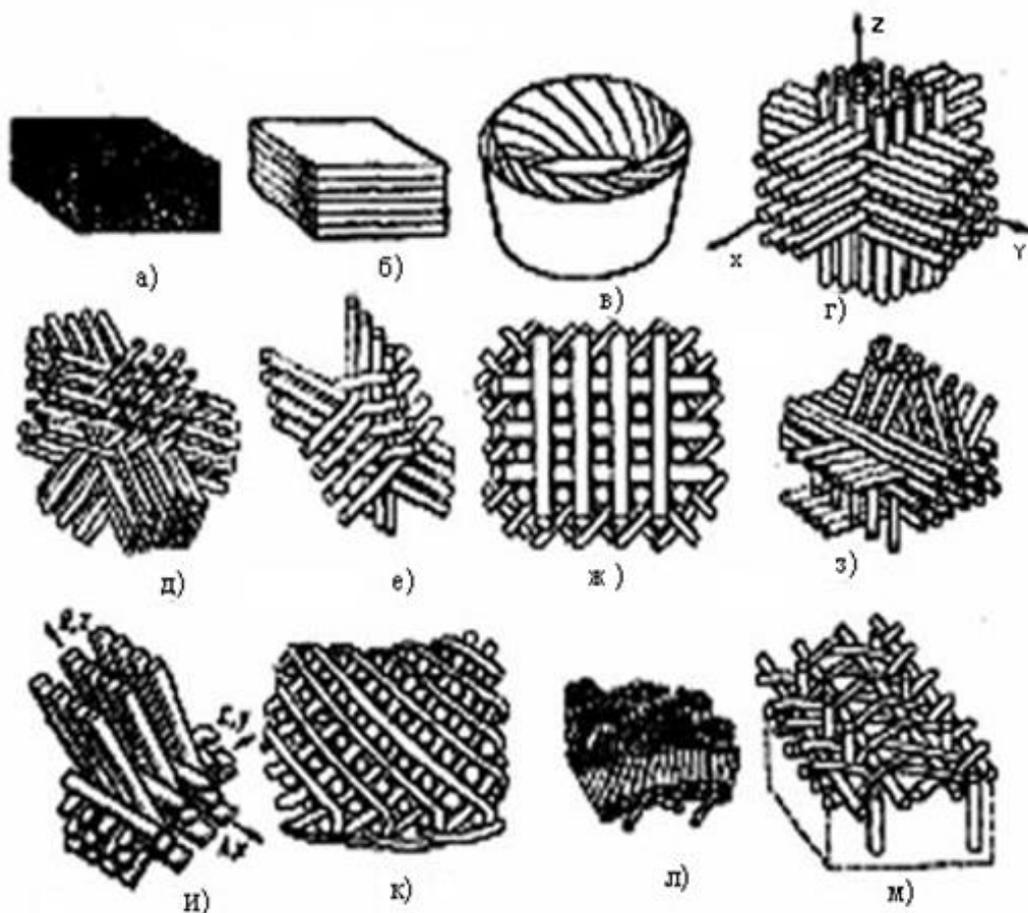


Рисунок 1.6. Принципиальные схемы расположения волокон в УУКМ: а - хаотичная; б - слоистая; в - розеточная; г - ортогональная 3Д; д - Д; е - 4 Д-Л; ж - 5Д-Л; з - 5Д; и - аксиально-радиально-окружная; к - аксиально-спиральная; л - радиально-спиральная; м - аксиально-радиально-спиральная [26].

Как и для любого композитного материала, так и для УУКМ одной из важных характеристик является прочность композитного материала. В сущности это характеристика раскрывает процессы взаимодействия компонентов композитных материалов – матрицы и армирующего наполнителя.

Для определения сущности прочности композиционных материалов следует рассмотреть два понятия: когезия и адгезия. Для начала надо дать им определения [2].

Когезия – характеристика материала, определяемая прочностью самих компонентов КМ.

Адгезия – характеристика материала, определяемая прочностью взаимодействия компонентов КМ.

Когезию еще можно определить как сцепление молекул физического тела под действием сил притяжения. Данная характеристика показывает уровень прочности самого компонента КМ, будь то матрица или армирующее волокно. Основной упор в понятии когезии поставлен на химические особенности взаимодействия молекул внутри волокон.

Адгезия же отвечает за взаимодействие между компонентами КМ на границе раздела, т.е. там, где матрица и армирующие волокна непосредственно соприкасаются друг с другом. Поэтому адгезию можно определить как связь или взаимодействие между поверхностями двух разнородных контактирующих тел [2].

Адгезионное взаимодействие между матрицей и армирующим волокном определяет уровень свойств КМ и их сохранность во время эксплуатации. Поскольку разрушение КМ начинается с границ разделов, т.к. вблизи или непосредственно на самих границах разделов уровни локальных напряжений достигают максимальных значений.

Поэтому граница раздела должна обеспечивать максимально возможную и эффективную передачу механической нагрузки от матрицы к волокну. Адгезионная связь не должна разрушаться от воздействия механических и усадочных напряжений от КЛТР. Адгезионное взаимодействие в значительной степени определяет устойчивость от внешнего воздействия на волокна.

Адгезионное воздействие можно разделить на 2 типа: механическое и специфическое. Механическое взаимодействие – основано на попадании адгезива (связующее вещество) в неровности на поверхности субстрата (армирующее волокно). Специфическое взаимодействие можно объяснить на примере гладких армирующих волокон, когда на границе адгезив-субстрат

проявляются те или иные силы, обеспечивающих «сцепление» компонентов. Адгезионное взаимодействие определяется адгезионной прочностью.

Адгезионная прочность характеризуется способностью адгезионного соединения сохранять свою целостность. Количественную характеристику этого свойства выражают сопротивлением разрушению адгезионного соединения по межфазовой границе под действием внешних усилий [2].

Поэтому, важным моментом при получении КМ с заданными характеристиками является обеспечение получаемому КМ высокого показателя адгезионной прочности. Основным направлением в решении данной задачи является модификация поверхности армирующего волокна, с целью повышения показателя адгезии, как самого волокна, так и КМ в целом.

На поверхности любого твердого тела всегда есть рельеф. Даже у любой гладкой поверхности при достаточном увеличении можно обнаружить неровности: возвышенности и впадины. Рельеф поверхности определяет площадь поверхности, которая участвует во взаимодействии между субстратом и адгезивом. При этом даже маленькие неровности поверхности размером в 10 – 100 Å могут оказывать существенное влияние на адгезионное взаимодействие на границе адгезив-субстрат. Увеличение неровности поверхности субстрата может приводить к увеличению площади контакта, и соответственно к увеличению адгезионного взаимодействия, при условии, что адгезив сможет заполнить все полученные неровности.

В последнее время уделяется много внимания физическим и химическим способам модификации поверхности армирующего УВ с целью повышения адгезионных свойств. В таблице 1.5 приведены известные способы модификации армирующих наполнителей.

Большинство химических видов обработки направлены на увеличение удельной поверхности (поверхность, участвующая в контакте между адгезивом и субстратом) путем открытия имеющихся на поверхности УВ пор или получения новых. Так же модификация поверхности происходит за счёт появления на ней кислородосодержащих функциональных групп. Данные

способы имеют как преимущества, так и недостатки, к тому же и технологические.

Таблица 1.5 – Химические и физико-химические способы модификации поверхности наполнителя [2].

| Процесс обработки поверхности | | Основные средства обработки |
|---|-----------------------------|---|
| Методы окисления | Окисление в растворе | HNO ₃ , перманганат калия, соли хлорированной кислоты, соль хромовой кислоты |
| | Электролитическое окисление | Различные электролиты |
| | Окисление в газовой среде | На воздухе, в кислороде, озоне, галогеноподобных смесях, соединениях азота |
| Полимеризация прививкой | | Органические и неорганические соединения, полимеры, усы |
| Воздействие физических полей | | Ультразвук, магнитное поле, электростатический разряд, электронный разряд, ультрафиолетовое и радиационное облучение. |
| Очистка поверхности | | Отмывка растворителями, сушка, высокотемпературная обработка |
| Защита поверхности с одновременной активацией | | Аппретирование |

Способ полимеризации прививкой стоит отметить особняком, т.к. тут на прочность композита влияет не только адгезионная прочность, но и когезионная прочность прививки, например, отрыв нанотрубок от поверхности волокна.

Ультразвуковая обработка в процессе пропитки позволяет увеличить не только её интенсивность, но и прочностные характеристики КМ. Так же при данной обработке можно наблюдать виброакустический эффект, проявляющийся в том, что армированные волокна становятся своего рода волноводами, по которым распространяется звук. В этот момент происходит взаимное смещение волокон, которое позволяет удалять включения воздуха между волокнами.

Магнитное поле оказывает влияние на адгезионную прочность в процессе формирования адгезионного взаимодействия, к примеру, у эпоксидных, полиамидных, фураноэпоксидных и др. связующих адгезионная прочность возрастает при пропитке в магнитном поле, при этом влияние оказывают напряженность поля и время обработки. Так же на степень улучшения адгезионной прочности оказывают влияние тип полимера, режим обработки, магнитные свойства армирующего волокна.

Увеличение адгезионной прочности под воздействием электростатического заряда обусловлено влиянием на угол смачивания полимеров, ускорением удаления следов влаги и воздуха.

Ультрафиолетовое и радиационное облучения оказывают влияние на скорость формирования адгезионного взаимодействия и способствуют увеличению числа химических связей на границе раздела.

Модификация электронным разрядом свойственна для углеродных и графитовых волокон. После данной модификации на поверхности волокон образуются химически активные центры.

Очистка поверхности направлена на удаление с поверхности случайных или технологических образований, мешающих контакту матрицы и армирующего материала. Особую опасность несет адсорбированная влага в наполнителе.

Аппретирование преследует две основных цели – защита волокна и увеличение адгезии армирующего волокна к матрице. Аппрететы имеют комплексный состав и должны отвечать следующим требованиям [2]:

- Прочно фиксироваться на наполнителе
- Образовывать на поверхности наполнителя адсорбционную оболочку, близкую по молекулярным свойствам к полимерной матрице
- Оптимально насыщать поверхность наполнителя модификатором

Количество и качество аппрета указывается либо в названии (зашифровывается) либо в паспорте изделия.

Еще одним методом модификации поверхности наполнителя является ионно-лучевая обработка. В действительности данный метод широко применяется в разных областях, так, к примеру, есть работы, где данный метод применяется для модификации поверхности различных сплавов [28, 29], а так же для модификации поверхности уже готовых изделий [30]. Поэтому не удивительно, что данный метод нашел своё применение и в области обработки армирующих наполнителей. По своей сложности он сопоставим с методом полимеризацией поливкой, поскольку модифицирование оказывает влияние не только на адгезионную прочность, но и на когезионную прочность. В основе метода лежит процесс взаимодействия ионов с твердым телом. В результате взаимодействия с потоком ионов на поверхности углеродного волокна происходит развитие рельефа в виде гофрообразных структур [31 – 34, 37, 38]. Адгезионная прочность обусловлена характером изменений поверхности армирующего наполнителя и способностью адгезива заполнить полученные изменения на поверхности субстрата. Когезионная прочность обусловлена силами, влияющими на целостность волокна и предотвращение отслоения модифицированного слоя, т.к. при ионно-лучевой модификации изменения происходят на поверхности и в приповерхностном слое (на глубине порядка 30 – 50 нм).

Данному методу посвящена настоящая работа, поэтому более подробно стоит рассмотреть эффект, получаемый от ионно-лучевой модификации поверхности углеродного волокна, служащего армирующим наполнителем.

1.2. Явление и закономерности ионно-индуцированного гофрирования поверхности углеродного волокна

1.2.1. Результаты экспериментальных исследований

Тема влияния ионного облучения на поверхность углеродного волокна вызывает очень большой интерес. Так, в работах [39, 40] было изучено влияние облучения ионами C^+ (40 кэВ, 10^{15} - 10^{19} см⁻²) на структуру и топографию поверхности высокомодульного углеродного волокна. Было установлено, что ионное облучение приводит к образованию на поверхности углеродного волокна впадин и выступов, расположенных как вдоль, так и поперек оси волокна (рисунок 1.7.). Так же было установлено, что доза ионного облучения оказывает влияние на однородность структуры УВ, а именно: при дозе облучения $\sim 10^{17}$ см⁻² однородность УВ повышается, а при дозе $\sim 10^{19}$ см⁻² однородность возвращается к значениям необлученного углеродного волокна.

Практически в то же самое время исследование влияния ионного облучения на поверхность углеродных материалов получает развитие в серии работ [31 – 39]. Были рассмотрены экспериментальные данные ионно-лучевой обработки различных углеродных материалов. В результате было установлено, что элементный состав, топография и структура поверхностного слоя углеродных материалов, подвергаемых высокодозному облучению ионами с энергией в десятки кэВ, существенно различаются при температурах облучения, близких к RT и при повышенных температурах. Области различного поведения характеристик облучаемого материала разделяются температурой динамического отжига (T_a) радиационных нарушений, зависящей от сорта и энергии бомбардирующего иона и типа углеродного материала [31].

Полученные результаты стали представлять интерес в разрезе влияния ионно-лучевой обработки на композитные материалы. Так в работе [32] были проведены исследования ионного облучения КМ КУП-ВМ. Образцы

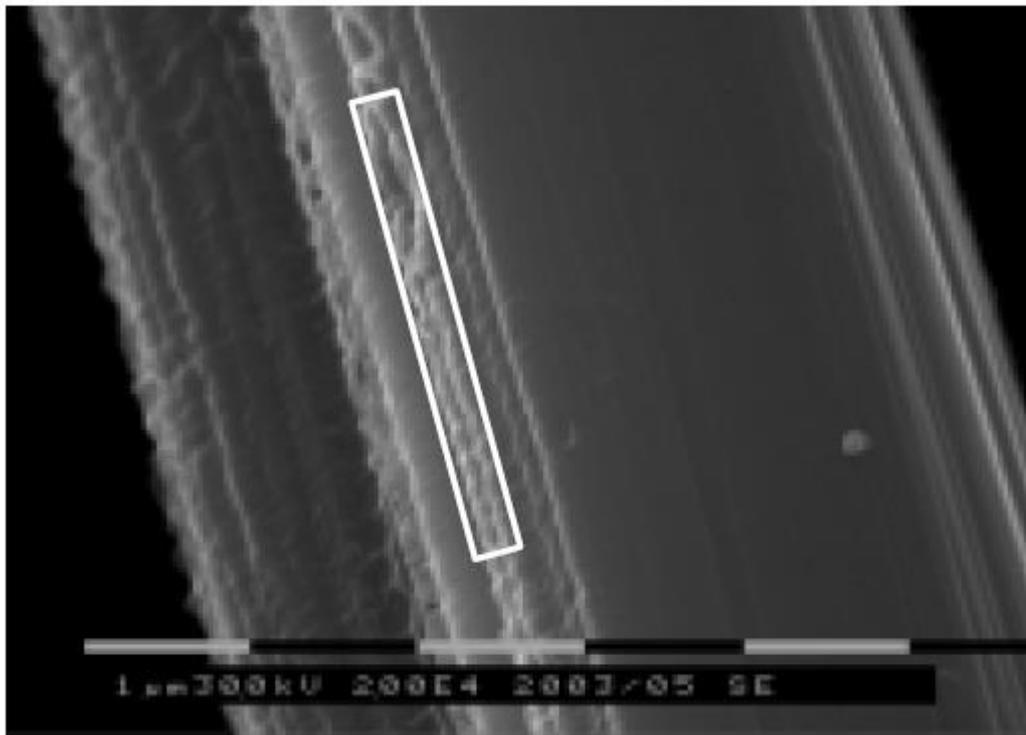


Рисунок 1.7 – Поверхность УВ после облучения ионами C^+ [38].

композиата подвергали облучению ионами ионов N^+ с энергией 30 кэВ по нормали к поверхности по методике, используемой в [41, 42].

Плотность ионного тока составляла ~ 0.4 mA/cm^2 при поперечном сечении пучка 0.35 cm^2 . Данные показали, что происходит потеря анизотропии структуры поверхностного слоя либо за счет аморфизации при комнатной температуре, либо в результате изотропной рекристаллизации при температуре выше T_a . Характер изменения морфологии КУП-ВМ при ионном облучении также сильно зависит от температуры, при которой производится облучение: при комнатной температуре на поверхности волокон появляются продольные углубления, при повышении температуры наблюдается гофрирование волокон (рисунок 1.8). Как и в работе [31] была обнаружена температурная зависимость, которую можно было выделить как одну из особенностей происходящих процессов на поверхности волокон во время облучения.

С целью исследования влияния температуры на процесс модификации была проведена работа [33], в которой образцы КУП-ВМ облучались ионами

Ar^+ с энергией 30 кэВ по методике, используемой в [41, 42]. Плотность ионного тока составляла $\sim 0,4 \text{ mA/cm}^2$ при площади поперечного сечения пучка $0,3 \text{ cm}^2$, флюенс облучения $10^{18} - 10^{20} \text{ cm}^{-2}$. Температуру облучения варьировали от комнатной до 400°C . Было установлено, что при температурах $T < T_a = 170^\circ\text{C}$ ионное облучение приводит к аморфизации поверхностного слоя композита. Было сделано предположение о механизме образования гофров на поверхности УУКМ КУП-ВМ при повышенных температурах облучения, согласно которому изменения топографии поверхности связаны с высокосовершенной мозаичной структурой поверхностного слоя исходного волокна.

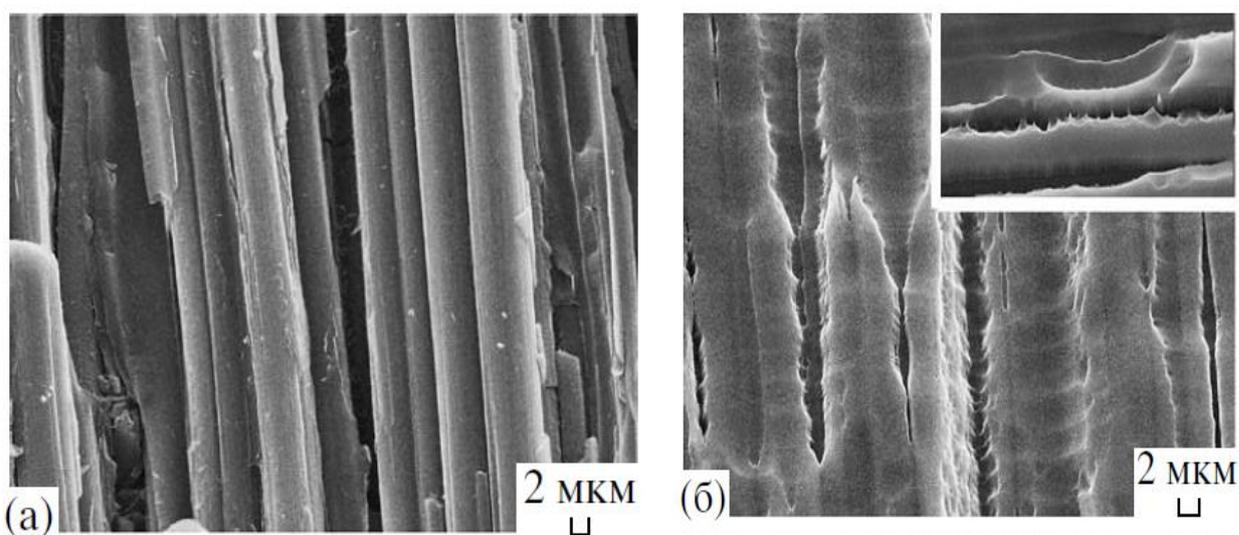


Рисунок 1.8 – РЭМ-изображения поверхности углерод-углеродного композиционного материала КУП-ВМ при съёмке с наклоном образца 30° до (а) и после (б) облучения по нормали ионами N_2 с энергией 30 кэВ при различных температурах [33].

Исследование закономерностей образования гофрированной структуры продолжено в работе [34], в которой облучение производили пучком ионов Ne^+ с энергией 15 и 30 кэВ по методике, используемой в [41, 42]. Плотность ионного тока составляла $\sim 0.4 \text{ mA/cm}^2$ при поперечном сечении пучка 0.3 cm^2 . Диапазон температуры облучения был таким же, как и в работе [33]. По

экспериментальным данным было установлено, что ионно-индуцированное гофрирование характеризуется температурным порогом, значение которого близко к температуре динамического отжига радиационных нарушений, приводящих при пониженных температурах к аморфизации высокосовершенной структуры оболочки углеродных волокон.

В работе [34] закономерности гофрирования рассматривали в рамках модели гофрообразной структуры на поверхности, рисунок. 1.9.

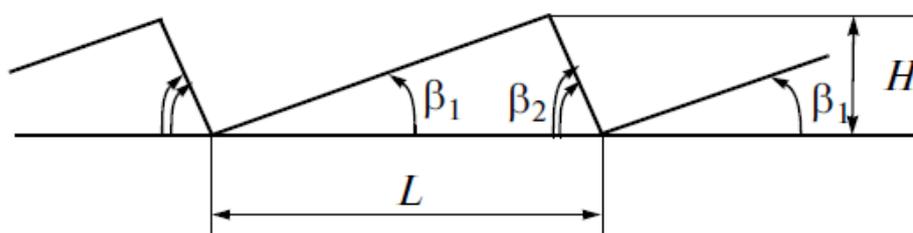


Рисунок 1.9 – Модель гофрообразной структуры [34].

Накопленные экспериментальные данные и сделанные на их основе предположения, дали возможность установить основные закономерности процесса гофрирования на поверхности армирующего углеродного волокна в составе УУКМ.

Но УУКМ не единственный тип композитных материалов, получивших широкое применение, конкурирующую позицию для него занимают КМ с керамической матрицей (УККМ). В работе [7] изучали влияние на поверхность УККМ ионно-лучевой обработки. Для исследований в качестве мишени облучения использовали образцы силицированного графита марки СГ-П-0.1. Облучение образцов проводилось по нормали к поверхности по методике, используемой в [41, 42]. Плотность ионного тока составляла $\sim 0.3\text{—}0.4 \text{ мА/см}^2$ при поперечном сечении пучка 0.3 см^2 , флуенсы $10^{18}\text{—}10^{20}$ ион/ см^2 . Согласно полученным экспериментальным данным на поверхности УККМ наблюдается образование рельефа, что подтверждается, различием

измеренного коэффициента распыления во время облучения и рассчитанного для гладкой поверхности. Отсюда следует, что ионно-лучевая обработка оказывает влияние на топографию поверхности УККМ и также может быть использована для модификации.

Хотя углеродные волокна на основе ПАН-волокна и занимают лидирующие позиции по использованию в области композитных материалов, в качестве армирующих наполнителей, однако у них есть сильный конкурент – углеродные волокна на основе ГЦ-волокон. В связи с этим имеется необходимость сравнения эффективности ионно-лучевой обработки УВ на основе ПАН-волокна и вискозы. В работе [36] проведены экспериментальные исследования кристаллической структуры и морфологии углеродных волокон на основе вискозы углерод-керамического композита марки ФЭБУС и его преформы. Облучение проводили ионами Ar^+ с энергией 10 – 30 кэВ по методике, используемой в [41, 42]. Плотность ионного тока составляла $\sim 0.3 - 0.4$ mA/cm^2 при поперечном сечении пучка 0.3 cm^2 , флуенсы облучения $10^{18} - 10^{20}$ ion/cm^2 , интервал температуры от комнатной до $\sim 400^\circ C$. В результате было установлено, что углеродные волокна на основе вискозы не подверглись значительно модификации, образования рельефа поверхности в виде гофрообразной структуры не наблюдалось. Отмечалось что, УВ на основе вискозы более радиационно-стойкие, чем УВ на основе ПАН-волокна.

В работе [37] проведено сравнение результатов экспериментальных исследований ионно-лучевой обработки УВ на основе ГЦ- и ПАН-волокон. Облучение проводили ионами Ar^+ и Ne^+ с энергией 10 – 30 кэВ по методике, используемой в [41, 42]. Плотность ионного тока составляла $\sim 0.3 - 0.4$ mA/cm^2 при поперечном сечении пучка 0.3 cm^2 , флуенсы облучения $10^{18} - 10^{20}$ ion/cm^2 , интервал температуры от комнатной до $\sim 400^\circ C$. В результате исследований было установлено, что облучение углеродных волокон на основе ПАН-волокон при $T < T_a$ приводит к разупорядочению структуры вплоть до аморфизации. После такой обработки УВ на основе ПАН-волокна

приближаются по свойствам к УВ на основе ГЦ-волокна. Облучение при $T > T_a$ приводит к деструкции в виде гофрирования текстурированной оболочки для УВ на основе ПАН-волокна, для ГЦ-волокон подобного эффекта не наблюдается, а образуется пористая губчатая структура с тонкими стенками, рисунок 1.10. Исходя из полученных результатов можно заключить, что значительные различия в структуре УВ на основе ГЦ- и ПАН-волокон выражаются в кардинальном различии ионно-индуцированной морфологии их поверхности.

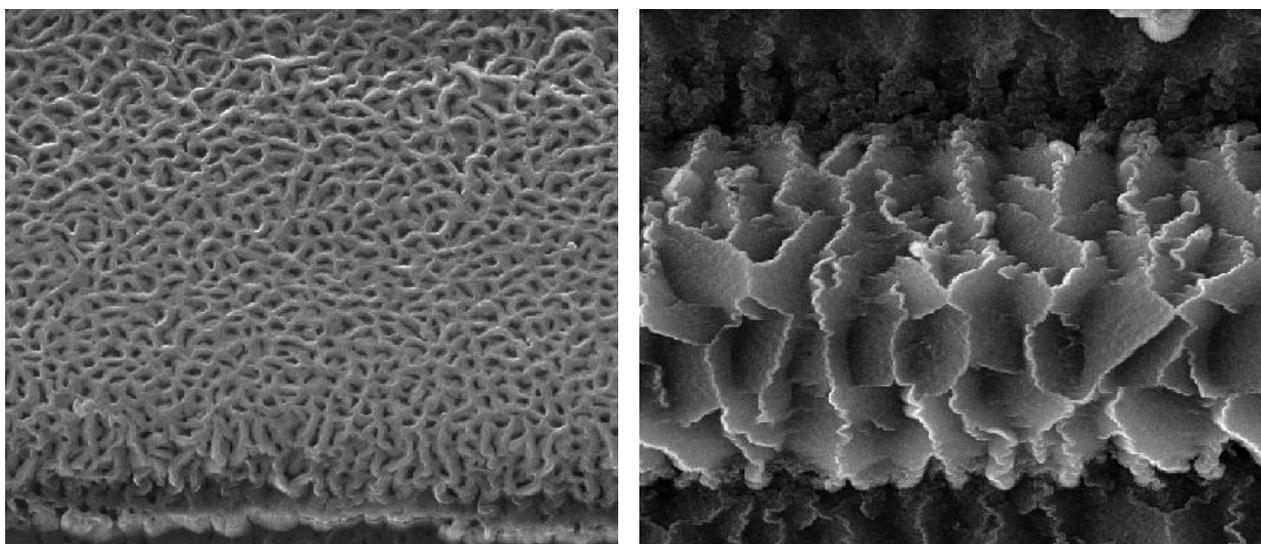


Рисунок 1.10 – РЭМ-изображения углеродных ГЦ-волокон в составе преформы композита «ФЭБУС» (слева) и ПАН-волокон в составе композита КУП-ВМ (справа) после облучения ионами Ag^+ энергии 30 кэВ при температуре 400°C [37].

Рассмотренные результаты экспериментальных исследований подтверждают возможность модифицирования углеродных волокон на основе ПАН-волокна путём ионно-лучевой обработки. Результатом ионно-лучевой обработки является образование на поверхности углеродного волокна гофроподобной структуры. Рассмотренные результаты позволяют также утверждать, что данный способ не применим к углеродным волокнам

на основе ГЦ-волокон. Это объясняется сильной разницей в степени упорядоченности и ориентированности структуры ГЦ- и ПАН-волокон.

1.2.2. Механизмы ионно-индуцированного гофрирования

В ранее рассмотренных работах [31 – 34, 37, 38] для определения того, что в структуре твердого тела при ионном облучении происходят изменения, измеряли коэффициент ионно-электронной эмиссии. При высокодозном облучении таких углеродных материалов, как поликристаллические реакторные и ракетные графиты, высокоориентированный пиролитический графит и высокотемпературные стеклоуглероды наблюдается скачок выхода электронов при температуре динамического отжига радиационных нарушений T_a , обусловленный увеличением длины пробега вторичных электронов при переходе от разупорядоченной структуры поверхностного слоя при низких температурах облучения к более или менее упорядоченной структуре при $T > T_a$ [43]. В работе [32] были получены результаты, подтверждающие этот эффект и для углеродного волокна на основе ПАН-волокна, рисунок. 1.11. T_a на рисунке – температура динамического отжига радиационных нарушений. Положение высокотемпературного скачка для КУП-ВМ является близким к значению T_a для высокоориентированного пирографита, тогда как низкотемпературного – к T_a для стеклоуглерода [32]. Исходя из полученных результатов, можно сделать предположение, что изменения во время высокодозного облучения происходят не только на поверхности, то и в более глубоких слоях материала. Результаты исследования кристаллической структуры поверхности КУП-ВМ при помощи дифракции быстрых электронов на отражение показывают, что облучение КУП-ВМ при комнатной температуре приводит разупорядочению структуры, и дифракционная картина представляет собой аморфное гало, рисунок. 1.12а. Облучение при температурах выше высокотемпературного скачка на зависимости $\gamma(T)$ модифицирует кристаллическую структуру до характерной для изотропных графитов, рисунок. 1.12б.

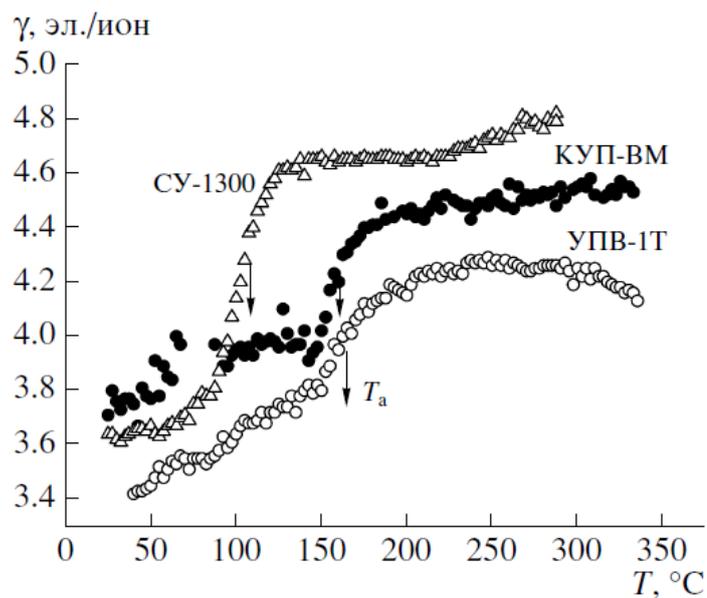


Рисунок 1.11 – Температурная зависимость коэффициента ионно-электронной эмиссии γ при высокодозном облучении УУКМ КУП-ВМ, высокоориентированного пирографита УПВ-1Т и стеклоуглерода СУ-1300 молекулярными ионами азота с энергией 30 кэВ.

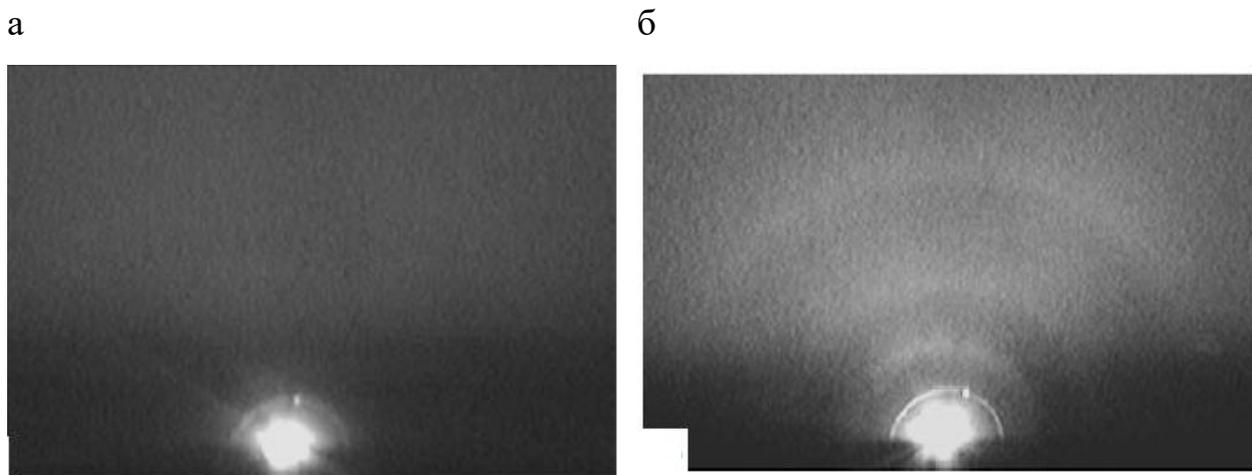


Рисунок 1.12 – Электронограммы УУКМ КУП-ВМ: после облучения ионами N^+ с энергией 30 кэВ при комнатной температуре (а) и при $T = 330^\circ C$ (б) [32].

Таким образом, высокодозное ионное облучение приводит к потере анизотропии структуры поверхностного слоя композита КУП-ВМ, а именно,

либо к его аморфизации при температуре близкой к RT, либо изотропной рекристаллизации при температуре выше T_a высокотемпературного скачка на кривой $\gamma(T)$ (рисунок 1.11) со структурой характерной для изотропных графитов. Таким образом, высокодозное ионное облучение приводит к потере анизотропии структуры поверхностного слоя композита КУП-ВМ, а именно, либо к его аморфизации при комнатной температуре, либо изотропной рекристаллизации при температуре выше T_a высокотемпературного скачка на кривой $\gamma(T)$ (рисунок 1.11).

В работе [33] проведены экспериментальные исследования температурной зависимости коэффициента ионно-электронной эмиссии $\gamma(T)$ при облучении ионами Ar^+ с целью исключить возможности влияния химических процессов на эрозию поверхности УУКМ КУП-ВМ. Результаты исследований показали, что температурная зависимость коэффициента ионно-электронной эмиссии $\gamma(T)$ сохранила двухступенчатый характер, обусловленный процессами динамического отжига. Исследования кристаллической структуры показали, что при $T < T_a$ происходит аморфизация поверхности, а при $T > T_a$ образуются гофорообразный рельеф, однако в отличие от облучения ионами N^+ , при облучение ионами Ar^+ форма образующихся гофров более сложная, больше похожая на призматическую. Результаты измерений микрогеометрии получаемых гофров представлены на рисунок 1.13. Измерения производились с помощью метода лазерной гониофотометрии (ЛГФ) [45].

Распределение локальных углов наклона $f(\beta)$ до облучения представляет собой узкий пик зеркального отражения от гладкой поверхности волокна. При температуре $T > T_a$ на поверхности углеродных волокон появляется гофрированная структура, и на распределении $f(\beta)$ появляются симметричные боковые максимумы ($\beta \approx \pm 23^\circ$), определяющие наклон боковых стенок призматических элементов (гофров). Распределение $f(\beta)$ в плоскости, перпендикулярной направлению углеродных волокон до облучения имеет один широкий максимум с полушириной $\sim 90^\circ$. После

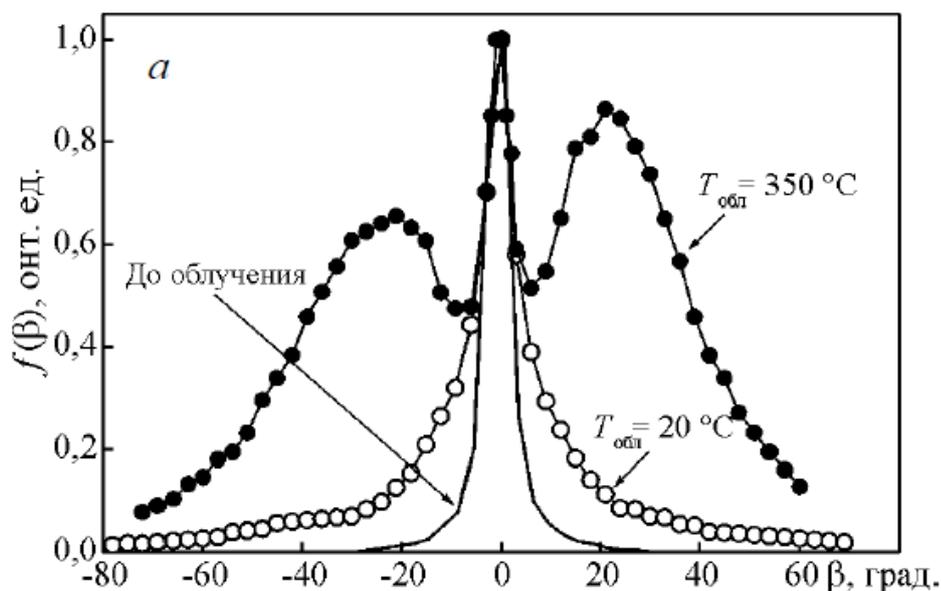


Рисунок 1.13 – Распределения локальных углов наклона $f(\beta)$ микрорельефа поверхности после облучения ионами Ar^+ с энергией 30 кэВ [33].

облучения при $T < T_a$ полуширина максимума сужается до $\sim 30^\circ$, а при $T > T_a$ – до $\sim 50^\circ$ [33].

В работе [34] провели экспериментальные исследования закономерностей ионно-индуцированного гофрирования ионами Ne^+ , влияния температуры мишени на данный процесс, энергии, геометрии и флуенса облучения. Результаты подтвердили наличие скачка в температурной зависимости коэффициента ионно-электронной эмиссии $\gamma(T)$ при T_a , при этом, облучение при $T < T_a$, также приводит к разупорядочению поверхностного слоя. Данные полученные при облучении ионами азота и аргона, вкуче с данными полученными при облучении ионами неона показывают, что гофрирование происходит при $T \geq T_a$, причём T_a зависит от сорта и энергии ионов. Значительного влияния энергии и флуенса на процесс гофрирования замечено не было, данные при энергии 15 кэВ и при энергии 30 кэВ перекрывались.

Ионно-индуцированное гофрирование проявило зависимость от угла падения ионов и азимутального угла поворота облучаемого образца. Так, при нормальном падении ионов ориентация гофров связана с осью волокна, при наклонном падении, ориентация ребер гофров оказывается связанной с направлением ионного пучка.

На рисунке 1.14 показаны результаты измерений основных параметров (рисунок 1.9) гофрированной структуры [34].

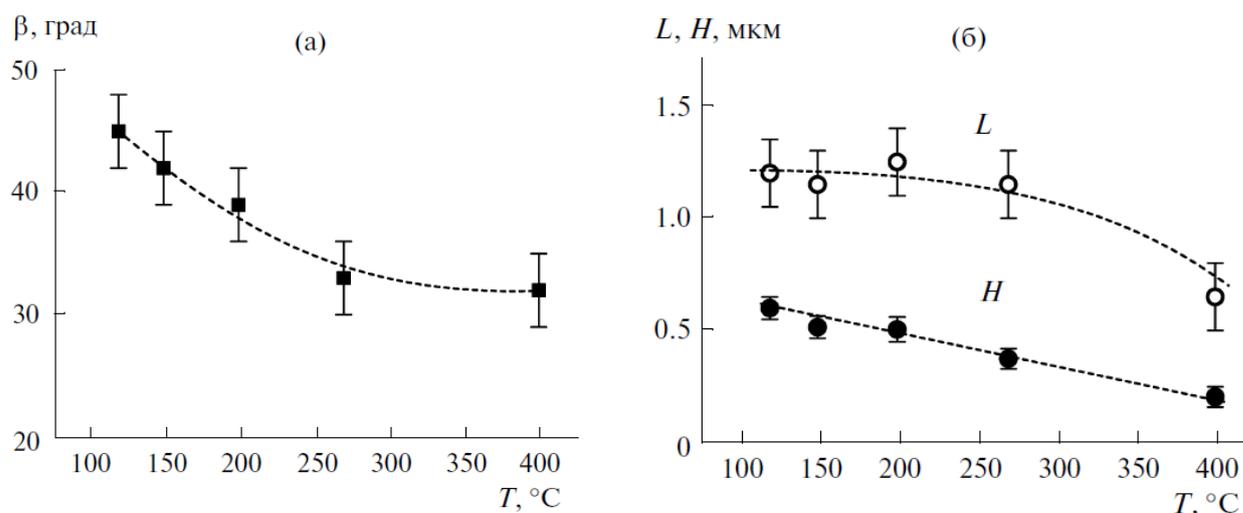


Рисунок 1.14 – Температурная зависимость угла наклона граней β (а), периода L и высоты H (б) гофрообразной структуры при облучении ионами Ne^+ с энергией 30кэВ композита КУП-ВМ [34].

Экспериментальные данные позволили установить, что основное влияние на значение параметров гофрированной структуры оказывает температура облучения.

Исследование закономерностей гофрирования поверхности углеродного волокна на основе ПАН-волокна получило продолжение в работе [38]. Здесь были учтены данные из ранее проведенных работ, и основной целью было выяснение значений пороговых уровней радиационных нарушений, приводящих как к аморфизации так и к гофрированию. Ионное облучение проводили в диапазоне температур от RT

до 400°C. Энергию ионов (E) варьировали от 10 до 30 кэВ. Плотность ионного тока составляла ~ 0.4 мА/см² при поперечном сечении пучка 0.3 см². Флуенсы ионного облучения $\geq 10^{18}$ ион/см². Температурные зависимости $\gamma(T)$ для КУП-ВМ, как и для поликристаллических графитов, показывают при уменьшении энергии (E) переход от ступенчатой зависимости со скачком у при температуре T_a отжига радиационных нарушений к зависимостям $\gamma(T) \approx \text{const}$ в исследованном диапазоне температур [6]. Энергетические зависимости отношения $\gamma_{\text{HT}}/\gamma_{\text{RT}}$ (HT = 400°C, RT – комнатная температура) использовали, как и в работах для поликристаллических графитов [46, 47], для определения порогового значения уровня радиационных нарушений ν_{am} (СНА, дра), ответственных за аморфизацию оболочки углеродных ПАН-волокон композита КУП-ВМ при комнатной температуре. Для этого проводили сравнение экспериментально измеренной зависимости $\gamma_{\text{HT}}/\gamma_{\text{RT}}(E)$ с расчетными зависимостями при различных значениях ν_{am} [6]. На рисунке 1.15 представлен результат подбора к данным эксперимента по облучению ионами аргона зависимости $\gamma_{\text{HT}}/\gamma_{\text{RT}}(E)$, рассчитанной при $\nu_{\text{am}} = 60$ дра ($E_{\text{am}} \approx 14$ кэВ). Это значение порогового уровня аморфизации оболочки углеродного волокна несколько выше найденного в работе [6] с использованием аналитических расчетов зависимости $\nu(E)$. Отметим, что такой же порог $\nu_{\text{am}} \approx 60$ дра имеют и поликристаллические графиты [48, 49].

Как было показано в вышеуказанных работах облучение при $T > T_a$ ионами неона, аргона и азота приводит к гофрированию ПАН-волокон. В работе [6] показано, что этот процесс также является пороговым по энергии и, соответственно, по уровню радиационных нарушений ν_{crimp} . Так, при облучении ионами аргона при температуре КУП-ВМ 350 – 400°C наблюдаемое при энергии 30 кэВ гофрирование с уменьшением энергии ионов подавляется. Пороговая энергия составляет ~ 20 кэВ. Процесс гофрирования и параметры квазипериодического рельефа существенно зависят также от температуры мишени. В частности, для ионов неона в интервале температур

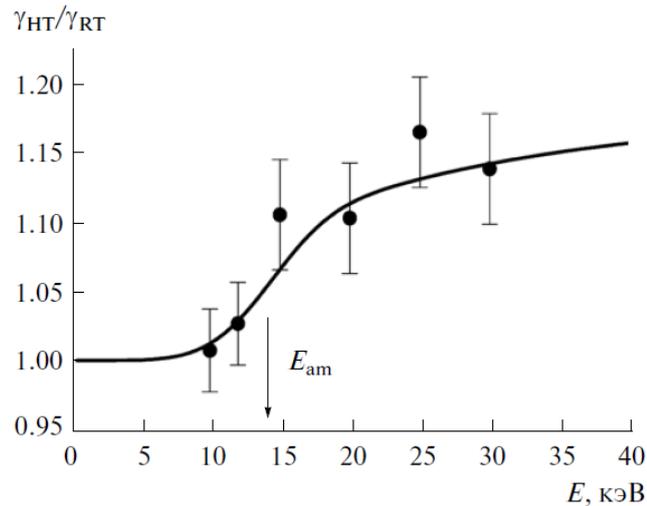


Рисунок 1.15 – Экспериментальная и расчетная зависимости отношения γ_{HT}/γ_{RT} от энергии ионов E для случая облучения КУП-ВМ ионами Ar^+ при $\Theta = 0$ [38].

$T_a < T < 400^\circ C$ наблюдается более чем двукратное изменение периода, углов наклона граней и высоты гофров [49].

Исследования влияния энергии на процесс гофрирования исследован при температуре $250^\circ C$. Выбор этой температуры предопределили температурные закономерности развития ионно-индуцированной морфологии поверхности наиболее текстурированного из углеродных материалов — высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) [50]. Данные показывают, что при температуре КУП-ВМ $\sim 250^\circ C$ при уменьшении энергии (E) ионов аргона в случае нормального падения ионов ($\Theta = 0$) гофрированная структура постепенно сглаживается в приосевой области поверхности, но наблюдается на периферии. Уменьшение развития гофрированной структуры в приосевой области поверхности с уменьшением энергии иона можно связывать, как и в работе [6], с наличием порогового уровня радиационных нарушений, вызывающих гофрирование волокна. Анализ микрогеометрии с помощью ЛГФ позволяет оценить пороговый уровень радиационных нарушений, ответственных за ионно-индуцированное образование гофров, рисунок 1.16.

Исходя из трансформации распределений локальных углов наклона β рельефа поверхности за пороговый уровень гофрообразования взято значение $\nu_{\text{crimp}} \approx 50 \text{ дпа}$ ($E_{\text{crimp}} \approx 10 \text{ кэВ}$). Этот порог существенно ниже порога $\nu_{\text{crimp}} \approx 75 \text{ дпа}$ ($E_{\text{crimp}} \approx 20 \text{ кэВ}$ [6]) гофрообразования при температуре $350 - 400^\circ\text{C}$ [38].

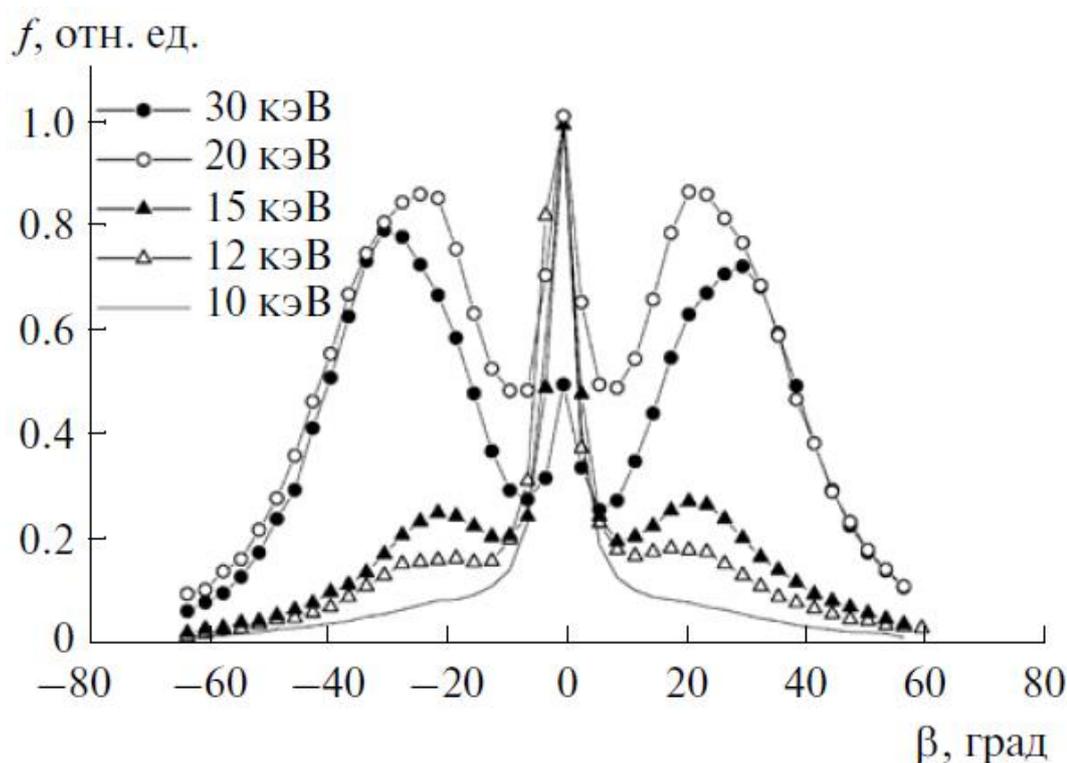


Рисунок 1.16 – Влияние энергии ионов на микрогеометрию волокна при облучении композита КУП-ВМ при температуре мишени $T \sim 250^\circ\text{C}$ [38].

При нормальном падении ионов достаточно высокой энергии РЭМ-изображения показывают последовательности симметричных гофров с ребрами, перпендикулярными оси волокна. При изменении геометрии облучения происходит нарушение симметрии развивающихся структурных элементов поверхности и изменение их ориентации. Типичные примеры приведены на рисунке 1.17. Видно, что направление ребер квазипериодического рельефа поверхности волокна перестает быть перпендикулярным оси волокна. После анализа полученных экспериментальных данных в работах [39, 40] было

предположено, что наблюдаемый характер изменения структурных параметров связан с конкуренцией процессов накопления радиационных дефектов и ускорения диффузии за счет радиационного нагрева волокна. В работах [7, 32 – 38] так же получило развитие объяснение образования гофрированной структуры на поверхности углеродного волокна. Так в

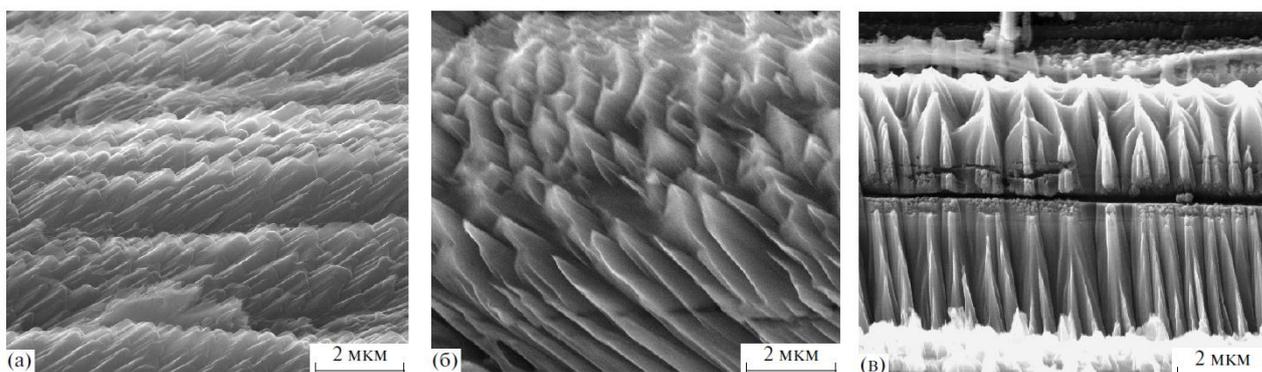


Рисунок 1.17 – РЭМ-изображения ПАН-волокон композита КУП-ВМ после облучения ионами Ne^+ с энергией 30 кэВ при температуре $T \sim 400^\circ\text{C}$: а — $\Theta = 60^\circ$, $\varphi = 0^\circ$, съемка с углом наклона в 60° ; б — $\Theta = 60^\circ$, $\varphi = 45^\circ$, в — $\Theta = 60^\circ$, $\varphi = 90^\circ$ [38].

работе [32] образование гофрированной структуры связывают с разной скоростью эрозии компонентов углеродного волокна из-за существенного различия их атомной плотности. После рассмотрения экспериментальных данных в работе [33] делается предположение, что формирующиеся регулярные призматические топографические элементы отражают совершенную мозаичную структуру поверхностного слоя волокна. В работах [34, 38] формирование гофрированной структуры на поверхности углеродных волокон связывают с теми же механизмами неустойчивости поверхности при ионно-лучевом распылении, которые приводят к возникновению волнообразных структур на многих материалах [51]. Для углеродных материалов такого рода данные имеются для высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) [52, 53].

Найдено, что энергетические и температурные зависимости периода и амплитуды волнообразной структуры, а также ее ориентация и зависимость от флуенса облучения ионами аргона и ксенона с энергией от 5 до 50 кэВ описываются механизмом нестабильности Бредли–Харпера [54]. Одним из основных признаков нестабильности Бредли-Харпера является связь ориентации волнового рельефа с направлением и углом падения ионного пучка, что наблюдается на периферии облучённого УВ. Это позволяет соотнести механизм формирования гофров с механизмом развития волновых структур Бредли-Харпера. Однако, характерного поворота ориентации гребней на 90° в области небольших углов (т.е. вблизи нормали) при падении потока ионов по нормали не наблюдается. Данное явление может быть связано с тем, что выводы теории Бредли-Харпера относятся к распылению исходно плоской поверхности и не в полной мере применимы для рассматриваемой цилиндрической поверхности углеродных волокон.

Предложенный в [34, 38] механизм образования гофрированной структуры не отражает всех особенностей происходящих в процессе формирования ионно-индуцированной гофрированной структуры. В работе [55] был предложен новый механизм образования гофрированной структуры на поверхности углеродного волокна. Известно, что радиационное воздействие на углеграфитовые материалы, приводят к сильным температурным зависимостям различных физических и механических свойств [1, 56, 57]. Так, нейтронное облучение углеродных волокон приводит к сложной зависимости от температуры облучения их размерных изменений [1]. Высокодозное ионное облучение композиционных материалов с армирующими их углеродными волокнами может приводить как к структурным изменениям, так и к значительным изменениям морфологии оболочки волокна [6, 38]. При этом, в зависимости от температуры облучения T и уровня радиационных нарушений, определяемого числом смещений на атом (СНА), могут происходить процессы аморфизации, рекристаллизации, а также развития специфической морфологии

поверхности, в частности, гофрирование волокна [6]. В работе [55] предполагается, что наблюдаемые закономерности ионно-индуцированного гофрирования углеродного волокна могут быть связаны с общими закономерностями радиационно-индуцированных размерных изменений [1, 56, 57]. В частности, нейтронное облучение композита КУП-ВМ приводит к значительному сжатию вдоль оси волокна и расширению поперек оси, а с ростом температуры скорость размерных изменений уменьшается и при температурах выше 350°C с увеличивающейся скоростью происходит сжатие в двух направлениях [1]. Радиационно-стимулированные пластические процессы, включая радиационную ползучесть, препятствуют потере целостности облучаемого волокна в результате размерных изменений.

При ионном облучении воздействие производится только на тонкий поверхностный слой, порядка величины нескольких десятков нанометров. [55] Именно в этом слое происходят фундаментальные радиационные процессы расширения в направлении оси c и сжатия в направлении оси a . Это приводит к большим механическим напряжениям между облучаемым слоем и остальной частью волокна. Если бы не было пластических процессов, аккомодирующих ионно-индуцированные напряжения, оболочка волокна потеряла бы целостность и отслоилась от остальной части волокна. Если при нейтронном облучении радиационное формоизменение происходит для всего образца графитового материала, то при ионном облучении макроразмеры волокна измениться не могут, и аккомодация напряжений в оболочке путем пластической деформации вызывает ее гофрирование. Пластическая деформация в гексагональной решетке графита происходит путем двойникования [58]. В частности, двойникование с изломом базисных плоскостей может происходить только на углы $35^{\circ}12'$ или $48^{\circ}18'$.

При ионном облучении дополнительно происходит распыление поверхности, скорость которого (отношение изменения толщины распыленного материала к флуенсу) определяется коэффициентом распыления и сильно возрастает с углом падения. Угловая зависимость

скорости распыления обуславливает, согласно макроскопической теории эрозии, выравнивание шероховатой поверхности [59]. Таким образом, ионное облучение оболочки углеродного волокна приводит к гофрированию с одной стороны, и выравниванию рельефной поверхности (сглаживанию гофров) с другой стороны [55].

Одной из задач настоящей диссертационной работы является верификация предложенного механизма образования ионно-индуцированной гофрированной структуры.

1.3. Перспективы применения ионно-индуцированного гофрирования поверхности углеродного волокна

Как отмечалось выше, ионно-индуцированное гофрирование может служить одним из способов модифицирования углеродных волокон на основе ПАН-волокна с целью увеличения адгезионного взаимодействия на границе адгезив-субстрат. Повышение адгезионного взаимодействия обусловлено развитием квазипериодического рельефа в виде гофрообразной структуры, которая позволит увеличить удельную площадь поверхности углеродного волокна. Как известно из [2] удельная площадь поверхности оказывает существенное влияние на площадь контакта адгезива с субстратом и, соответственно, на адгезионное взаимодействие. В работе [9] показан способ получения гофрированной структуры на поверхности углеродного ПАН-волокна с использованием потока ионов аргона больших энергий. Способ не противоречит данным полученным в работах [32 – 34, 38], скорее наоборот, является логическим продолжением проведенных исследований с целью практического внедрения полученных результатов.

Описанный способ модифицирования поверхности углеродного волокна имеет существенный недостаток. Облучение углеродного волокна по способу [9] осуществляется на источнике ионов энергий 10 – 30 кэВ. Такие источники относятся к типу оборудования выпускаемого в единичной серии. Это накладывает существенные ограничения, поскольку в промышленном

масштабе любые технологии реализуются на серийном оборудовании. Недостатком является также небольшая, доли см^2 , площадь ионного пучка, и для облучения углеродного волокна с площадью в несколько десятков см^2 потребуется значительное количество времени. Поэтому для применения ионно-индуцированного гофрирования поверхности в промышленных масштабах необходимо экспериментально проверить возможность получения гофрированной структуры на поверхности углеродного волокна с помощью промышленных технологических источников.

В серийном производстве есть источники, способные давать сформированный плазменный поток и обладающие хорошим потенциалом масштабируемости. Они достаточно простые по конструкции и в эксплуатации. Наибольшей простотой конструкции отличаются одноступенчатые плазменные ускорители с анодным слоем, УАС-ы [60]. Исходя из всего этого, логично было изучить возможности их применения. В работах [60, 61] рассмотрены разные возможные модификации ускорителей УАС, позволяющие их использовать по требованиям ионно-плазменных технологий.

Плазменные УАС-ы (рисунок 1.18) построены по принципу ионно-плазменных двигателей с анодным слоем (ДАС), с той лишь разницей, что в УАС-ах отсутствует катод-компенсатор (задача которого нейтрализация ионного пучка) [61]. Вместе с тем известно, что ДАС может работать в одноступенчатом режиме на различных газах, включая аргон [62]. Это даёт возможность предположить, что и в плазменном УАС «Радикал», а возможно и во всех плазменных УАС-ах, можно использовать аргон, как источник ионов, что в свою очередь означает возможность проведения экспериментальных исследований с целью апробации ионно-лучевого гофрирования с помощью технологических плазменных источников.

Выбор источника плазмы и бомбардирующих ионов осуществлялся на основе проведенных исследований в работе [13]. В данной работе условия облучения подобраны так, что значительно изменяется только число СНА.

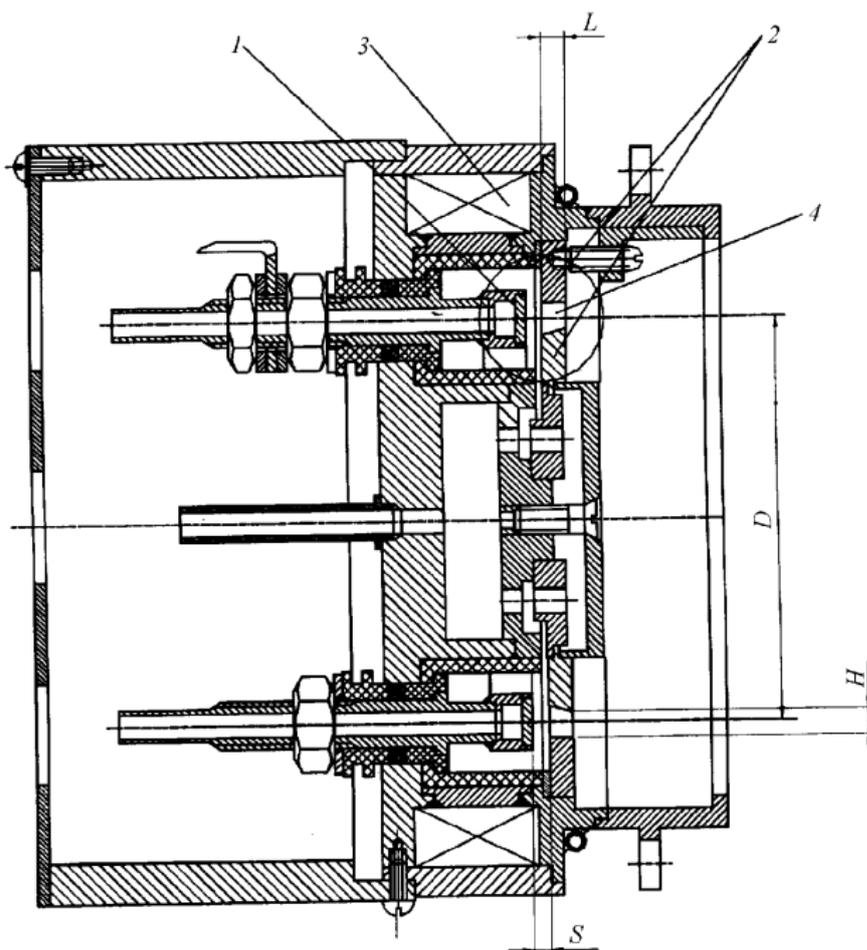


Рисунок 1.18 – УАС «Радикал»: 1 – анод, 2 – магнитные полюса, 3 – катушка электромагнита, 4 – ускорительный канал [61].

При выборе таких условий облучения учитывали, что энергетическая зависимость коэффициента физического распыления ионной бомбардировкой имеет пологий максимум, а стационарный уровень радиационных нарушений при высокодозном облучении пропорционален энергии ионов. Соответствующие расчетные зависимости, проведенные с использованием программы SRIM для случая облучения графита при нормальном падении ионов аргона, приведены на рисунке 1.19. Видно, что в пределах разброса данных моделирования коэффициент распыления приблизительно один и тот же для энергий ионов от 15 до 30 кэВ, тогда как число СНА увеличивается с энергией почти в два раза. Основываясь на

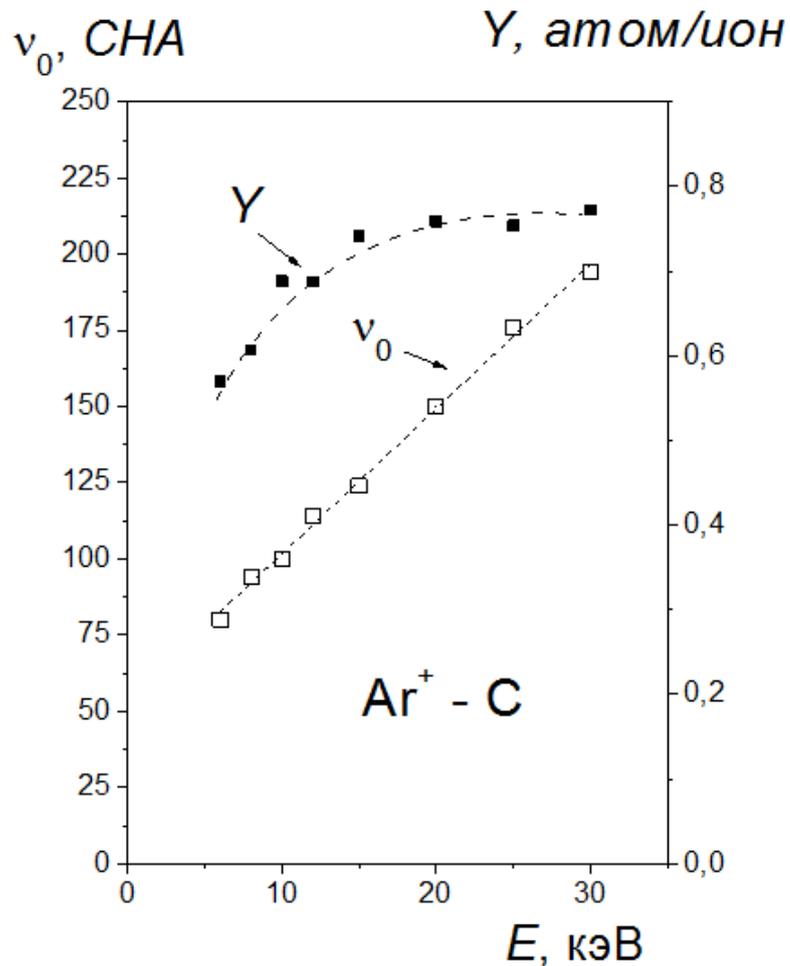


Рисунок 1. 19 – Расчетные энергетические зависимости коэффициента распыления Y графита при нормальном падении ионов аргона (моделирование с помощью программы SRIM) и числа СНА согласно [63].

методе расчёта в работе [13], был произведен подбор источника плазмы и бомбардирующих ионов для использования в УАС, которым стал гелий (He). Итоги расчёта представлены в таблице 1.6. Из данных таблицы 1.6 видно, что показатели R_p и СНА для аргона 30 кэВ и гелия 3 кэВ сопоставимы. Это дало возможность предположить, что если с помощью УАС провести облучение ионами гелия, то на поверхности углеродного волокна образуется гофрированная поверхность.

Таблица 1.6 – Показатели проективного пробега ионов (R_p), коэффициента распыления (Y), уровня первичных радиационных нарушений (СНА).

| Показатель | 30 кэВ, Ar ⁺ | 20 кэВ, Ar ⁺ | 30 кэВ, Ne ⁺ | 3 кэВ, He ⁺ |
|---|----------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|
| Проективный пробег ионов R_p , нм | 300 | 210 | 520 | 300 |
| Коэффициент распыления Y | 0.8 | 0.8 | 0.4 | 0.1 |
| Уровень первичных радиационных нарушений, СНА | 194 | 150 | 372 | 100 |

Выводы по главе 1

На основе проведенного литературного обзора сформулирована **цель** настоящей диссертационной работы – разработка ионно-плазменных методов получения углеродного волокна с гофрированной поверхностью путем установления закономерностей и верификации механизмов ионно-индуцированного субмикронного гофрирования при использовании современных ионно-плазменных методов обработки и исследования поверхности.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

1. Экспериментально исследовать закономерности ионно-индуцированного гофрирования оболочки углеродного волокна ВМН-4 однонаправленного композита КУП-ВМ при облучении ионами неона и аргона с энергиями в десятки кэВ в интервале температур от комнатной до 600°C.

2. Используя методы растровой электронной микроскопии и лазерной гониофотометрии, провести исследования ионно-индуцированного гофрирования оболочки углеродного волокна ВМН-4.
3. Проанализировать связь между процессами ионно-индуцированного гофрирования при пластической деформации модифицированного слоя оболочки углеродного волокна и эрозии поверхности при распылении.
4. Оценить термическую стойкость ионно-индуцированной гофрированной структуры и ее влияние на механические свойства волокна.
5. Рассмотреть возможность гофрирования пучками ионов технологических плазменных ускорителей.

2. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, ТЕХНИКА И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Выбор и характеристика объекта исследования

В работах [31 – 34, 37, 38] в качестве объекта исследования использовали однонаправленный композит КУП-ВМ, армированный углеродным волокном марки ВМН-4. В данной работе с целью продолжения исследования механизмов и особенностей ионно-индуцированного гофрирования оболочки углеродного волокна также выбран однонаправленный композит КУП-ВМ с армирующим углеродным волокном ВМН-4. УУКМ КУП-ВМ по своей структуре представляет собой оптимальный объект для исследований, так как волокна в нём расположены однонаправленно. Относительно небольшая доля связующего в нем не оказывает значительного влияния на происходящие процессы ионно-индуцированного гофрирования.

Однонаправленный композит КУП-ВМ относится к классу карбоволокнитов с углеродной матрицей и обладает следующими характеристиками [64]:

- Предел прочности(σ):
 - При растяжении: 200 МПа
 - При сжатии: 240 МПа
 - При изгибе: 600 МПа
 - При сдвиге: 42 МПа
- Модуль упругости (E):
 - При растяжении: 160 ГПа
 - При изгибе: 165 МПа
- Ударная вязкость: 12 кДж/м²
- Сопротивление усталости на базе 10 циклов: 240 МПа
- Плотность: 1,35 т/м³

В качестве армирующего материала однонаправленного композита КУП-ВМ используется углеродное волокно марки ВМН-4 на основе ПАН-волокна. На рисунок 2.1 представлен вид углеродного волокна ВМН-4.

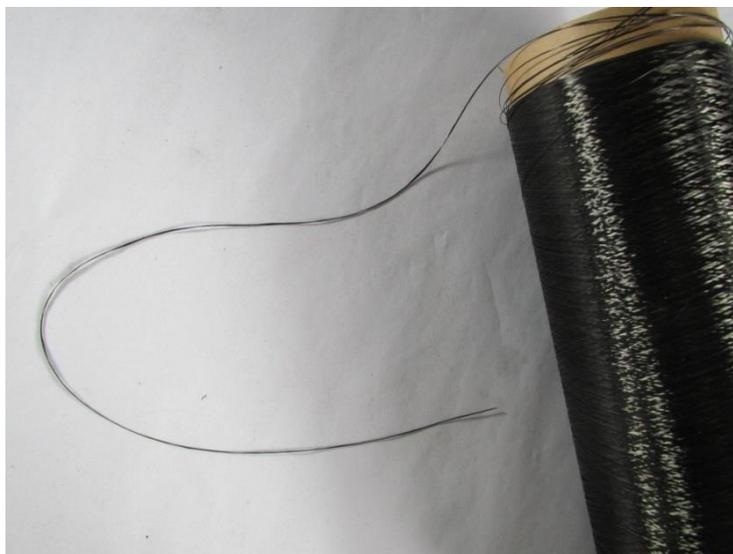


Рисунок 2.1 – Углеродное волокно ВМН-4.

Само углеродное волокно ВМН-4 является высокопрочным углеродным волокном, относится к категории конструкционных нитей и имеет следующие показатели:

- Прочность при растяжении (σ): 1100 – 2800 МПа
- Модуль упругости при растяжении (E): 130 – 240 ГПа
- Плотность волокна: 1.70 – 1.75 г/см³
- Диаметр волокна: 6 мкм
- Разрывная нагрузка: 50 Н

Для проведения исследований по влиянию высокодозного облучения на физико-механические свойства свободного углеродного волокна в качестве образцов для испытаний использовали ленту высокомодульного высокопрочного углеродного волокна марки «Кулон» на основе ПАН-волокна, имеющего следующие показатели:

- Прочность при растяжении (σ): 4,4±0,6 ГПа
- Модуль упругости при растяжении (E): (4.6±0.5)·10² ГПа

- Относительное удлинение (ε): 1.0 ± 0.1 %
- Диаметр волокна: 4.6 ± 0.3 мкм

2.2. Оборудование и методика высокодозового ионного облучения

2.2.1. Оборудование ионно-лучевой обработки

Ионно-лучевую обработку экспериментальных образцов производили на масс-монохроматоре НИИЯФ МГУ [65]. На рисунке 2.2 представлена схема установки. Пучок газовых ионов создается в дуговом источнике ионов (1) с продольным магнитным полем, формируемым соленоидом. Ускорение ионов производится с помощью стабилизированного высоковольтного источника со стабилизацией 0,01 %. Энергия ионного пучка может варьироваться в диапазоне 5-35 кэВ, с разбросом по энергии не более десятка эВ. Благодаря сильфоно-карданному устройству (3) источник ионов можно юстировать как в горизонтальной, так и в вертикальной плоскостях. Для разделения пучка ускоренных ионов по массам и его фокусировки используется электромагнит (6), создающий секторное неоднородное магнитное поле. Такое поле обеспечивает стигматическую фокусировку ионов в вертикальной и горизонтальной плоскостях. Питание электромагнита осуществляется стабилизированным источником постоянного тока. Система стабилизации тока электромагнита позволяет стабилизировать ток величиной до 50 А. Магнит имеет форму сектора с углом 67° . Радиус равновесной траектории $r_0 = 500$ мм, угол отклонения пучка 74° . Угловой разброс ионов пучка не превышает $\pm 1^\circ$, плотность тока пучка ионов в фокусе установки для ионов аргона энергии 30 кэВ достигает 2 мА/см^2 . Поперечное сечение ионного пучка $\sim 0.3 \text{ см}^2$. С помощью сильфоно-карданного устройства достигается максимальное значение плотности тока пучка ионов в фокусе установки, где располагается мишень (юстировка осуществляется также в двух плоскостях – горизонтальной и вертикальной). Благодаря шлюзовым устройствам можно без разгерметизации всего объема масс-монохроматора

осуществлять подготовительные работы источнике ионов (1), так и в камере мишени.

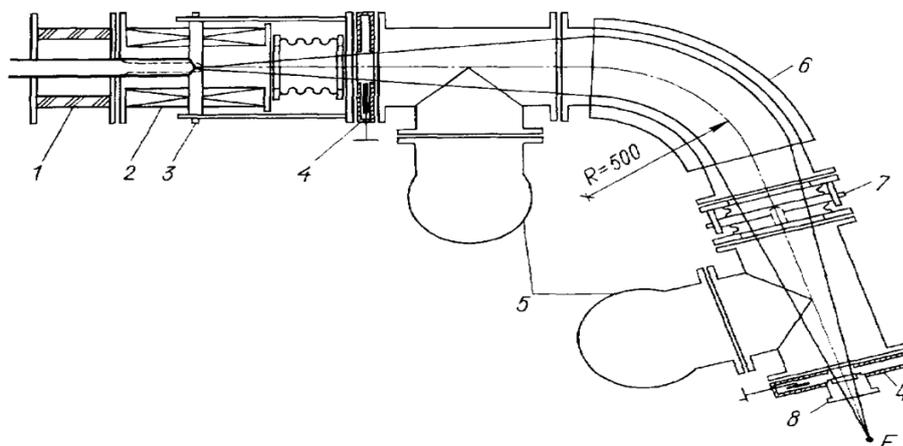


Рисунок 2.2 – Схема масс-монохроматора НИИЯФ МГУ: 1- изолятор ионного источника, 2 – соленоид, 3,7 – карданные устройства, 4 –вакуумные шлюзы, 5 – насосы, 6 – магнит, 8 – выходной фланец [65].

Ионный пучок получается в дуговом ионном источнике с продольным магнитным полем, рисунок 2.3 [65]. Ионы образуются при электронном ударе в газоразрядном цилиндре (3). Эмиттером электронов служит вольфрамовая нить, которая прикрепляется к катодным вводам (2). Весь катодный блок для оперативной замены сгоревшего катода смонтирован на отдельном фланце. Газоразрядный блок находится под стабилизированным положительным потенциалом высоковольтного выпрямителя (максимальная энергия однозарядных ионов до 35 кэВ, стабилизация не хуже $\pm 0.01\%$) и изолирован от основного фланца источника керамическим изолятором (1). (6), которая находится под отрицательным потенциалом относительно земли (0.5 – 8 кэВ), чтобы не допустить бомбардировки анода источника электронами, образующимися в ионном пучке при ионизации остаточного газа ионопровода. Выходная диафрагма ионного источника (7) находится под потенциалом земли. Продольное магнитное поле создается при помощи

соленоида (3). Ионный источник вместе с соленоидом укреплены на карданном подвесе.

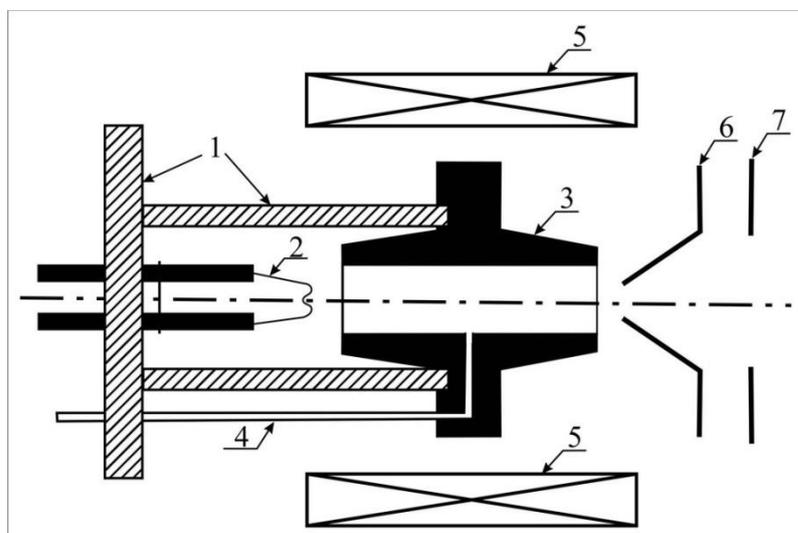


Рисунок 2.3 – Ионный источник масс-монохроматора НИИЯФ МГУ: 1- керамический изолятор источника; 2 –вольфрамовый катод; 3 – газоразрядный цилиндр; 4 –трубка подачи газа; 5 – соленоид; 6 – вытягивающая линза; 7 – выходная диафрагма [65].

С помощью двух винтов можно регулировать направление ионного пучка в горизонтальной и вертикальной плоскостях. Ось вращения находится в промежутке между выходом газоразрядной трубки и вытягивающей линзой. Эта конструкция дает возможность подбора оптимальных условий фокусировки масс-монохроматора и максимальной плотности ионного тока на мишень. Две степени свободы поворота источника дает сильфонный переходник, который прифланцован к первому высоковакуумному шлюзу ((3) на рисунке 2.1). Этот шлюз используется для отсечки камеры источника при замене нити катода. На схеме установки показаны два шлюзовых устройства (4), обеспечивающие вместе с насосами (5) дифференциальную откачку труб ионопровода. Первое шлюзовое устройство диаметра 100 мм отделяет камеру источника от камеры магнита, а второе – камеру магнита от камеры столкновения. Для быстрой смены мишени в камере столкновения

без нарушения вакуума в камерах масс-монохроматора между этими частями находится второй высоковакуумный шлюз ((3) на рисунке 2.1). Вакуум в камере столкновений обеспечивается безмасляной турбомолекулярной системой с насосом Turbovac TW 300H с предельным давлением $\sim 10^{-7}$ мм.рт.ст. [65].

Камера столкновений

Камера столкновений на масс-монохроматоре НИИЯФ МГУ разрабатывалась для экспериментальных работ по ионно-электронной эмиссии и распылению, а также ионно-фотонной эмиссии, рисунок 2.4 [65]. Камера представляет собой цилиндр из нержавеющей стали, к которому приварены патрубки. Один из них служит для присоединения камеры к масс-монохроматору, другой используется для присоединения к вакуумному агрегату. С боковых сторон камеры установлены фланцы. Они предназначены для разгерметизации камеры при подготовительных работах к экспериментам. Боковые фланцы крепятся к камере с помощью изоляторов, чем обеспечивается электрическая изоляция от корпуса камеры. Для пропускания ионного пучка в камеру столкновений на входе установлена диафрагма, которая служит для задания формы ионного пучка, попадающего на мишень. Отверстие диафрагмы имеет прямоугольную форму, причем, высота отверстия меньше его ширины (4 x 8мм). Это связано с тем, что поворот мишени осуществляют вокруг горизонтальной оси, что позволяет облучать мишень при сильно скользящих углах. Пучок ионов после прохождения диафрагмы и супрессорного электрода, подавляющего ток вторичных электронов против направления падения ионов, попадает в цилиндр Фарадея, который электрически изолирован относительно мишени и корпуса камеры и снабжен азотной ловушкой для вымораживания масляных паров из рабочего объема камеры. Кроме основного своего назначения, а именно обеспечения измерения ионного тока, прошедшего на мишень, цилиндр Фарадея используется как коллектор вторичных электронов при

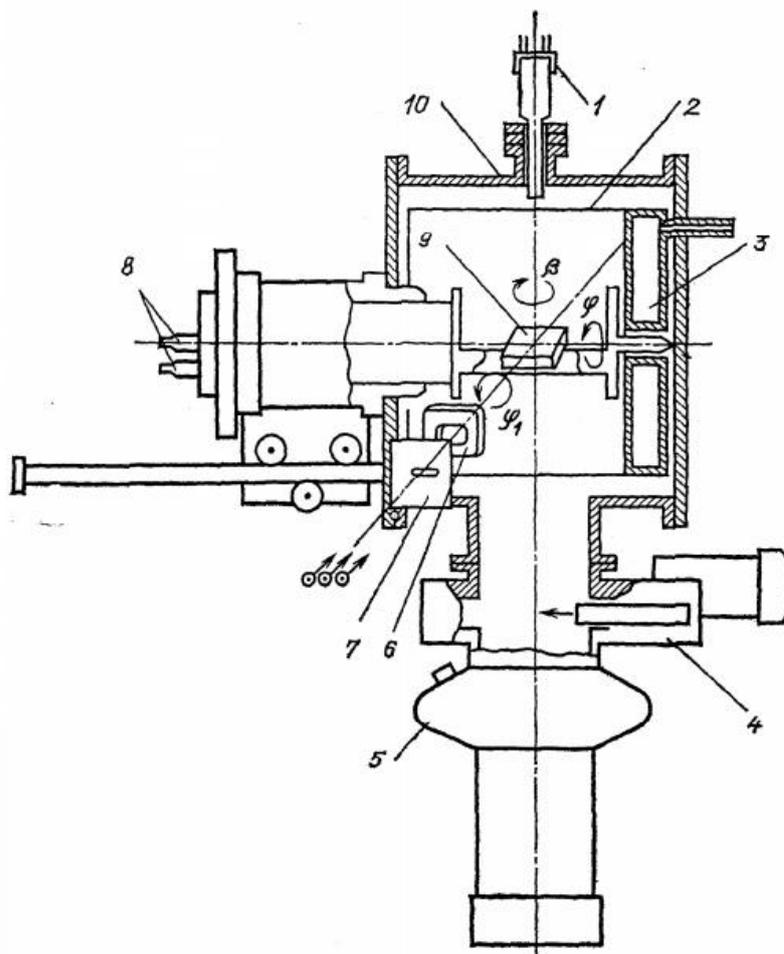


Рисунок 2.4 – Камера столкновений: 1 – вакуумная лампа; 2 – коллектор; 3 – резервуар для жидкого азота; 4 – шлюз; 5 – высоковакуумный агрегат; 6 – электростатическая линза; 7 – диафрагма; 8 – вакуумные выводы; 9 – мишень; 10 – вакуумная камера[65].

измерении ионно-электронной эмиссии. При этом на цилиндр Фарадея подается положительный потенциал относительно облучаемой мишени, достаточной для вытягивания всех электронов. Конструкция камеры столкновений и ее оснастки позволяет правильно контролировать величины ионного тока на мишень и тока ионно-электронной эмиссии с мишени [65].

Образцы закреплялись на держателе, позволяющем варьировать углы падения ионов на мишень в пределах от 0 (нормальное падение) до 89° с шагом по углу 0.25 – 0.5°, а также изменять температуру мишени от

температуры жидкого азота до 1000°С, которая измеряется с помощью хромель-алюмелевой термопары. Температуру варьировали от комнатной до 400°С. Для нагрева использовали плоский танталовый нагреватель, для охлаждения – проточную воду.

2.2.2. Мониторинг ионного облучения

Мониторинг ионного облучения проводили путем регистрации тока ионов и электронов для определения флуенса облучения и коэффициентов ионно-электронной эмиссии и распыления. Во время мониторинга процесса облучения периодически, с интервалом 1 – 3 мин, фиксировали показания ионного тока на мишени I_i , тока коллектора вторичных электронов I_e , температуру мишени и давление в камере. Плотность тока составляла $j \approx 0.3$ мА/см², флуенсы облучения, как правило, составляли порядка величины $10^{18} - 10^{19}$ ион/см². Флюенс облучения рассчитывался по формуле [65]:

$$\varphi t = \frac{N}{S} \left[\frac{\text{ион}}{\text{см}^2} \right], \quad (2.1)$$

где S – площадь пятна облучения [см²]; N – количество упавших ионов.

$$N = \frac{Q}{q}, \quad (2.2)$$

где Q – заряд, попавший на мишень [Кл]; q – элементарный заряд иона [Кл].

$$Q = I_{cp} \cdot t, \quad (2.3)$$

где I_{cp} – средний ионный ток [А]; t – время облучения [сек].

Для определения коэффициента ионно-электронной эмиссии использовали формулу:

$$\gamma = \frac{I_e}{I_i} \quad (2.4)$$

Перед началом серийных экспериментов обычно измеряют и анализируют зависимости γ от плотности ионного тока j и флуенса облучения бомбардирующих ионов, рисунок 2.5. Плотность тока j определяют как отношение среднего ионного тока к площади следа,

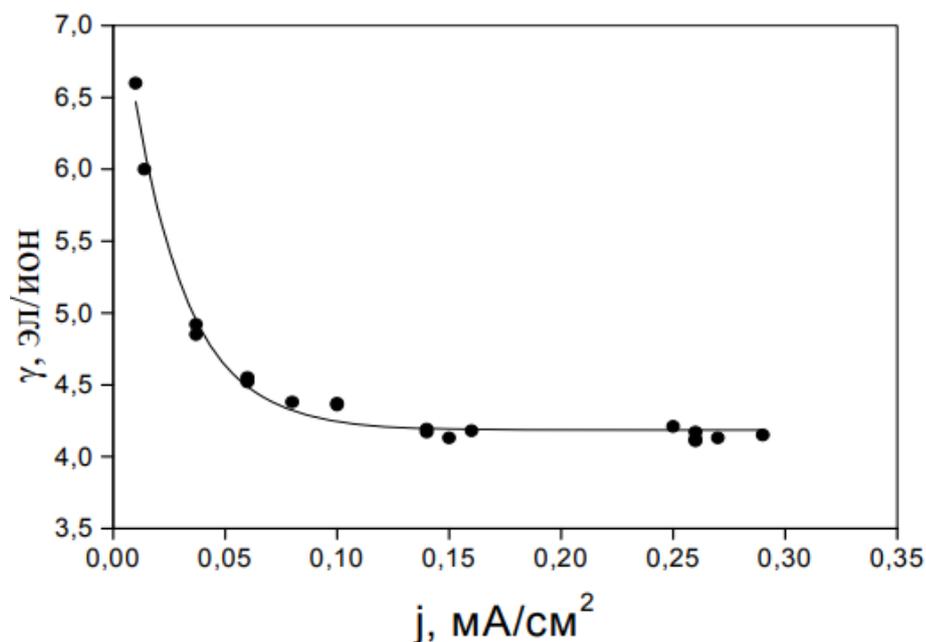


Рисунок 2.5 – Зависимость коэффициента ионно-электронной эмиссии γ от плотности ионного тока j при облучении графита по нормали ионами N_2^+ энергии 30 кэВ [65].

оставляемого ионным пучком на мишени после облучения. Увеличение или уменьшение γ при изменении плотности ионного тока j обычно связывают с адсорбцией молекул остаточных газов вакуумной камеры, влияние которой исчезает при достаточно большой плотности тока j , составляющей, например, при нормальном падении ионов азота $j > 0,05$ мА/см². Видно, что при $j < 0,05$ мА/см² наблюдается резкое увеличение γ с уменьшением j [65].

Стабилизация электронной эмиссии с флуенсом облучения наступает при $\Phi > 10^{18}$ ион/см². В качестве примера на рисунок 2.6 приведены данные по зависимости коэффициента ионно-электронной эмиссии γ от флуенса при облучении графита РОСО-AXF-5Q по нормали ионами Ar^+ энергии 30 кэВ. Одной из причин этого является установление динамически равновесной топографии поверхности облучаемого образца. Зависимость коэффициента ионно-электронной эмиссии γ от температуры используют как показатель происходящих изменений на поверхности объекта во время облучения, рисунок 2.7 [65].

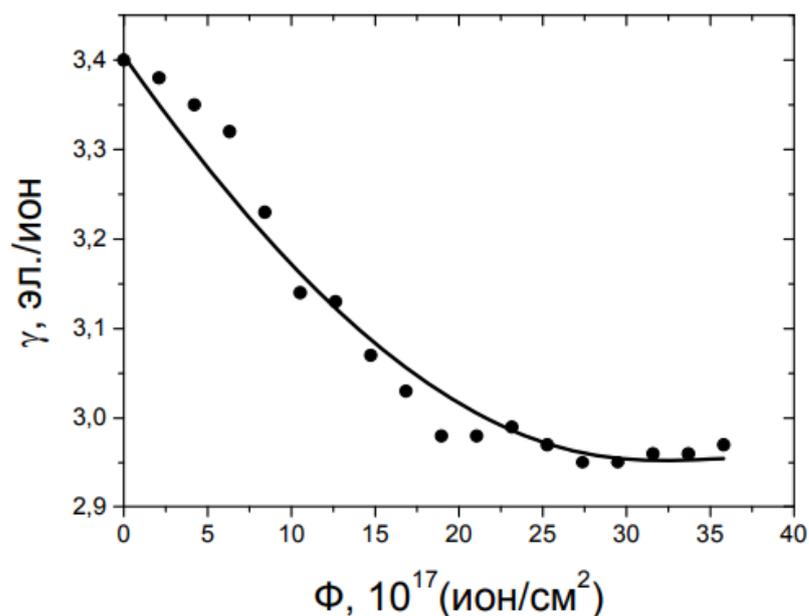


Рисунок 2.6 – Зависимость коэффициента ионно-электронной эмиссии γ от флюенса при облучении графита РОСО-АХF5Q по нормали ионами Ar^+ энергии 30 кэВ [65].

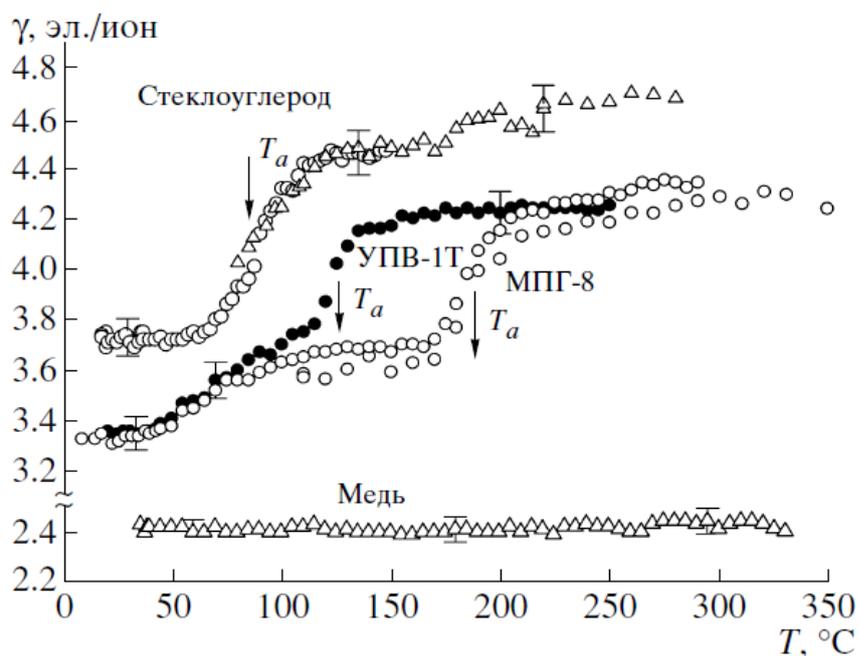


Рисунок 2.7 – Температурные зависимости коэффициента ионно-электронной эмиссии γ при облучении ионами N^+ с энергией 30 кэВ поликристаллического графита МПГ-8, высокоориентированного пирографита УПВ-1Т, стеклоуглерода и поликристаллической меди. T_a - температура динамического отжига радиационных нарушений [42, 43, 66-68].

Подготовка образцов к эксперименту

Подготовка образцов КУП-ВМ в настоящей работе, как и в работах [31 – 34, 37, 38] заключалась в ультразвуковой чистке, промывке в этаноле и отжиге в вакууме. При облучении образцов углеродных волокон марки «Кулон» проводился дополнительный этап подготовительной работы, заключающийся в формировании монослоя, с целью избежать затенения во время облучения.

2.3. Методы исследования структуры и морфологии поверхности

2.3.1. Растровая электронная микроскопия (РЭМ)

По сравнению с оптической микроскопией РЭМ обеспечивает более высокое пространственное разрешение и большую глубину резкости, а также возможность проведения химического анализа на основе регистрации спектра рентгеновского излучения, генерируемого при облучении поверхности образца электронным пучком [69]. Пространственное разрешение при оптимальных условиях может достигать менее 10 нм, а типичные значения глубины резкости находятся в пределах 2 – 4 мкм при 10000-кратном увеличении и 0,2 – 0,4 мм при 100-кратном.

Для анализа морфологии поверхности в работах применяли методы электронной микроскопии. Топографию поверхности образцов до и после облучения исследовали с помощью растровых электронных микроскопов LEO 1430-вр и Lyra 3 TESCAN. На рисунке 2.8 показаны РЭМ изображения с микроскопа LEO 1430-вр. На полученных снимках можно получить визуальное подтверждение изменения топографии поверхности после ионного облучения. РЭМ имеет 2 режима съёмки поверхности: режим вторичной эмиссии и режим отраженных электронов. Первый режим используется при обычной съёмке поверхности, второй же служит средством анализа поверхности по составу, так как в режиме отраженных электронов их

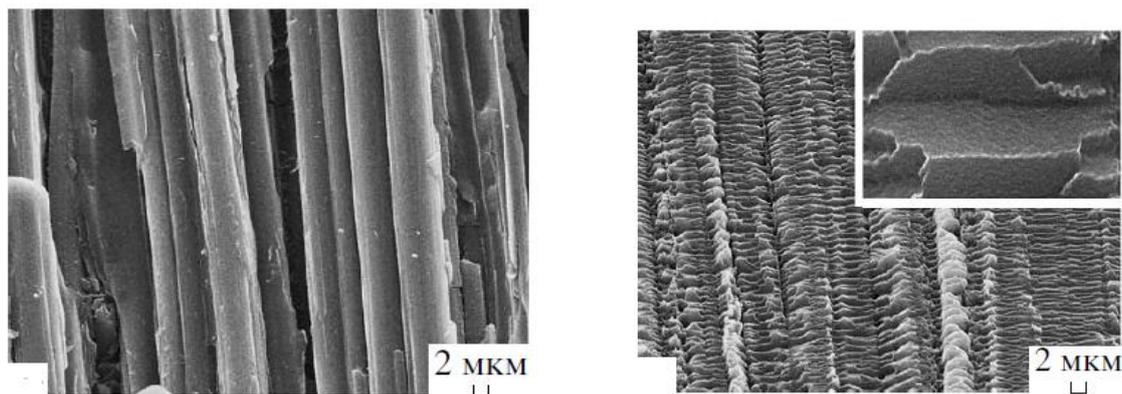


Рисунок 2.8 – РЭМ-изображения КУП-ВМ до облучения (слева) и после (справа) ионами N_2^+ [31].

выход при соударениях с разными элементами является различным, что дает так называемый *Z*-контраст на получаемом изображении. Так в работе [35] для анализа поверхности УККМ ФЭБУС использовали оба режима. На рисунке 2.9 представлены РЭМ-изображения полученные в этих режимах.

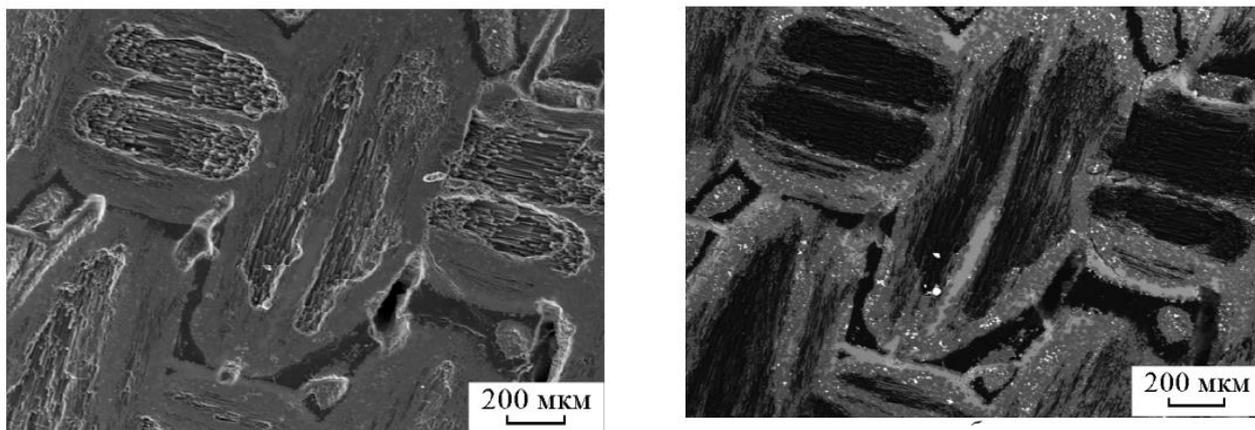


Рисунок 2.9 – РЭМ-изображения поверхности УККМ ФЭБУС полученные в режиме вторичной эмиссии (слева) и отраженных электронов (справа) [35].

В настоящей работе исследования проводили с помощью растровых электронных микроскопов Lyra 3 TESCAN и Quanta 600. На основе РЭМ-изображений проводили не только анализ происходящих изменений топографии поверхности, но и оценку параметров гофрированной структуры, в частности значения углов β_1 и β_2 на периферии облученного углеродного волокна. Так, к примеру, в работе [13] с помощью РЭМ-изображений (рисунок 2.10) была проведена оценка элементов гофрированной структуры на периферии облученного углеродного волокна.

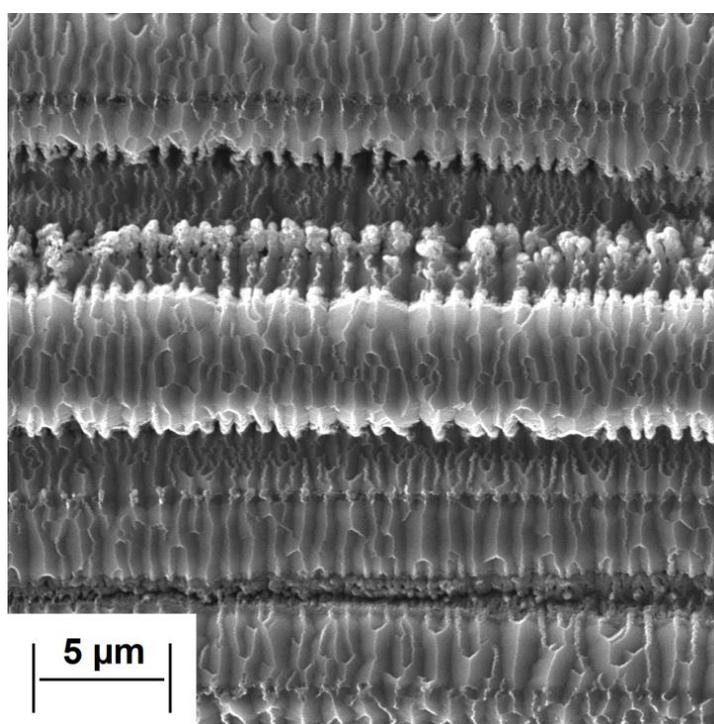


Рисунок 2.10 – РЭМ-изображения углеродного волокна композита КУП-ВМ после облучения ионами аргона энергии 20 кэВ при температуре 600°C [13].

2.3.2. Лазерная гониофотометрия

Для количественного анализа микрогеометрии использовали метод гониофотометрии отраженного света шероховатой поверхностью на экспериментальном стенде лазерной гониофотометрии (ЛГФ) с использованием лазерного модуля S10 [45]. Метод ЛГФ применяли для

получения распределений локальных углов наклона микрограней шероховатой поверхности.

У реальных поверхностей различают три вида неровностей: отклонения от правильной геометрической формы, волнистость и шероховатость. Это деление является условным, и различия между тремя видами неровностей определяются значениями параметров, принятых для оценки того или иного вида. Шероховатость поверхности является важной эксплуатационной характеристикой, с которой связаны такие свойства поверхности, как микротвердость, прочность, коррозионная стойкость, износоустойчивость, трение, аэро- и гидродинамическое сопротивление, а также эмиссионные свойства [28, 64].

Оптические методы измерения параметров профиля можно осуществлять с помощью стереоскопических микроскопов и микроинтерферометров [45]. Если рельеф поверхности является регулярным, например, представляют собой систему штрихов, то с помощью оптических приборов можно получить достаточно точные значения отдельных высот и шагов, но использование их при исследовании поверхностей со случайным распределением микронеровностей весьма затруднительно, так как наблюдаемые с помощью таких приборов картины имеют весьма сложный вид. В таких случаях эффективными методами определения параметров шероховатости являются гониофотометрические методы, основанные на том, что пространственное распределение рассеянного поверхностью света содержит информацию как о параметрах одно- и двумерного стохастического рельефа, так и параметрах рельефа поверхности, имеющего регулярную периодическую структуру.

Важным для различных процессов, особенно для случая взаимодействия ионных пучков с поверхностью, является представление о шероховатой поверхности как о совокупности микрограней, имеющих различный наклон. Так, например, коэффициенты распыления и ионно-электронной эмиссии существенно зависят от угла падения ионов на

поверхность. Это будет приводить к тому, что распыление шероховатой поверхности и ее ионно-электронная эмиссия будут определяться распределением локальных углов падения ионов на мишень.

Приборы для измерений пространственного распределения рассеянного света называют гониофотометрами. В гониофотометрах для освещения применяется либо неразложенный свет, либо свет, выделенный широкополосными светофильтрами [45]. Гониоспектрофотометры снабжены монохроматорами, которые позволяют исследовать зависимость характеристик рассеянного света от длины волны падающего света. При измерениях углового распределения силы света приемник «видит» всю освещенную площадь при всех углах наблюдения. Обычно площадь эта бывает небольшой, и требования к равномерности ее освещения могут быть невысокими. Наибольшее распространение получили простые гониофотометры, у которых осветитель и приемник имеют одну степень свободы. Обычно у таких приборов плоскость наблюдения совпадает с плоскостью падения света. В лазерных гониофотометрах (ЛГФ) и других экспериментальных и серийных специализированных приборах для контроля качества (шероховатости) поверхности в качестве источника света часто используют лазер.

Схема используемого в работе экспериментального стенда ЛГФ приведена на рисунке 2.11. В качестве источника света использовали лазерное излучение полупроводникового лазерного модуля S10 ($\lambda = 0,532$ мкм). Полупроводниковый лазерный модуль S10 устанавливается на рабочем столе. Излучение от источника проходит через коллиматор, состоящий из системы трех диафрагм, после чего луч света диаметром ~ 2 мм падает на исследуемый образец, установленный в держателе гониометра, отражается от поверхности образца и фиксируется полупроводниковым фотодиодом типа ФД 24К. Независимое вращение держателя с образцом по углу θ_L и кронштейна с фотодиодом по углу θ_D позволяет проводить два вида измерений: индикатрис отраженного света $I(\theta_D)$ для фиксированных углов

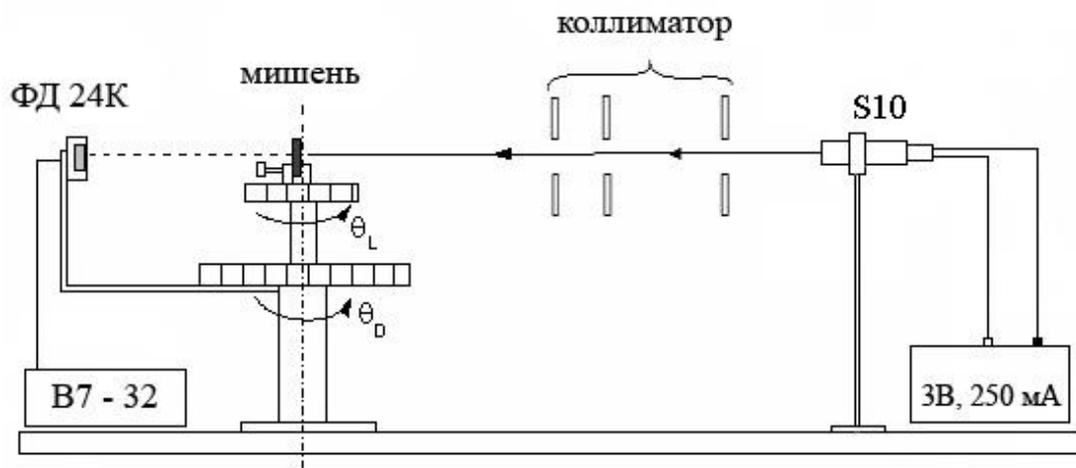


Рисунок 2.11 – Схема стенда лазерной гониофотометрии. S10 – полупроводниковый лазерный модуль; 3В, 250 мА – источник питания постоянного тока; ФД 24К – фотодиод; В7-32 – вольтметр.

падения лазерного луча (в работе проводили исследования с $\theta_L = 0, \pm 60^\circ$, угол θ_L считали положительным, если он и угол падения ионов θ_i лежат по разные стороны от нормали N к базовой плоскости мишени) и рефлектограмм $I(\theta_L)$ при фиксированном угле θ_D регистрации отраженного света относительно направления лазерного луча.

Полученные экспериментально рефлектограммы преобразовывались в распределения локальных углов наклона:

$$f(\beta) \propto I(\theta_L) \cdot \cos \theta_L \quad (2.5)$$

Для более наглядного объяснения, какие именно углы измерялись на рисунке 2.12 представлена схема проводимых измерений. Для необлученной поверхности углеродного волокна распределение $f(\beta)$ представляет собой узкий δ -пик при $\beta = 0$. Ионное облучение может приводить к сильному изменению $f(\beta)$. В качестве примера на рисунок 2.13 приведены полученные в

работе [13] методом ЛГФ распределения $f(\beta)$ для необлученной поверхности КУП-ВМ.

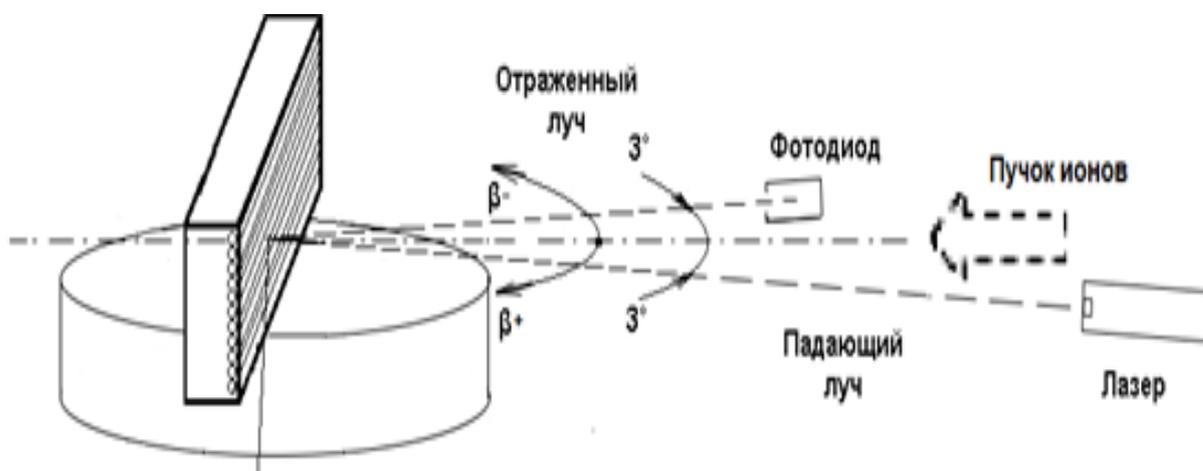


Рисунок 2.12 – Схема ЛГФ. Пунктирной стрелкой отмечено направление ионного пучка при облучении образца КУП-ВМ [33]

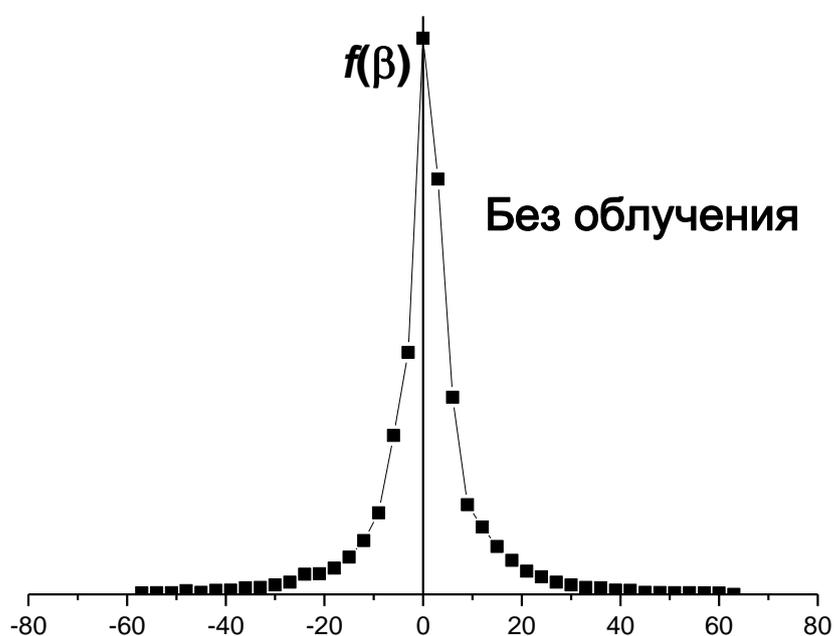


Рисунок 2.13 – Распределения локальных углов наклона $f(\beta)$ микрограней рельефа поверхности до облучения.

2.3.3. Спектроскопия комбинационного рассеяния света

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) или рамановская спектроскопия занимает важное место в исследованиях синтеза и модифицирования поверхности углеродных материалов. Это обусловлено тем, что спектры КРС позволяют оценить тип гибридизации атомов углерода, что очень важно, например, в разработках алмазоподобных пленок и покрытий. На рисунке 2.14 представлен спектр КРС в работе [70], в которой исследовали образцы композиционных углеродсодержащих материалов, полученных спеканием nanoалмазного порошка.

Спектроскопию КРС в настоящей работе проводили на установке Horiba Yvon T64000 с лазером на длине волны 514 нм. Спектры для разных образцов снимались с различным временем выдержки в зависимости от интенсивности отраженного сигнала для получения максимального интегрального значения, не выходящего за пределы верхней границы интервала чувствительности.

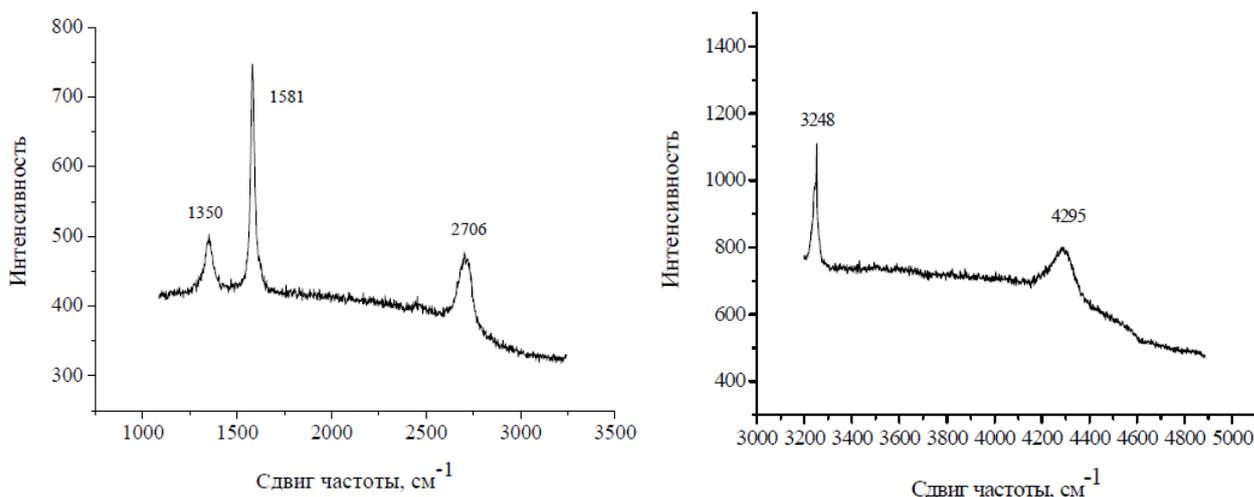


Рисунок 2.14 – Спектры комбинационного рассеяния света в прессованном углеродсодержащем образце, снятые в диапазоне 1100-3200 см⁻¹ (слева) и 3200-4900 см⁻¹ (справа) [70].

2.4. Испытания механических свойств УВ

Целью любой модификации является улучшение существующих или же добавление новых свойств объекту модификации. Поэтому одними из основных моментов в процессе получения итогового модифицированного продукта, это испытание его свойств: произошли ли изменения, если да, то в лучшую или худшую сторону. Это в полной мере относится к углеродным волокнам, особое внимание уделяется их механическим свойствам. Практически после проведения любых модификаций в первую очередь проводятся испытания механических свойств модифицированного углеродного волокна.

Так в работе [71] исследовалось влияние высокотемпературной обработки на свойства углеродной ткани. На рисунке 2.15 показаны результаты испытаний.

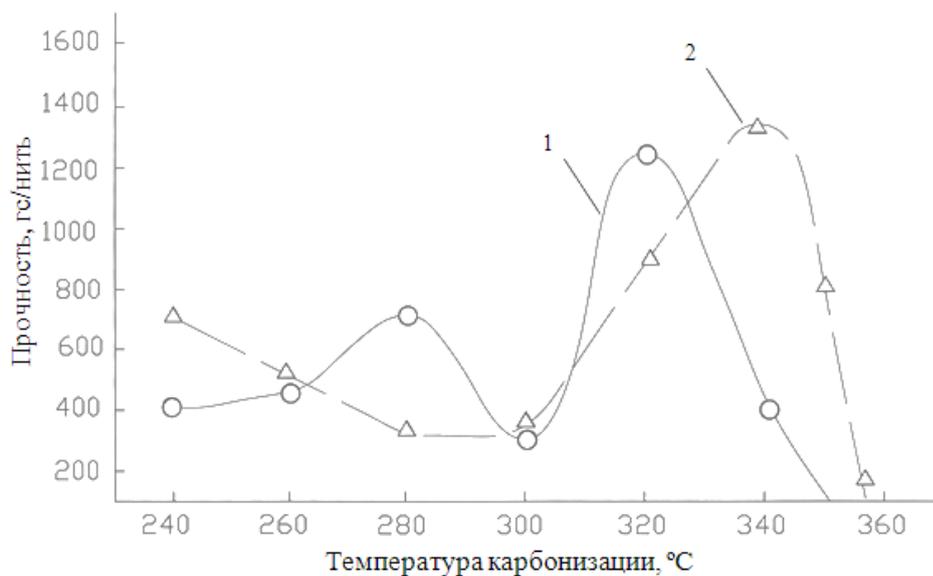


Рисунок 2.15 – Исследование влияния ионно-лучевой обработки на термостойкость также проводили в Испытательном центре углеродных материалов АО «НИИГрафит». [71].

В данной работе исследование влияния ионно-лучевой обработки на механические свойства проводили в Испытательном центре углеродных материалов АО «НИИГрафит». Исследования механических свойств

проводили по методикам аналогичным в работе [71], на испытательной машине Zwick – Z010, со следующими характеристиками [72]:

- Диапазон задания и измерения сил (нагрузок): 5 – 10000 Н (0,5 – 1000,0 кгс)
- Погрешность измерений: не более 1,0 %
- Погрешность поддержания заданной нагрузки: не более 1,0 %
- Скорость нагружения: 0,01 – 1800 мм/мин
- Погрешность установления скорости: $\pm (0,005 - 1,0)$ мм/мин

Исследование влияния ионно-лучевой обработки на термостойкость также проводили в Испытательном центре углеродных материалов АО «НИИГрафит».

3. ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА ИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ПАРАМЕТРЫ ГОФРИРОВАННОЙ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА КОМПОЗИТА КУП-ВМ

В данной работе обучение всех образцов производили на Масс-монохроматоре НИИЯФ МГУ по методике, изложенной в главе 2 и аналогичной в работах [7, 31 – 38, 45, 55]. Условия облучения были следующими [11 – 16]:

- Бомбардирующие ионы: Ar^+ и Ne^+ .
- Энергии: 20 и 30 кэВ.
- Плотность тока: 0.2-0.4 мА/см².
- Флюенс: $10^{18} - 10^{19}$ ион/см².
- Поперечное сечение пучка: 0,3 см².
- Температура облучения: от RT до 600°C.

Подготовка образцов к облучению описана в главе 2.

3.1. Выбор параметров гофрированной структуры поверхности

Анализ данных РЭМ показывает, что развитая гофрированная структура волокон фиксируется при облучении начиная с температуры ~250°C, для ионов аргона, и ~125°C, для ионов неона, соответствующей температуре динамического отжига радиационных нарушений в графитовых материалах [31, 49]. При нормальном относительно оси волокон падении ионов гофрированная поверхность представляет собой квазипериодическую последовательность гофров с ребрами, перпендикулярными оси волокна. На рисунок 3.1 в качестве примера приведены РЭМ-изображения волокон композита КУП-ВМ до облучения и после облучения ионами Ar^+ с энергией 20 кэВ, ионами неона Ne^+ с энергией 30 кэВ при различных температурах облучения. Энергия ионов и температура облучаемого композита оказывают значительное влияние на морфологию гофрированного волокна. Это видно

как при сравнении РЭМ-изображений, так и при сравнении температурных зависимостей параметров гофрированной структуры.

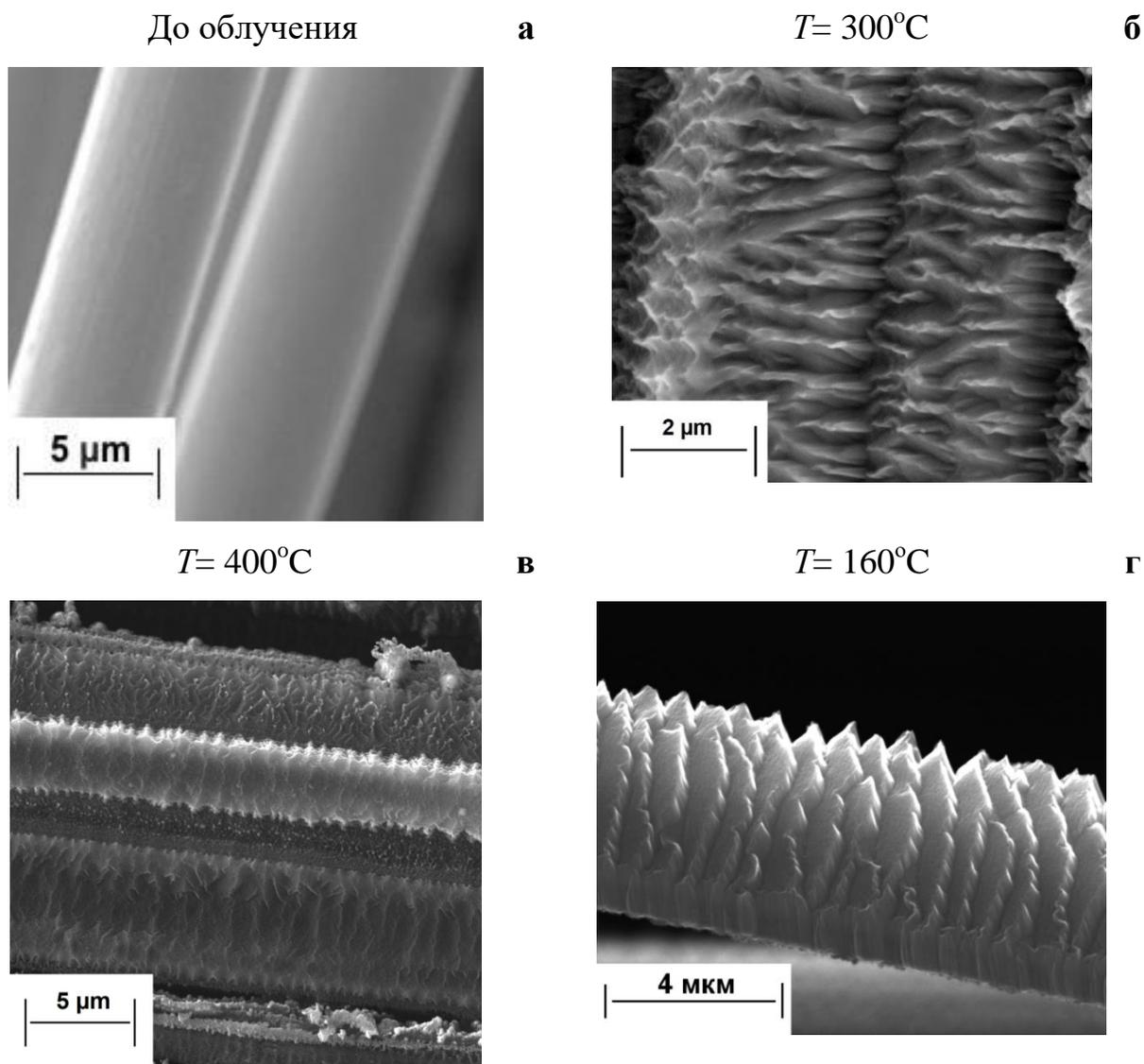


Рисунок 3.1 – РЭМ-изображения углеродного волокна композита КУП-ВМ до (а) и после облучения ионами аргона энергии 20 кэВ при температуре 300°C (б), ионами аргона энергии 20 кэВ при температуре 400°C (в) и ионами неона энергии 30 кэВ при температуре 160°C (г).

Проведя визуальную оценку РЭМ-изображений поверхностей облученных образцов была выбрана схема образовавшейся гофрированной структуры (рисунок 3.2.) [13]. Исходя из этой схемы, основными

параметрами являются период гофров L , длина гофры L_{Γ} углы наклона граней гофров β_1 и β_2 и высота H . РЭМ изображения позволяют провести количественные оценки периода L гофров, а данные ЛГФ – оценить характерные углы наклона граней. Для симметричных гофров $\beta_1 \approx \beta_2 = \beta$, высота гофров $H \approx 1/2 L \operatorname{tg}\beta$.

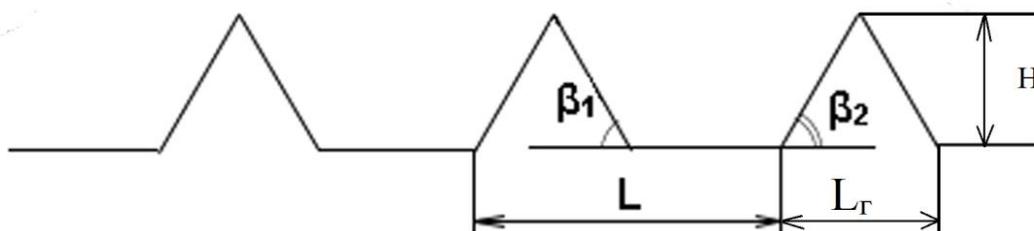


Рисунок 3.2 – Схема гофрированной структуры: L – период гофров, L_{Γ} – длина гофра H – высота, β_1 и β_2 – углы наклона граней гофров.

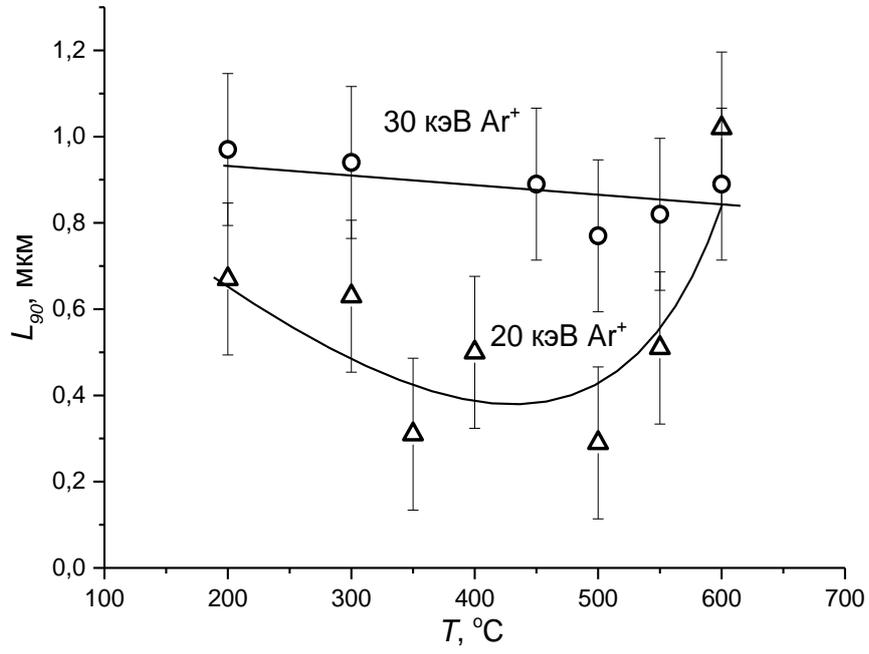
3.2. Влияние режима ионного облучения на период гофрированной структуры поверхности углеродного волокна

РЭМ-изображения позволяют провести количественные оценки пространственного периода следования L гофров. Учитывая различия при облучении поверхности волокна, периоды L следования гофров определяли по трем образующим цилиндрической поверхности волокна: период L_0 вдоль вершинной образующей (угол падения ионов $\theta \approx 0$), период L_{30} ($\theta \approx 30^\circ$) и период L_{90} вдоль периферийной образующей ($\theta \leq 90^\circ$) [13]. Квазипериодический характер гофрообразной структуры приводит к большому разбросу значений периода следования гофров. Вместе с тем, выявляются следующие закономерности. В большинстве исследованных ситуаций зависимость периода L_0 гофрообразной структуры от температуры облучаемой мишени довольно слабая. Отмеченная в [80] тенденция уменьшения периода L_0 с температурой для случая облучения ионами аргона

и неона с энергией 30 кэВ наблюдается и для периодов L_{30} и L_{90} , рисунок 3.3. Исключением является случай поведения L_{90} для ионов аргона с энергией 20 кэВ, показывающий минимум при 500°C. Уменьшение энергии ионов приводит к значительному уменьшению всех трех периодов $L_{0,30,90}$. Причем эффект уменьшения периода является более сильным для периода L_{90} следования гофров на периферии волокна. Для одних и тех же условий облучения $L_0 > L_{30} > L_{90}$.

Отмеченные закономерности коррелируют с изменением глубины радиационных нарушений R_d и пропорционального ей стационарного уровня первичных радиационных нарушения в числе СНА, а именно уменьшение R_d и, соответственно, числа СНА приводит к уменьшению периода следования гофров. Это происходит при уменьшении энергии ионов, причем наиболее сильное уменьшение для гофров на периферии волокна, облучаемого при скользких углах падения. Такая же тенденция, т.е. уменьшение периода гофров $L_0 > L_{30} > L_{90}$ наблюдается при переходе облучения от нормального падения ионов вблизи вершинной части поверхности волокна к облучению под углом 30° и скользящему облучению периферийной части волокна. При увеличении угла падения глубина $R_d \sim \cos\theta$, а число СНА согласно [6] $v(\theta) \sim \cos^m\theta$, где $m \approx 2$.

а)



б)

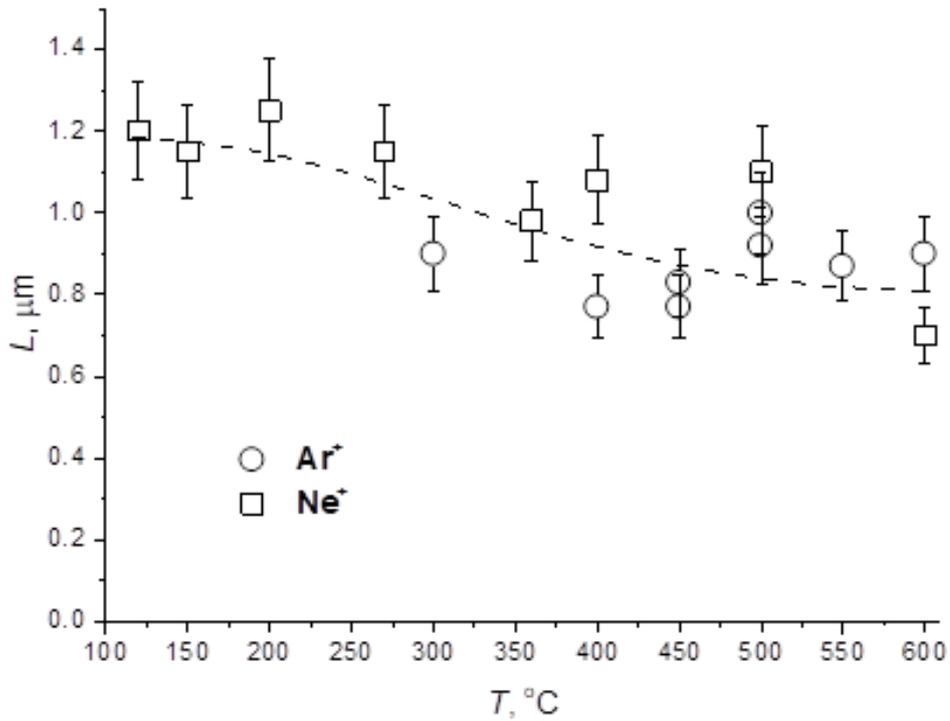


Рисунок 3.3 – Температурные зависимости периода L при различной энергии ионов (а) и для ионов аргона и неона (б).

3.3. Влияние режима ионного облучения на углы наклона граней и высоту гофрированной структуры поверхности углеродного волокна

Еще одним измеряемым параметром гофров являются углы наклона граней гофров относительно оси волокна. Для периферийной части волокна такие углы измеряли по РЭМ-изображениям. Для вершинной части волокна использовали метод ЛГФ. Измерения рефлектограмм, т.е. зависимости отражения лазерного луча микрогранями шероховатой поверхности от угла поворота мишени производили в плоскости, параллельной оси волокна. На рисунках 3.4 – 3.5 приведены характерные примеры распределений локальных углов наклона $f(\beta)$ микрограней рельефа на вершинной образующей поверхности волокна при облучении ионами аргона с энергией 30 кэВ и соответствующие данные ЛГФ для необлученного образца. Гофрированная структура в распределениях $f(\beta)$ проявляется в виде симметричных относительно $\beta = 0$ максимумов при β_1 и β_2 . Таким распределениям соответствует геометрия гофрированной поверхности, приведенная на рисунке 3.2 и содержащая как участки исходной поверхности, параллельной оси волокна, так и конусообразные гофры. Доля гофрированной структуры $L_{\text{гоф}}/L$ тем больше, чем больше отношения максимумов распределений I_1 и I_2 при β_1 и β_2 к максимуму I_0 при $\beta = 0$. Поэтому за меру доли гофров $L_{\text{гоф}}/L$ брали отношение $I_{1,2}/(I_0 + I_{1,2})$, где $I_{1,2} = (I_1 + I_2)/2$.

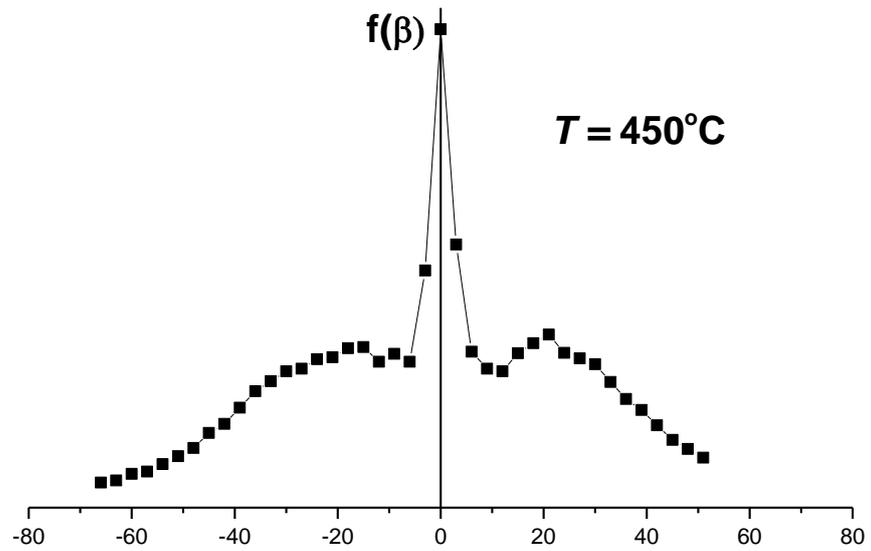
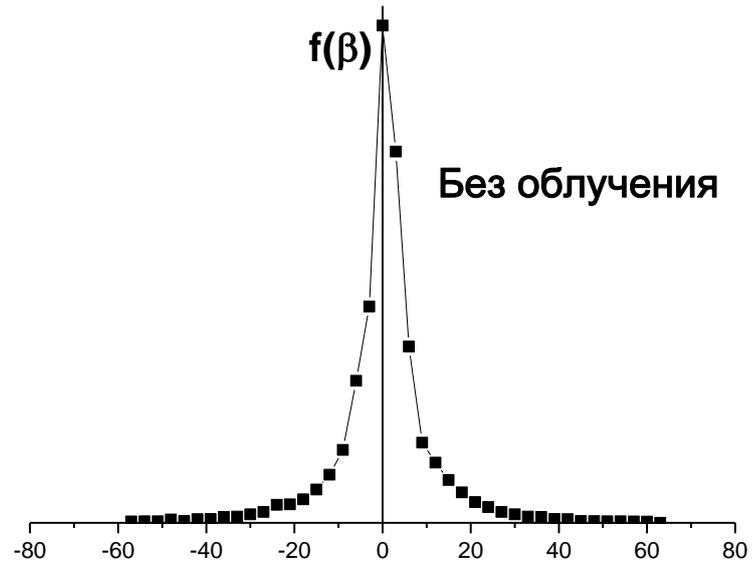


Рисунок 3.4 – Распределения локальных углов наклона $f(\beta)$ микрограней рельефа поверхности при облучении композита КУП-ВМ до облучения и после облучения при 450°C ионами Ag^{+} с энергией 30 кэВ.

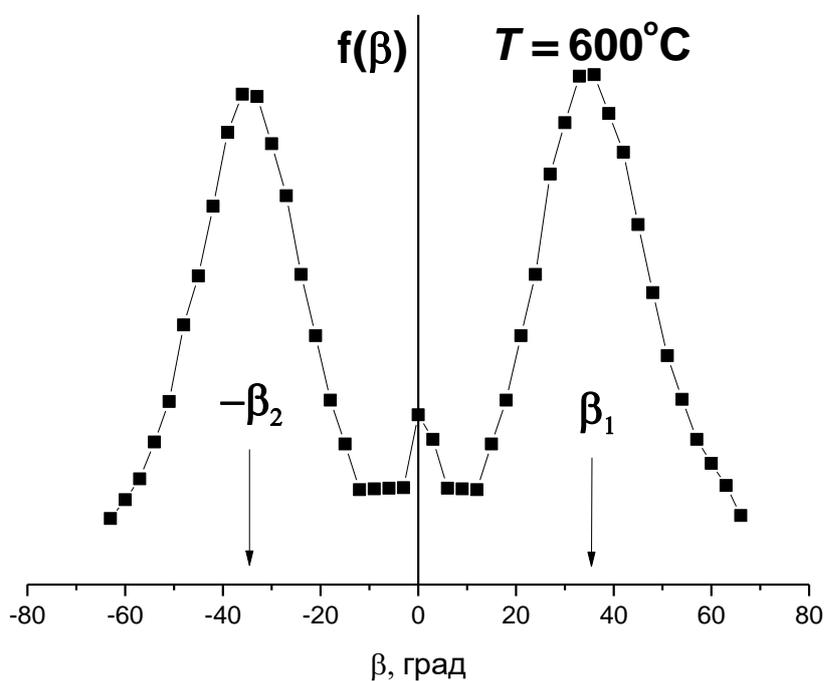
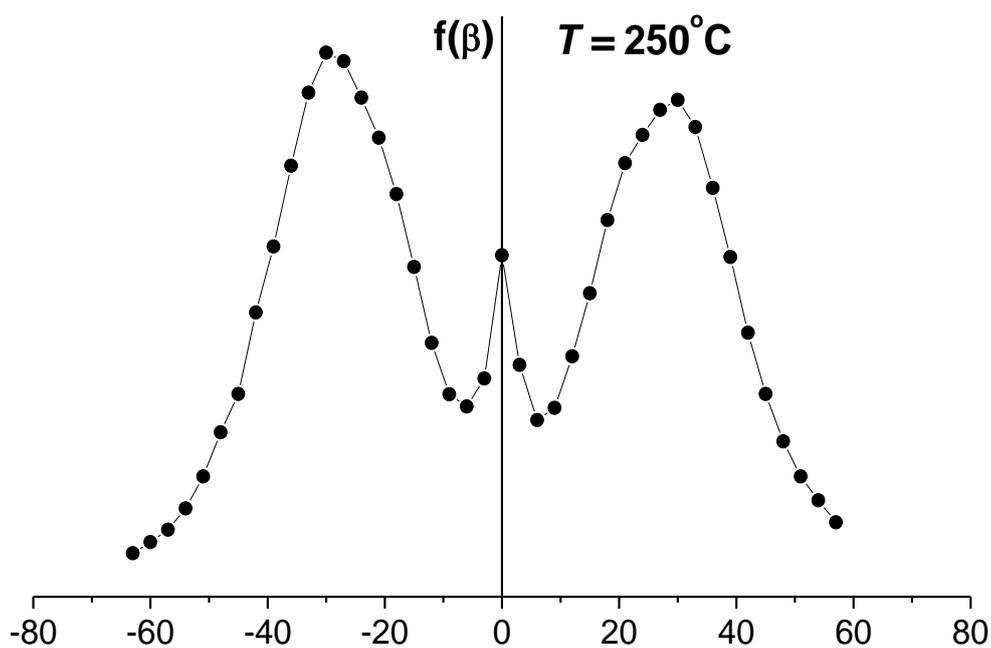
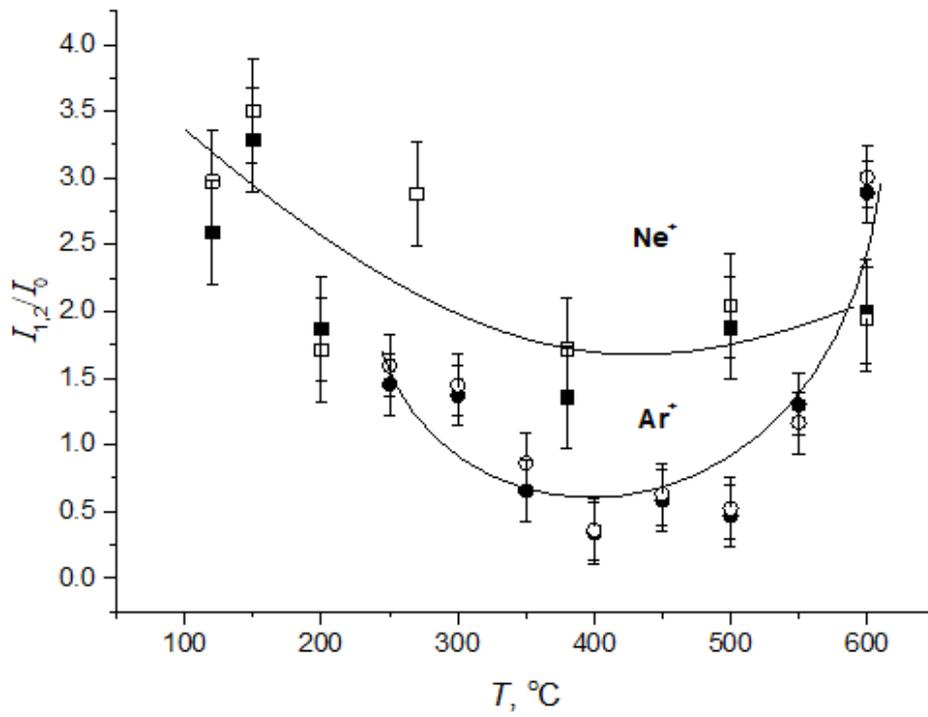


Рисунок 3.5 – Распределения локальных углов наклона $f(\beta)$ микрограней рельефа поверхности после облучении композита КУП-ВМ при 250°C и 600°C ионами Ar^+ с энергией 30 кэВ.

Зависимости углов наклона и доли гофров от температуры приведены на рисунках 3.6 – 3.7. Данные для вершинной области волокна показывают сильную экстремальную зависимость гофрообразования. При энергии ионов аргона 30 кэВ как доля гофров на поверхности, так и наклон их граней проявляют минимум при температуре 400 – 500°С. Еще более сильная температурная зависимость наблюдается при энергии ионов 20 кэВ, когда при температурах 350 – 500°С гофрирование в вершинной области поверхности волокна практически не развивается. Иная картина наблюдается на периферийной части волокна, подвергаемой наклонной ($\theta \leq 90^\circ$) ионной бомбардировке. Температура облучаемой мишени не оказывает здесь влияния на гофрирование. Это можно видеть как на РЭМ-изображениях, так и на температурной зависимости прямых измерений углов наклона гофров на периферии волокна. Углы наклона гофров составляют около 50° и близки к максимальным углам наклона граней гофров в вершинной области поверхности волокна.

Так же сильную зависимость от энергии и температуры проявляет и высота гофр H . На рисунке 3.8. приведена зависимость высоты гофр от температуры и бомбардирующего иона. Как видно из данных, при облучении ионами неона заметных особенностей на кривой зависимости не наблюдается, в отличие того как при облучении аргоном проявляется характерный минимум для температур 400 – 500°С, как и в случае с углами гофрирования β .

а)



б)

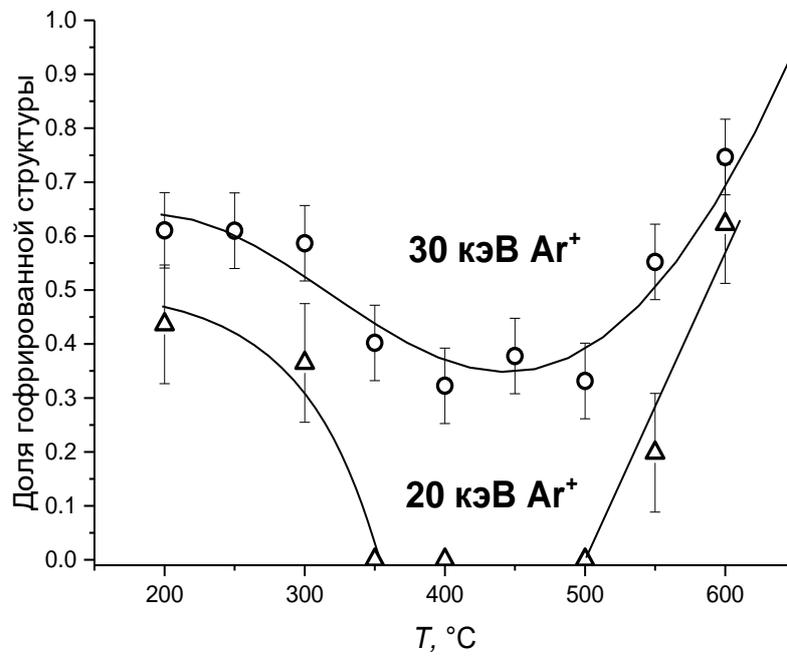


Рисунок 3.6 – Температурные зависимости доли гофров для ионов аргона и неона (а) и при различной энергии ионов аргона (б).

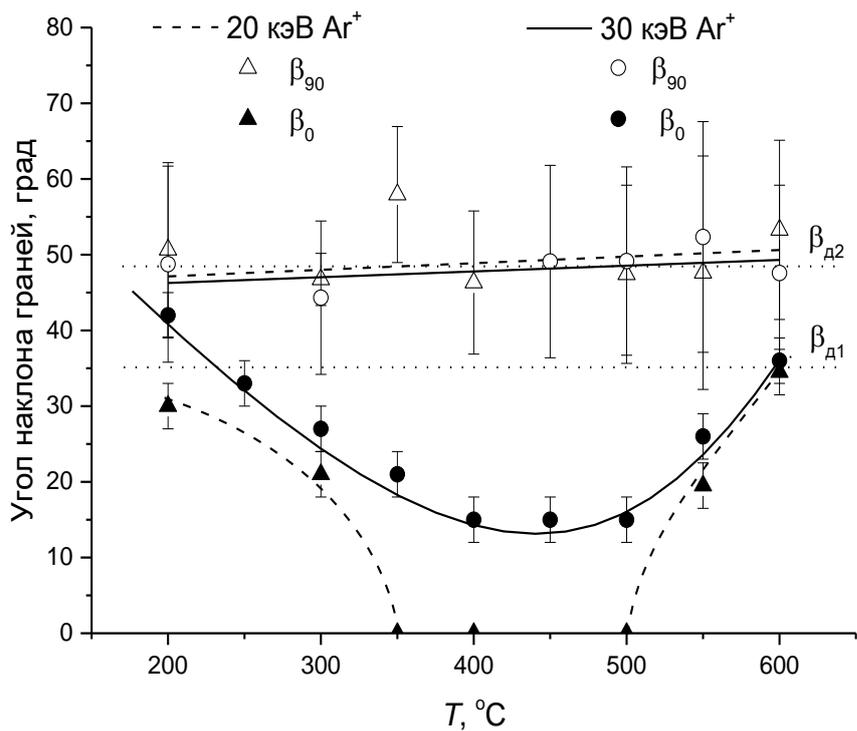


Рисунок 3.7 – Температурные зависимости угла наклона граней гофрированной структуры при облучении ионами аргона различных энергий

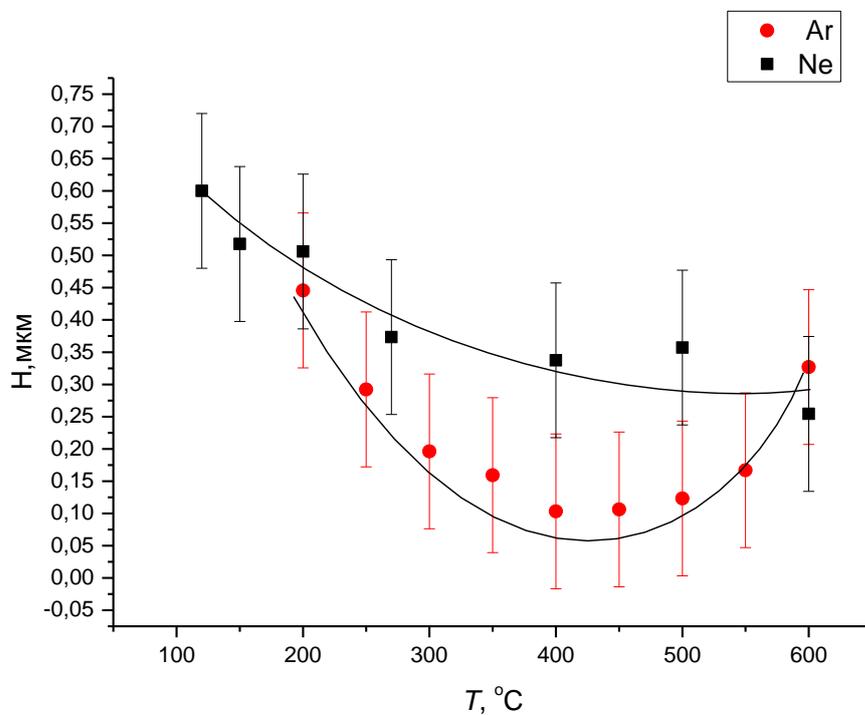


Рисунок 3.8 – Зависимость высоты гофры (H) от температуры и облучающего иона

3.4. Верификация механизмов ионно-индуцированного гофрирования

Высокодозное ионное облучение может приводить не только к изменениям морфологии, но и к значительным структурным изменениям оболочки ПАН-волокна. Для анализа структурных изменений использовали спектроскопию комбинационного рассеяния (КРС) лазерного излучения. Спектры КРС для углеграфитовых материалов отражают соотношение порядок–беспорядок в материале и содержат два основных пика: *G*-пик (пик графита) при смещениях частоты Δk близких к 1580 см^{-1} , и *D*-пик, обусловленный дефектностью кристаллической структуры при $\Delta k \approx 1350\text{ см}^{-1}$. На рисунке 3.9 представлены результаты КРС до и после облучения при различных температурах облучения композита КУП-ВМ.

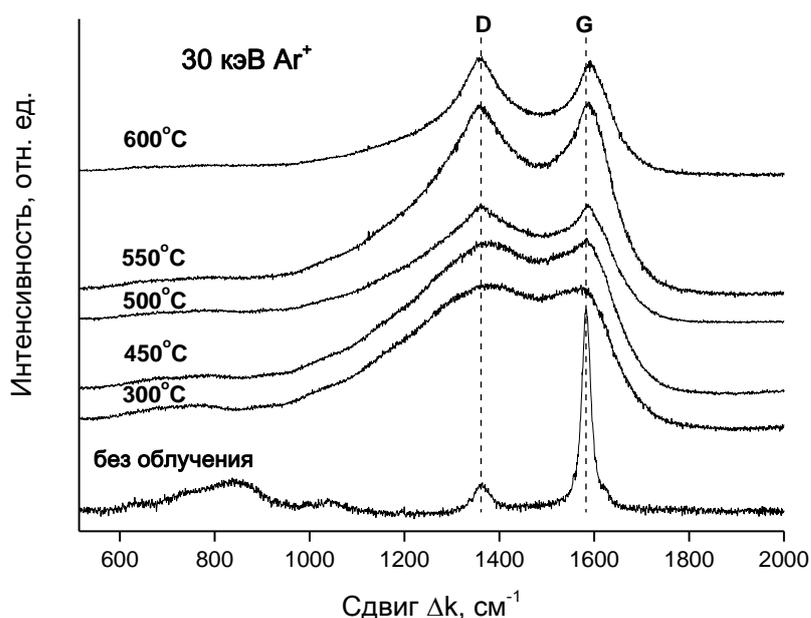


Рисунок 3.9 – КР-спектры до и после облучения ионами аргона энергии 30 кэВ композита КУП-ВМ при различной температуре [13].

Высокодозное ионное облучение может значительно, вплоть до аморфизации изменять структуру углеграфитовых материалов. Для углеродных волокон аморфизация поверхности оболочки (область

температур облучения от комнатной до температуры динамического отжига радиационных нарушений T_a) приводит к качественному изменению КР-спектра – D- и G-пики не разделяются, образуя одну широкую полосу [63]. При рекристаллизации и гофрировании сохраняется двухпиковая структура спектра. Разложение КР-спектров облученных образцов, в отличие от случая КР-спектра до облучения, требует введения кроме G- и D-пигов также аморфного пика (A) при 1500 см^{-1} , учитывающего радиационные нарушения структуры ближнего порядка при аморфизации углеродных материалов [73]. Отметим, что в случае гофрирования вклад аморфной составляющей в КР-спектре является наименьшим. Как видно из рисунка 3.7. температура композита при ионно-индуцированном гофрировании оказывает заметное влияние на КР-спектры. Согласно [73] возрастающая с температурой облучения интенсивность D пика и сдвиг G пика к более высоким частотам указывают на формирование при достаточно высоких температурах нанокристаллического графита.

В работе [10] влияние температуры на ионно-индуцированное гофрирование углеродного волокна связывали с закономерностями радиационно-индуцированных размерных изменений при нейтронном облучении [1, 56, 57]. Фундаментальной причиной размерных изменений при радиационной генерации пар Френкеля в графитовых кристаллитах являются сжатие в базисной плоскости графита и расширение в перпендикулярном базисной плоскости направлении (вдоль оси c). Целостность материала при этом обеспечивается высокой радиационно-индуцированной пластичностью графита. При ионном облучении воздействию подвергается только тонкий поверхностный слой, порядка величины нескольких десятков нанометров. В этом слое происходят фундаментальные радиационные процессы размерных изменений графитовых кристаллитов: расширения в направлении оси c и сжатия в базисной плоскости. Это приводит к большим механическим напряжениям между облучаемым слоем и остальной частью волокна. Если бы не было пластических процессов, аккомодирующих ионно-

индуцированные напряжения, оболочка волокна потеряла бы целостность и отслоилась от остальной части волокна. Если при нейтронном облучении радиационное формоизменение происходит для всего образца графитового материала, то при ионном облучении макроразмеры волокна измениться не могут, и аккомодация напряжений в оболочке путем пластической деформации вызывает ее гофрирование. Для пластической деформации графита характерным является двойникование, для которого углы истинного двойникования с изломом базисных плоскостей $35^{\circ}12'$ и $48^{\circ}18'$ отмечены на рисунке 3.7 как $\beta_{д1}$ и $\beta_{д2}$, соответственно. Видно, наиболее близким к экспериментально измеренным углам β_{90} является угол двойникования $\beta_{д2} = 48^{\circ}18'$.

Согласно [74] при нейтронном облучении скорость размерных изменений, т.е. отношение изменения размеров к флуенсу облучения, сильно зависит от температуры облучения и проявляет глубокий минимум при 400-500°C. При ионном облучении экстремальная, с минимумом доли гофров при таких же температурах, зависимость от температуры облучения наблюдается для вершинной части волокна, облучаемого при нормальном падении. При этом эффект уменьшения гофрирования для энергии ионов аргона 20 кэВ является более сильным, чем для энергии ионов 30 кэВ. Это согласуется с предложенным в [10] объяснением минимумов параметров гофров при 400-500°C, как проявлению конкурирующих процессов гофрообразования и эрозии поверхности при распылении, приводящей к сглаживанию поверхности. Уменьшение уровня радиационных нарушений в числе СНА при 20 кэВ приводит к снижению гофрообразования, по сравнению с облучением при энергии ионов 30 кэВ и, соответственно, при приблизительно одном и том же эрозионном процессе с одинаковыми коэффициентами распыления приводит к более глубоким минимумам на зависимостях параметров гофров от температуры облучаемого волокна. Для участков волокна, облучаемым при наклонном падении ($\theta \approx 30^{\circ}$) и скользящей ионной бомбардировке ($\theta \leq 90^{\circ}$) эксперимент не показывает

таких экстремальных зависимостей параметров гофров от температуры облучаемого волокна, как для участков с нормальным падением ионов ($\theta \approx 0$), несмотря на возрастающий с углом падения коэффициент распыления. Это связано с тем, что выводы макроскопической теории эрозии о сглаживании поверхности относятся в полной мере только для нормального падения ионов на шероховатую поверхность [75, 76]. Более того, при наклонном падении характерной является нестабильность рельефа поверхности, приводящая к развитию волнообразных структур [54, 77]. В частности, высокодозная скользящая бомбардировка приводит к гребневидному рельефу поверхности с гребнями, параллельными плоскости падения ионов [41, 77, 78].

Выводы по главе 3

Экспериментально исследованы закономерности ионно-индуцированного гофрирования оболочки углеродного волокна ВМН-4 однонаправленного композита КУП-ВМ при облучении ионами неона и аргона с энергиями в десятки кэВ в интервале температур от RT до 600°C. Установлено, что развитая субмикронная гофрированная структура поверхности волокна при пробеге ионов в графите 20 – 40 нм образуется, начиная с температуры, соответствующей температуре динамического отжига радиационных нарушений в графитовых материалах.

Установлены следующие закономерности модифицирования поверхности углеродного волокна на основе полиакрилонитрильного волокна при высокодозном ($>10^{18}$ ион/см²) облучении ионами неона и аргона с энергиями в десятки кэВ:

- Образование гофрообразных субмикронных структур происходит при повышенных температурах облучения, выше температуры динамического отжига радиационных нарушений, с зависящим от сорта и энергии ионов минимумом величин углов наклона и доли

гофров на вершинной части волокна при температуре 400 – 500°C.

- Период следования гофров составляет несколько сотен нм, уменьшается на периферийной части волокна с наклонным падением ионов и слабо зависит от температуры облучения.

Полученные закономерности находят объяснение в рамках модели, учитывающей конкурирующие процессы ионно-индуцированного гофрирования при пластической деформации модифицированного слоя оболочки углеродного волокна и эрозии поверхности при распылении, приводящей к сглаживанию поверхности. Доминирующим фактором ионно-индуцированного гофрирования является определяемый в числе смещений на атом уровень первичных радиационных нарушений.

4. ИОННО-ПЛАЗМЕННОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНОЙ НИТИ И ЛЕНТЫ ИЗ ВЫСОКОМОДУЛЬНОГО УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА

4.1. Влияние ионно-лучевого гофрирования на термостойкость и механические свойства углеродного волокна

В процессе ионного облучения в поверхностном слое углеродного волокна происходят радиационно-индуцированные размерные изменения, в частности, в виде гофрирования [11 – 16]. Поскольку данные изменения оказывают влияние на структуру углеродного волокна, встаёт вопрос о возможных изменениях механических характеристик УВ после облучения. В связи с этим были проведены испытания термостойкости и механических свойств необлученных и облученных углеродных волокон марки «Кулон» [14].

Измерения механических свойств проводили на испытательной машине Zwick – Z010 при температуре 20 – 22°C и относительной влажности 35 – 39%. Скорость нагружения составляла 1 мм/мин при рабочей длине образцов 10 мм. Приведенные в таблице 4.1 данные механических свойств являются усредненными результатами измерений для 20 – 25 образцов волокон. Сравнение данных для необлученных и облученных образцов высокомодульного углеродного показывает, что прочность углеродных волокон при ионном облучении практически не изменяется.

Область применения УУКМ связана с высокими температурами (свыше 1500°C), поэтому важным параметром является термостойкость УУКМ. На показатель термостойкости УУКМ напрямую оказывают влияние показатели термостойкости его компонентов [8]. В связи с этим были проведены испытания на термостойкость УВ на основе ПАН-волокна после ионной обработки [14]. Испытания проводились путём отжига в вакууме до температур 2400°C. Возможные изменения топографии поверхности УВ после отжига исследовали с помощью РЭМ. Из рисунка 4.1 видно, что

Таблица 4.1 – Диаметр, предел прочности (σ), модуль Юнга (E) и относительное удлинение (ε) до и после высокодозного облучения ионами аргона энергии 30 кэВ при температуре 250°C [14].

| УВ «Кулон» | Диаметр, мкм | σ , ГПа | E , ГПа | ε , % |
|-----------------|--------------|----------------|---------------------------|-------------------|
| До облучения | 4.6±0.3 | 4.4±0.6 | (4.6±0.5)·10 ² | 1.0±0.1 |
| После облучения | 4.9±0.3 | 4.2±0.7 | (4.5±0.4)·10 ² | 0.9±0.1 |

ионно-индуцированная гофрированная структура при последующем отжиге практически не изменяется. Таким образом, в термических процессах при получении УУКМ на основе высокомодульных углеродных волокон с модифицированной поверхностью гофрированная структура будет сохраняться. Из-за переплетения волокон в углеродных нитях, приводящего к взаимному маскированию при облучении, на РЭМ-изображениях имеются участки углеродных волокон с резкой границей зоны облучения. Анализ таких участков позволяет заключить, что при ионно-индуцированном гофрировании происходит усадка поверхности волокна.

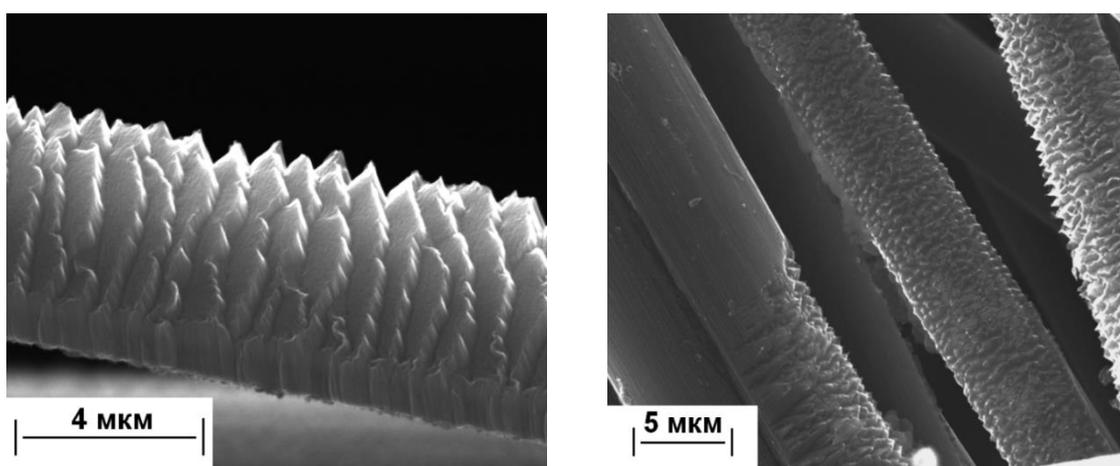


Рисунок 4.1 – РЭМ изображения волокна Кулон после облучения ионами Ne⁺ энергии 30 кэВ при $T = 160^\circ\text{C}$ (слева) и при последующем отжиге при 2400°C (справа).

4.2. Гофрирование поверхности углеродного волокна потоком ионов гелия плазменного ускорителя

Из-за уникальности устройства масс-монохроматора НИИЯФ МГУ подобные установки серийно не производятся, поэтому необходимо найти альтернативное оборудование для проведения ионно-лучевой обработки. В выводах первой главы была поставлена задача экспериментально изучить возможность получения ионно-индуцированной гофрированной структуры на технологических ионных источниках типа УАС (плазменный ускоритель с анодным слоем) на основе расчётов, приведенных в таблице 1.6.

Эта задача решалась в нашей работе [16], где изучали процесс эрозии высокомодульного углеродного волокна «Кулон» на основе ПАН-волокна при высоких флюенсах облучения полиэнергетическим пучком ионов гелия со средней энергией ионов не более 3 кэВ, генерируемым плазменным ускорителем с анодным слоем. Напряжение разряда в ионном источнике составляло 3.5 – 4.5 кВ, ток разряда – 0.2 А при давлении с напуском гелия $2 \cdot 10^{-1}$ Па. За 2 часа облучения мишень нагревалась до температур 100 – 150 °С. Исследования морфологии поверхности проводили с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ). Результаты проведенного эксперимента представлены на рисунке 4.2.

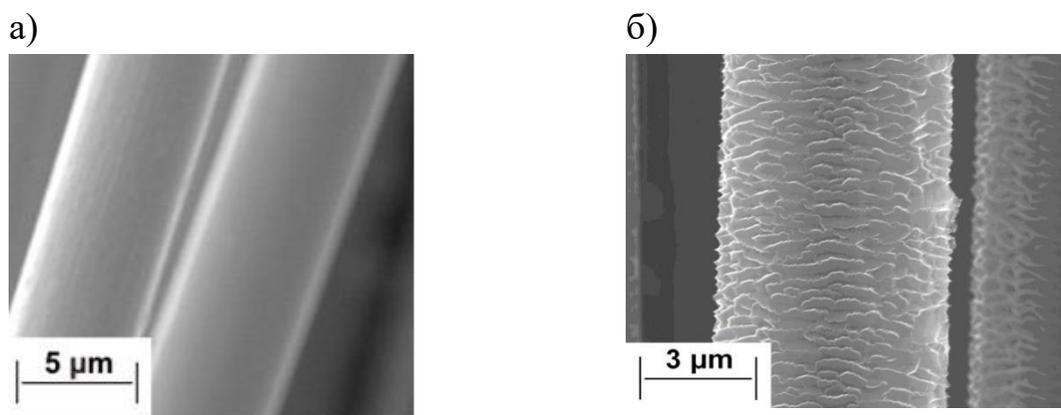


Рисунок 4.2 – Поверхность углеродного волокна: а) до облучения и б) после облучения.

На РЭМ-изображениях отчётливо видно сформировавшуюся гофрированную структуру после облучения ионами гелия. Это означает, что использованные в ходе эксперимента условия облучения дают возможность получения гофрированной структуры на поверхности углеродного волокна. Наряду с этим, положительный результат проведенного эксперимента является подтверждением описанного в работах [11 – 16, 55] механизма образования ионно-индуцированной гофрированной структуры, т.к. подбор ионов осуществлялся на основе данного механизма.

4.3. Рекомендации по технологии ионно-плазменного модифицирования углеродного волокна для создания препрегов УУКМ и УККМ

4.3.1. Способ модификации поверхности высокомодульного углеродного волокна

На основе проведенного выбора условий облучений и рассмотрения модификации поверхности углеродного волокна при заданных условиях предлагается техническая рекомендация в виде способа модификации поверхности высокомодульного углеродного волокна [17].

Существо описываемых процессов модифицирования поверхности высокомодульного углеродного волокнистого материала происходит на поверхности моноволокон (филаментов). При этом высокомодульный углеродный волокнистый материал может быть представлен в виде тканей, полотен, лент, жгутов и нитей.

В способе модифицирования поверхности высокомодульного углеродного волокнистого материала, заключающемся в изменении её топографии и увеличении удельной поверхности путем облучения ионами инертных газов при непрерывном транспортировании в вакууме, облучение монослоя высокомодульного углеродного волокнистого материала осуществляют широкоапертурным полиэнергетическим пучком легких ионов гелия со средней энергией ионов не более 3 кэВ от ионного источника класса ускорителей с анодным слоем (УАС) с сечением пучка не менее 100 см²,

плотностью тока не менее 2 мА/см^2 . Монослой высокомодульного углеродного волокнистого материала, который может быть представлен в виде некрученых нитей и жгутов, получают путем раскладки в ширину на плоскости до получения, к примеру, однослойной однонаправленной ленты толщиной, равной диаметру облучаемых волокон. При этом однонаправленную ленту высокомодульного углеродного волокнистого материала площадью не менее 1500 см^2 , одновременно загружают в вакуумную камеру ускорителя ионов и облучают с обеих сторон при непрерывном транспортировании ленты в вакууме без выключения ионного источника.

Физическая сущность предлагаемого технического решения заключается в облучении углеродных волокон в непрерывном режиме широкоапертурным полиэнергетическим пучком ионов гелия со средней энергией не более 3 кэВ от ионного источника класса ускорителя с анодным слоем (УАС) с сечением пучка не менее 100 см^2 , плотностью тока 2-3 мА/см^2 при повышенной (не менее 150°C) температуре и состоит в том, что поверхность углеродного высокомодульного волокна в результате отличительных действий по выше описанной операции приобретает гребневидные образования в виде гофров, описанных в [9].

Модификация высокомодульного углеродного волокнистого материала с анизотропной структурой приповерхностного слоя углерода возникает в результате его взаимодействия с интенсивным потоком легких ионов с энергиями не более 3 кэВ. В условиях облучения анизотропное по структуре волокно испытывает анизотропные размерные изменения своей высокоанизатропной оболочки, кристаллические участки которой изменяются по размеру в направлении оси волокна и вынуждены размещаться на том же самом месте по длине расстояния между неизменившимися внутренними участками волокна, располагающихся на глубине, большей, чем глубина радиационного воздействия ионов. Необходимость размещения по границе раздела с участками исходной

структуры, изменившаяся по длине облученная оболочка, приводит к пластической деформации в виде упорядоченного гофрирования.

Необходимость получения высокомодульного углеродного волокнистого материала с модифицированной поверхностью предопределяется потребностью волокнистого наполнителя, характеризующегося хорошим адгезионным взаимодействием с матричными материалами, позволяющего значительно повысить степень реализации физико-механических свойств волокнистого наполнителя в композите с полимерной матрицей по сравнению с реализацией прочности не модифицированных волокон. В случае углерод-керамических композиционных материалов применение высокомодульных углеродных волокнистых наполнителей с модифицированной поверхностью позволяет осуществить армирование высокожесткой керамической матрицы без возникновения недопустимо высоких внутренних напряжений в композите при термоциклах из-за различающихся значений коэффициентов линейного термического расширения. Композит, армированный высокомодульным углеродным волокнистым материалом с модифицированной поверхностью, сохраняет монолитность без расслоений и трещин как при охлаждении после завершения высокотемпературных технологических операций его изготовления, так и при термоциклировании в ходе реальной эксплуатации, обладая при этом высокими прочностными характеристиками.

Рекомендуемые технологические параметры процесса облучения получены в ходе экспериментальных исследований, результаты которых показывают, что явление гофрирования поверхности волокон при облучении пучком ионов ускорителя с анодным слоем требует повышенной температуры облучаемой мишени. Как установлено, температура облучаемого волокна должна превышать 150°C .

Сам эффект гофрирования и величина морфологических изменений волокна, как показывают результаты экспериментов, зависят не только от флюенса облучения, но и от типа и энергии бомбардирующих частиц.

Явление гофрирования поверхности волокна возникает, когда уровень первичных радиационных нарушений в оболочке волокна достигает не менее 50 смещений на атом (СНА). Предельный уровень СНА определяется пробегом ионов [6] и составляет для 50 СНА величину 10 нм. Для тяжелых ионов азота, неона и аргона такой пробег требует их ускорения до энергий, превышающих 10 кэВ. Для легких ионов гелия пробег 10 нм достигается уже при энергии 1 кэВ. Это позволяет использовать для гофрирования ионные источники класса ускорителей с анодным слоем (УАС) с широкоапертурным полиэнергетическим пучком ионов со средней энергией ионов порядка единиц кэВ с сечением пучка не менее 100 см^2 , плотностью тока не менее 2 мА/см^2 .

Для обеспечения производительности и обработки большой площади материала предлагается применение широкоапертурных ионных источников, позволяющих получать интенсивные ионные пучки в непрерывном режиме. Полиэнергетические широкоапертурные ионные пучки со средней энергией ионов порядка единиц кэВ обеспечивают рекомендуемые ионные источники класса ускорителей с анодным слоем (УАС). Сечение генерируемых такими источниками пучков составляет не менее 100 см^2 при плотности тока $2 - 3 \text{ мА/см}^2$. Реализация данных параметров облучения легкими ионами гелия от источника ионов типа УАС, например «Радикал», обеспечивает необходимый уровень первичных радиационных нарушений исходной структуры для гофрирования поверхности углеродного волокна при напряжении разряда $3.5 - 4.5 \text{ кВ}$, токе разряда 200 мА , времени облучения 2 часа. Структура гофрированной поверхности высокомодульного углеродного волокна в виде гребневидных гофров представлена на рисунке 4.2.

Еще одним отличительным признаком настоящего технического предложения, определяющим порядок проведения процесса облучения однонаправленной ленты высокомодульных углеродных волокон, является то, что однонаправленную ленту высокомодульного углеродного волокна, подлежащую облучению, одновременно загружают в вакуумную камеру

ускорителя ионов с общей площадью не менее 1500 см^2 при непрерывном транспортировании ленты в вакууме без выключения ионного источника. Предлагаемый режим технологически обеспечивает стабильность облучения ленты и необходимую производительность процесса.

Следующие отличительные действия при реализации предложенного технического решения заключаются в том, что перед облучением не подвергнутые кручению углеродные жгуты и нити утончают раскладкой в ширину на плоскости до получения однослойной ленты толщиной, равной диаметру облучаемых волокон, при этом облучение ленты волокон проводят с обеих сторон. Необходимость проведения указанных отличительных действий объясняется малым пробегом ускоренных ионов по сравнению с толщиной облучаемого углеродного волокна и, соответственно, затенением нижележащих слоев углеродных волокон. В результате проведения прямого эксперимента по облучению однонаправленной ленты высокомодульного углеродного материала в виде некрученных нитей, не подвергнутых раскладке для уменьшения толщины ленты, облученным оказался только верхний слой волокон в ленте, составляющий 5–7 % от общего количества волокна в ленте. РЭМ изображение на рисунке 4.3. демонстрирует эффект затенения ионно-лучевого модифицирования в виде гофрирования поверхности волокна из-за многослойной укладки волокна в углеродной ленте. Облучение однонаправленной ленты шириной 50 мм из высокомодульного углеродного волокнистого материала «Кулон» на основе ПАН-волокна проводили широкоапертурным полиэнергетическим пучком ионов гелия от ионного источника класса ускорителя с анодным слоем (УАС) при повышенной (более 150°C) температуре волокна. Напряжение разряда 3.5 – 4.5 кВ, ток разряда 0.2 А при давлении с напуском гелия $2 \cdot 10^{-3}$ торр, длительность облучения 2 часа. Диаметр ионного пучка составлял 10 см.

В предлагаемом двухстороннем облучении однонаправленной ленты некрученных углеродных нитей (жгутов), полученной раскладкой в ширину на плоскости до получения толщины в монослой, равному диаметру

облучаемых волокон, можно получить практически все волокна с модифицированной поверхностью в виде гребневидных гофров.

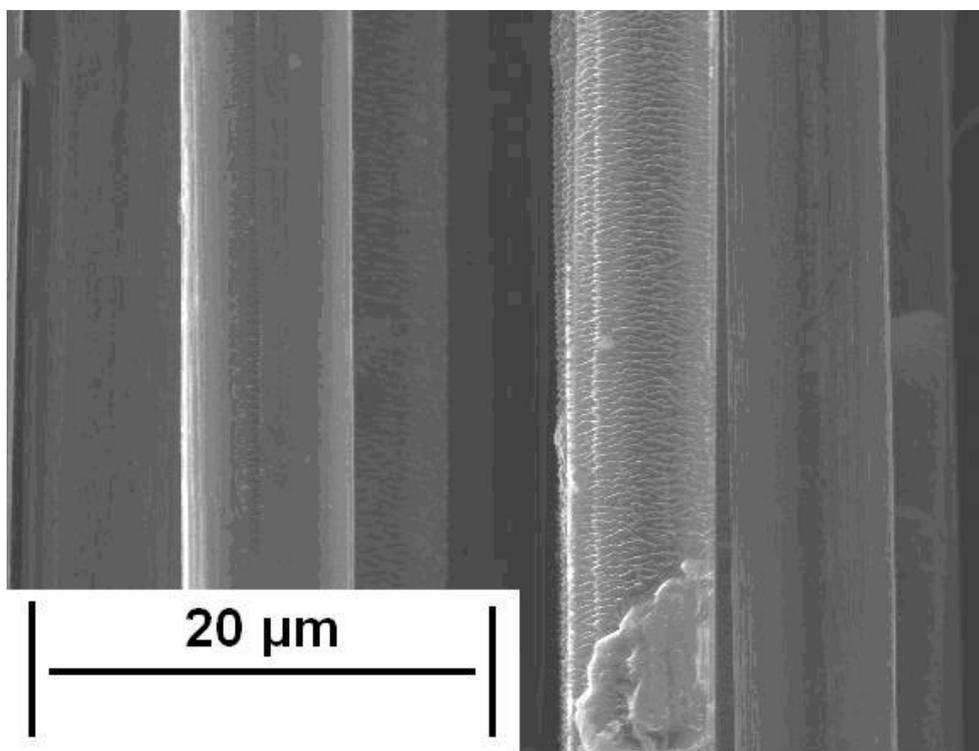


Рисунок 4.3 – РЭМ-изображение демонстрирует эффект затенения ионно-лучевого модифицирования в виде гофрирования поверхности волокна из-за многослойной укладки волокна в углеродной ленте.

4.3.2. Выбор и модернизация ионно-плазменного и вакуумного оборудования

Обработка материалов с использованием источников ионов типа УАС относится к ионно-лучевому травлению (ИЛТ). ИЛТ – процесс, при котором удаление поверхности слоёв осуществляется в результате физического распыления энергетическими ионами инертных газов или ионов, которые химически не реагируют с материалом [79]. При ИЛТ поверхность обрабатываемого материала не контактирует с плазмой, которая в свою очередь является только источником ионов, осуществляющих травление.

Одним из важных параметров ИЛТ является скорость травления. Скорость ИЛТ зависит от коэффициента распыления материала подвергаемого обработке, мощности ионного источника, плотности ионного тока, угла падения ионов на обрабатываемую поверхность, расстояния между ионным источником и обрабатываемой поверхностью, вида и энергии ионов.

Если зависимость ИЛТ от мощности ионного источника, плотности ионного тока и энергии иона имеет практически линейную зависимость, то зависимость от угла падения ионов несколько сложнее [79]. Характерное для ИЛТ направление движения ионов падающих на обрабатываемый материал перпендикулярно его поверхности, обеспечивает высокую анизотропию.

Процессы ИЛТ обычно реализуются в системах с автономными ионными источниками (АИИ), на базе следующих ускорителей:

- Ускорители с анодным слоем (УАС)
- Ускоритель с замкнутым дрейфом электроном и протяженной зонной ускорения (УЗДП)
- Многопучковые ионные источники (МИИ)

Как и говорилось ранее, в настоящей работе рассматриваются ИИ типа УАС. Поскольку интерес представляют источники ионов находящиеся в серийном производстве, то подобные стоит искать и рассматривать у производителей данного оборудования, к примеру, у ООО «Лаборатория вакуумных технологий» [80].

Источники ионов с холодным катодом, выпускаемые ООО "Лаборатория вакуумных технологий", относятся к классу ускорителей с анодным слоем (УАС). Ионные источники отличаются простотой и удобством в эксплуатации и высокой надежностью. Некоторые образцы ионных источников нашей конструкции отработали более 10 лет в условиях интенсивной эксплуатации. Несмотря на то, что для компенсации положительного заряда вторичной плазмы, образующейся на пути следования ионного луча, выходящего из ионного источника такого типа, принято использовать накальные катоды, однако за счет высокой

коллимированности луча расстояние между источником ионов и обрабатываемым изделием может быть значительным, и процессы перезарядки быстрых ионов часто позволяют использовать ионные источники без катодов - компенсаторов, что упрощает их эксплуатацию [80].

Источники ионов типа ускорителей с анодным слоем могут работать в высоковольтном режиме, сильноточный режим возможен, но не рекомендуется в силу значительной эрозии электродов ионно-оптической системы.

Ионные источники выпускаются в двух конфигурациях — круглые, с трубчатым пучком, и протяженные, у которых есть значительный линейный участок (рисунок. 4.4). Погонная плотность ионного тока до 18 мА/см длины щели, или 36 мА/см длины рабочей зоны линейного источника. Диапазон рабочих напряжений - 2..4 кВ [80].

Параметры ионных источников зависят от конструкции, которая определяется задачами, стоящими перед пользователем этих устройств. Применение источников ионов для напыления различных материалов обусловлено прежде всего простотой технологической схемы и самого процесса. Если есть источник с хорошей направленностью ионного луча, то расположив на пути этого луча мишень из любого материала, получаем поток атомов материала мишени, по большей части перпендикулярный поверхности мишени.

Другой особенностью распыления ионным лучом является сильная зависимость скорости распыления мишени (и, соответственно, скорости напыления материала мишени на подложку) от угла падения этого луча на мишень. Скорость распыления при угле падения примерно в 60° к нормали может в несколько раз (в три и более раз, в зависимости от материала мишени) превышать скорость распыления той же мишени при нормальном падении ионного луча.



Рисунок 4.4 – Фото конфигураций УАС: Протяжной (слева) и круглый (справа) [80].

Задачи, для решения которых используются ионные источники такого типа, включают в себя ионно-лучевое распыление и ионное ассистирование при напылении.

Ионно-лучевое распыление используется, как правило, для работы с небольшими мишенями, зачастую из дорогостоящих материалов, когда нужно получить универсальный источник атомов различных веществ. Энергия выбитых атомов мишени существенно превышает тепловую (10..20 эВ, в зависимости от состава мишени), что обеспечивает высокую адгезию материала и структурное совершенство напыляемых пленок из-за подвижности напыляемых атомов на поверхности подложки, что позволяет в большинстве случаев обойтись без дополнительного ассистирования. Соответственно, требования к источникам ионов для распыления таковы [80]:

- высокая плотность тока при небольших поперечных габаритах ионного луча, что обеспечивает малые геометрические размеры мишени;
- независимое управление током источника и энергией ионов;

- высокое напряжение (соответственно, высокая энергия ионов, что обеспечивает при наклонном падении луча хорошие скорости распыления материала мишени);
- высокая направленность ионного луча, что дает возможность ИИ работать на значительном удалении от мишени, избегая запыления источника распыляемым материалом и таким образом увеличивая интервал между периодическими чистками источника;

Типичным представителем таких источников ионов является ИИ-52, выпускаемый ООО "ЛВТ" [80]. ИИ-52 представляет собой малогабаритный, но мощный источник ионов, генерирующий трубчатый пучок. Источник предназначен, главным образом, для задач напыления тонких слоёв различных материалов. Высокая плотность ионного тока в пучке и малость его поперечных размеров позволяет использовать мишени небольшого размера, что может быть решающим фактором при выборе технологии.

Для ионно-лучевого ассистирования больше пригодны ионные источники линейного типа (рисунок 4.5), предназначенные для равномерной обработки изделий на барабанах или при линейных перемещениях подложки или самого источника ионов.

Эти источники, как правило, предназначены для ионной очистки и ионного ассистирования при напылении. Их основной функцией является создание как можно более плотного и равномерного по одной координате ионного потока, при небольших энергиях ионов, не создающих сильных радиационных нарушений в поверхностных слоях обрабатываемых подложек. Поэтому разрядные напряжения для этого типа источников выбираются более низкие, хотя в диапазоне от 1 до 4 кВ ИИ такого типа вполне работоспособны.

Эти источники могут выпускаться с длиной корпуса от 145мм до 1200мм при сохранении основных параметров. Примером такого источника может служить ИИ 145 (длина корпуса 145 мм). Рабочее напряжение от 1 до 4 кВ, ток разряда до 300 мА (25 мА/см считая по длине рабочей зоны

источника). Эти источники отличаются высокой газовой экономичностью — 10sccm Ar/ 100мА разрядного тока. Для способа [17] уместно использовать УАС линейного типа ИИ145.

Из отечественных вакуумных установок наиболее подходящей по реализации способа [17] является вакуумная установка МАГНА ТМ Р, производимая в ОАО «НИИТМ» (г. Зеленоград). На рисунках 4.6 – 4.7 представлены состав и внутрикамерная оснастка установки, в таблице 4.2 даны её характеристики.

Для реализации способа [17] на вакуумной установке МАГНА ТМ Р достаточно заменить магнетроны на источники ионов типа УАС линейного типа ИИ145.



Рисунок 4.5 – Ионные источники линейного типа [80].

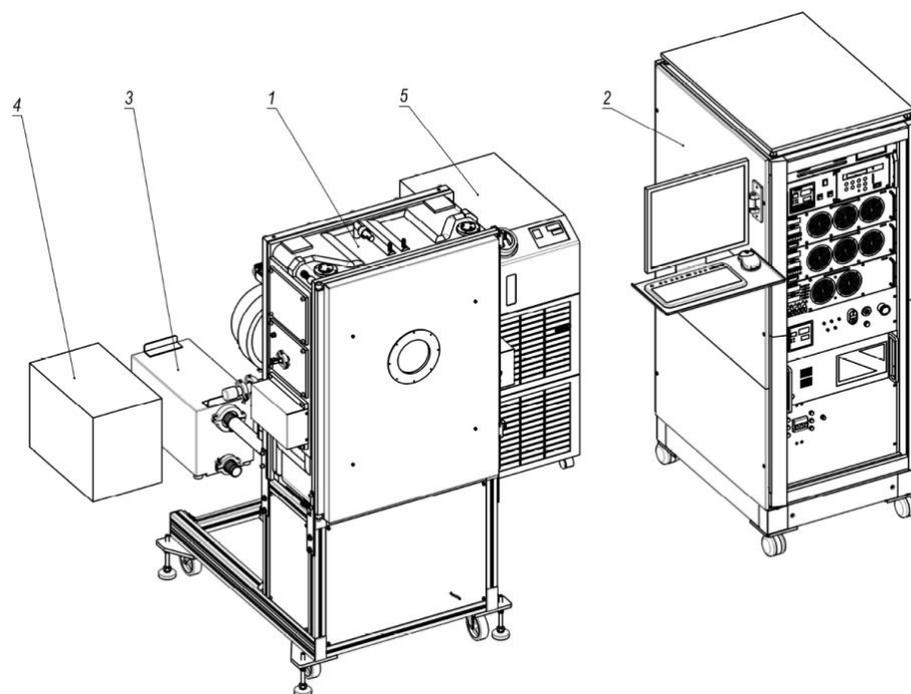


Рисунок 4.6 – Состав вакуумной установки МАГНА ТМ Р. 1 – вакуумная камера, 2 – шкаф управления, 3 – вакуумная система (форвакуумный насос), 4 – трансформатор, 5 – стабилизатор температуры (чиллер) [81].

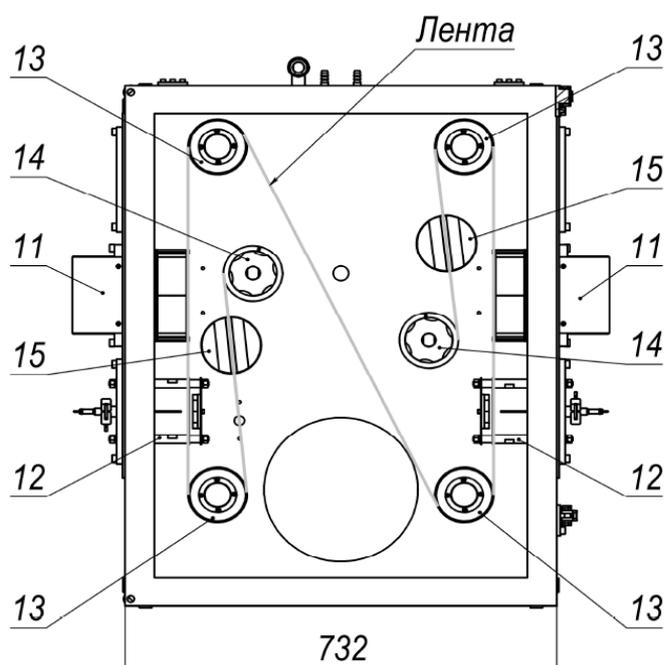


Рисунок 4.7 – Внутрикамерная оснастка вакуумной установки МАГНА ТМ Р. 11- магнетрон, 12- система очистки ленты (источники ионов), 13- ролики направления ленты, 14- бобины с лентой, 15- нагреватель [81].

Таблица 4.2 – Характеристики вакуумной установки МАГНА ТМ Р [81].

| | |
|--|----------|
| Лента металлической фольги (углеродного волокна): | |
| Ширина, мм | 60 – 150 |
| Толщина, мм | 10 – 25 |
| Диаметр рулона, не более, мм | 100 |
| Механизм перемещения ленты для рулона шириной, мм | 100 |
| Максимальная скорость перемещения ленты, не менее, м/мин | 1 |
| Количество магнетронов, шт. | 2 |
| Максимальная мощность источника питания магнетрона постоянного тока, кВт | 3,0 |
| Количество источников ионно-плазменной очистки, шт. | 2 |
| Максимальная мощность питания источника ионно-плазменной очистки, кВт | 1,0 |
| Неравномерность толщины плёнки по ширине ленты (150 мм), % | ± 5 |
| Максимальная температура нагрева металлической фольги, °С | 150 |
| Охлаждение: камеры, магнетронов, источника питания, механизмов перемотки и др. | Водяное |
| Количество газовых магистралей | 4 |

Выводы по главе 4

Экспериментально исследовано ионно-индуцированное гофрирование нити и ленты из углеродного волокна Кулон на основе полиакрилонитрильного волокна при облучении ионами неона и аргона с энергиями в десятки кэВ и ионов гелия с энергией не выше 3 кэВ.

Показано, что ионно-индуцированная гофрированная структура является термически стойкой до температур не менее 2400°С и практически не изменяет механические свойства углеродного волокна.

Определен характер модифицирования углеродного волокна на основе полиакрилонитрильного волокна при облучении ионами плазменного ускорителя с анодным слоем. Показано, что облучение ионами гелия с

энергией не выше 3 кэВ приводит к ионно-индуцированному гофрированию поверхности.

Предложены способ модифицирования поверхности высокомолекулярного углеродного волокнистого материала и рекомендации по его реализации на ионно-плазменном вакуумном оборудовании, выпускаемом российскими производителями.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты работы состоят в следующем.

1. Экспериментально исследованы закономерности ионно-индуцированного гофрирования оболочки углеродного волокна ВМН-4 однонаправленного композита КУП-ВМ при облучении ионами неона и аргона с энергиями в десятки кэВ в интервале температур от комнатной до 600°C. Установлено, что развитая субмикронная гофрированная структура поверхности волокна при пробеге ионов в графите 20-40 нм образуется, начиная с температуры, соответствующей температуре динамического отжига радиационных нарушений в графитовых материалах.
2. Установлены следующие закономерности модифицирования поверхности углеродного волокна на основе полиакрилонитрильного волокна при высокодозном ($>10^{18}$ ион/см²) облучении ионами неона и аргона с энергиями в десятки кэВ:
 - Образование гофрообразных субмикронных структур происходит при повышенных температурах облучения, выше температуры динамического отжига радиационных нарушений, с зависящим от сорта и энергии ионов минимумом величин углов наклона и доли гофров на вершинной части волокна при температуре 400-500°C.
 - Период следования гофров составляет несколько сотен нм, уменьшается на периферийной части волокна с наклонным падением ионов и слабо зависит от температуры облучения.
3. Полученные закономерности находят объяснение в рамках модели, учитывающей конкурирующие процессы ионно-индуцированного гофрирования при пластической деформации модифицированного слоя оболочки углеродного волокна и эрозии поверхности при распылении, приводящей к сглаживанию поверхности. Доминирующим фактором ионно-индуцированного гофрирования является определяемый в числе

смещений на атом уровень первичных радиационных нарушений.

4. Показано, что ионно-индуцированная гофрированная структура является термически стойкой до температур не менее 2800°C и практически не изменяет механические свойства углеродного волокна.
5. Определен характер модифицирования углеродного волокна на основе полиакрилонитрильного волокна при облучении ионами плазменного ускорителя с анодным слоем. Показано, что облучение ионами гелия с энергией не выше 3 кэВ приводит к ионно-индуцированному гофрированию поверхности.
6. Предложены способ модифицирования поверхности высокомолекулярного углеродного волокнистого материала и рекомендации по его реализации на ионно-плазменном вакуумном оборудовании, выпускаемом российскими производителями.
7. Полученные результаты использованы в Научно-исследовательском институте ядерной физики имени Д.В. Скобельцына Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова в части экспериментальных исследований взаимодействия ионов с углерод-углеродными композиционными материалами, изучения их структуры и морфологии, а также при выполнении ПНИЭР в МАИ (Уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI57717X0275) в части разработок методик ионно-плазменного модифицирования и исследования углеродного волокна, что подтверждено актами использования.

Автор признателен коллегам за полезные обсуждения и доброжелательную помощь при работе над материалами диссертационной работы. Прежде всего, хочется выразить благодарность своему научному руководителю д.ф.-м.н. Борисову А.М. за неоценимую помощь и разностороннюю поддержку в течение всей работы, а также д.ф.-м.н. Машковой Е.С. за постоянное внимание, помощь и конструктивную критику.

Особую благодарность хотелось бы выразить коллективу кафедры «Технологии производства приборов и информационных систем управления летательных аппаратов», в особенности Андриановой Н.Н. и Овчинникову М.А.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

- УУКМ – Углерод-углеродные композиционные материалы
- ПАН-волокна – Полиакрилонитрильные волокна
- УВ – Углеродные волокна
- КУП-ВМ – Тип матрицы в углерод-углеродных композиционных материалах
- ВМН-4 – Марка углеродного волокна
- RT – Room temperature
- МАИ (НИУ) – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)»
- НИИЯФ МГУ - Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В. Скобельцына Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова
- ПНИЭР – Прикладные научные исследования и экспериментальные разработки
- ТТО - Температура термообработки
- КЛТР – Коэффициент линейного термического расширения
- ГЦ-волокно – Гидратцеллюлозные волокна
- КМ – Композиционные материалы
- ВКМ – Волокнистые композиционные материалы
- ПКМ – Полимерные композитные материалы
- ПАС – Пространственно армированные структуры
- УККМ – Углерод-керамический композитный материал
- ЛГФ – Лазерная гониофотометрия
- РЭМ – Растровая электронная микроскопия
- ВОПГ – Высокоориентированный пиролитический графит
- СНА – Число смещений на атом
- УАС – Плазменный ускоритель с анодным слоем
- ДАС – Ионно-плазменный двигатель с анодным слоем
- КРС – Спектроскопия комбинационного рассеяния света

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Virgil'ev, Yu. S. Carbon-Carbon Composite Materials / Virgil'ev Yu. S. Kalyagina I. P. // Inorganic Materials. – 2004. – V. 40. – Suppl. 1. – С. 33 – 49
2. Мелешко, А. И. Углерод, углеродные волокна, углеродные композиты / Мелешко А. И., Половников С. П. // М.: «САЙН-ПРЕСС». – 2007 г. – 192 с.
3. Калнин, И. Л. Ягер Х. Поверхность углеродных волокон – способы модификации и влияние её свойств на разрушение углепластиков. В кн.: Углеродные волокна и углекомпозиты. Пер. с англ. / Под ред. Э. Фитцлера. // М.: Мир. – 1988 г. – С.83 – 101
4. Степанищев, Н. А. Прочность волокнистых композиционных материалов с наномодифицированным наполнителем / Степанищев Н. А., Тарасов В. А., Боярская Р. В., Романенков В. А., Кучина Ю. В. // ISSN 0236-3941. Вестник МГТУ им. Н. Э. Баумана. Сер. “Машиностроение”. – 2013 г. – №3. – С. 122 – 132
5. Грибков, В. А. Перспективные радиационно-пучковые технологии обработки материалов / Грибков В. А., Григорьев Ф. И., Калинин Б. А., Якушин В. Л. / под ред. Калинина Б. А. // М.: Круглый год. – 2001 г. – 528 с.
6. Andrianova, N. N. Ion-Induced Modification and Crimping of Carbon Composite Fibers / Andrianova N. N., Borisov A. M., Mashkova E. S., Parilis E. S., Virgiliyev Yu.S. // Horizons in World Physics. – 2013 г. – V. 280. С. 171 – 190
7. Авилкина, В. С. Исследование физического распыления углерод-керамического композита ионной бомбардировкой / Авилкина В. С., Андрианова Н. Н., Борисов А. М., Виргильев Ю. С., Машкова Е. С. Шульга В. И. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2012 г. – № 3. – С. 24 – 25
8. Варшавский, В. Я. Углеродные волокна / Варшавский В. Я. // М.: Варшавский. – 2007 г. – 500 с.
9. Углеродное высокомодульное волокно с модифицированной поверхностью для армирования композитов и способ ее модификации: пат.

2560362 Рос. Федерация: МПК D 04 F 9/12, / Черненко Н. М. Черненко Д. Н., Бейлина Н. Ю. Елизаров П. Г., Борисов А. М., Машкова Е. С. Андрианова Н. Н.; заявитель и патентообладатель АО «НИИГрафит». – № 2014116083/05; заявл. 23.04.14; опубл. 20.08.15, Бюл. № 23. – 12 с.

10. Андрианова, Н. Н. Изменение структуры и морфологии поверхности углеродного волокна при распылении ионами инертных газов / Андрианова Н. Н., Аникин В. А. Борисов А. М., Машкова Е. С., Казаков В. А., Овчинников М. А., Савушкина С. В. // Известия РАН. Серия физическая. – 2018 г. – Т. 82. – С. 140 – 145

11. Аникин, В. А. Морфологические изменения поверхности полиакрилонитрильного углеродного волокна при наноглубинном ионно-лучевом модифицировании / Аникин В. А., Борисов А. М., Макунин А. В., Машкова Е. С., Овчинников М. А. // Приборы. – 2017 г. – №12. – С. 46 – 49

12. Anikin, V. A. Physical and mechanical properties of high-modulus carbon fiber crimped by ion irradiation / Anikin V. A., Andrianova N. N., Borisov A. M., Mashkova E. S., Ovchinnikov M. A., Savushkina S .V., Chernenko D. N., Chernenko N. M. // J. Phys.: Conf. Ser. – 2017. – V. 941. – Art. no 012029. – 4p

13. Аникин, В. А. Ионно-индуцированное гофрирование и эрозия поверхности углеродного волокна на основе ПАН-волокна /Аникин В. А., Борисов А. М., Макунин А. В., Машкова Е. С., Овчинников М. А. // Ядерная физика и инжиниринг. – 2018 г. – Т.9. – № 2. – С. 122 – 129

14. Аникин, В. А. Физические и механические свойства гофрированного ионным облучением высокомодульного углеродного волокна / Аникин В. А., Андрианова Н. Н., Борисов А. М., Машкова Е. С., Овчинников М. А., Савушкина С. В., Черненко Д. Н., Черненко Н. М. // Вакуумная техника и технологии – 2017: труды 24-й Всероссийской научно-технической конференции с международным участием. 6 июня – 8 июня 2017 г. / под ред. д-ра техн. наук Лисенкова А. А.. – СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ». – 2017 г. – С. 132 – 135

15. Аникин, В. А. Ионно-индуцированное гофрирование и эрозия поверхности полиакрилонитрильного углеродного волокна / Аникин В. А., Борисов А. М., Макунин А. В., Машкова Е. С., Овчинников М. А. // XXI конференция «Взаимодействие плазмы с поверхностью», Москва, 24-25 января 2018: Сб. науч. тр. М.: НИЯУ МИФИ. – 2018 г. С. 85 – 86
16. Андрианова, Н. Н. Особенности эрозии поверхности углеродного волокна потоком ионов гелия пламенного ускорителя с анодным слоем / Андрианова Н. Н., Аникин В. А., Борисов А. М., Машкова Е. С., Овчинников М. А. // Материалы XXII конференции «Взаимодействие плазмы с поверхностью», Москва. – 23-24 января 2019 г. М.: НИЯУ МИФИ, 2019. – С. 15 – 16
17. Способ модифицирования поверхности высокомодульного углеродного волокнистого материала: пат. 2689584 Рос. Федерация: МПК D 01 F 9/12, D 01 F 11/16 / Борисов А. М., Андрианова Н. Н., Аникин В. А., Машкова Е. С., Овчинников М. А., Черненко Д. Н., Черненко Н. М., Шульгина Ю. М.; заявитель и патентообладатель: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)". – № 2018135270/05; заявл. 08.10.18; опубл. 28.05.19, Бюл. № 16. – 9 с.
18. Конкин, А. А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы / Конкин А. А. // М.: Химия. – 1974 г. – 376 с.
19. Вышванюк, В. И. Тепловое расширение волокон в интервале температур 20 – 470 К / Вышванюк В. Н., Алымов В. Т., Вишневецкий З. Н. // Механика композиционных материалов. – 1982 г. – № 6. – С. 1102 – 1104
20. Келли, А. Высокопрочные материалы. / Келли А. Перев. с англ. д.т.н. Милейко С.Т. // М.: Мир. – 1976 г. – 261 с.
21. Конкин, А. А. Жаростойкие (углеродные) волокна. В кн.: Термо-, жаростойкие и негорючие волокна / под ред. Конкин А. А. // М.: Химия. – 1978 г. – С. 217 – 340

22. Варшавский В.Я. Полиакрилонитрильные волокна и углеродные волокна на их основе как нонструктурированные материалы / Варшавский В.Я., Маянов Е.П., Свиридов А.А., Габерлин А.В. // Композиты и материалы. – 2009 г. – № 4. – С. 19–27
23. Зазулина, З. А. Основы технологии химических волокон / Зазулина З. А., Дружинина Т. В., Конкин А. А. // М.: Химия. – 1985 г. – 256 с.
24. Вольф, Л. А. Волокна с особыми свойствами / Вольф Л. А., Емец Л. В., Костров Ю. А. / Под ред. Л. А. Вольфа. // М.: Химия. – 1980 г. – 240 с.
25. Бабаевский, П. Г. Пластики конструкционного назначения / Бабаевский П. Г., Виноградов В. М., Головкин Г. С., Гуняев Г. М., Кобец Л. П., Машинская Г. П., Тюкаев В. Н. / Под ред. Тростянской Е. Б. // М.: Химия. – 1974 г. – 304 с.
26. Лахтин, Ю. М. Материаловедение: учеб. для вузов. / Лахтин Ю. М., Леонтьева В. П. – изд. 5-е. стереотип. // М.: Издательский дом Альянс. – 2009. – 527 с.
27. Арзамасов, Б. Н. Материаловедение: Учебник для вузов / Арзамасов Б. Н., Макарова В. И., Мухин Г. Г., Рыжов Н. М., Силаева В.И. / Под общ. ред. Арзамасова Б. Н., Мухина Г. Г. – 8-е изд., переработ. и доп. // М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана. – 2008 г. – 648 с.
28. Машков, Ю. К. Ионно-лучевая модификация алюминиевых сплавов / Машков Ю. К., Байбарацкая М. Ю., Пальянов А. А. // Омский научный вестник. – Март 2000 г. – С. 83 – 85
29. Скаков, М. К. Ионно-лучевая модификация поверхности сплава 36НХТЮ / Скаков М. К., Ситников А. А., Туякбаев Б. Т., Ахметжанов Б. К. Ползуновский вестник. – 2010 г. – № 4/2. – С. 147 – 151
30. Пронин, В. А. Ионно-лучевой метод модификации поверхности трековых мембран / Пронин В. А., Горнов В. Н., Липин А. В., Лобода П. А., Мчедлишвили Б. В., Нечаев А. Н., Сергеев А. В. // Журнал технической физики. – 2001 г. – том 71. – вып. 11. – С. 96 – 100

31. Борисов, А. М. Модификация структуры и эмиссионные свойства углеродных материалов при высокодозном ионном облучении / Борисов А. М., Виргильев Ю. С., Машкова Е. С. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2008 г. – № 1. – С. 58 – 74
32. Андрианова, Н. Н. Закономерности ионно-электронной эмиссии одномерного углерод-углеродного композиционного материала / Андрианова Н. Н., Борисов А. М., Виргильев Ю. С., Машкова Е. С., Немов А. С., Питиримова Е. А., Тимофеев М. А. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2008г. – № 5. – С. 59 – 63
33. Авилкина, В. С. Высокодозовое распыление и ионно-электронная эмиссия однонаправленного углерод-углеродного композита при облучении ионами аргона / Авилкина В. С., Андрианова Н. Н., Борисов А. М., Виргильев Ю. С., Машкова Е. С. Питиримова Е. А., Тимофеев М. А. // Физика и химия обработки материалов. – 2009 г. – № 5. – С. 21 – 25
34. Авилкина, В. С. Исследование ионно-индуцированного гофрирования волокон углерод-углеродных композитов / Авилкина В. С., Андрианова Н. Н., Борисов А. М., Виргильев Ю. С., Машкова Е. С. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2012 г. – № 5. – С. 3 – 7
35. Андрианова, Н. Н. Исследование структуры углерод-керамического композита методами электронной микроскопии и спектрометрии ядерного обратного рассеяния / Андрианова Н. Н., Бейлина Н. Ю., Борисов А. М., Востриков В. Г., Машкова Е. С. Петров Д. В., Ткаченко Н. В., Черненко Д. Н., Черненко Н. М. // Физика и химия обработки материалов. – 2014 г. – № 1. – С. 62 – 66
36. Андрианова, Н. Н. Исследование радиационной стойкости углеродного волокна на основе вискозы в углерод-углеродных и углерод-керамических композитах / Андрианова Н. Н., Бейлина Н. Ю., Борисов А. М.,

- Машкова Е. С. Черненко Д. Н., Черненко Н. М. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2014 г. – № 3. – С. 15 – 19
37. Андрианова, Н. Н. Ионно-лучевое модифицирование поверхности полиакрилонитрильных и гидратцеллюлозных углеродных волокон / Андрианова Н. Н., Бейлина Н. Ю., Борисов А. М., Машкова Е. С. Черненко Д. Н., Черненко Н. М. // Вакуумная техника и технология. – 2014 г. – Т. 23. – № 1. – С. 85 – 86
38. Андрианова, Н. Н. Ионно-лучевая эрозия углеродных волокон композитов / Андрианова Н. Н., Борисов А. М., Виргильев Ю. С., Машкова Е. С. Петров Д. В. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2014 г. – № 6. – С. 6 – 11
39. Лигачева, Е. А. Влияние ионного облучения на структуру и топографию углеродного волокна / Лигачева Е. А., Галяева Л. В., Гаврилов Н. В. // Физика и химия обработки материалов. – 2006 г. – № 1. – С. 46 – 49
40. Ivanov, M. V. Irradiation effects in carbon fibers after N^+ -ion irradiation / Ivanov M. V., Gavrilov N. V., Belyh T. A., Ligacheva E. A., Galijeva L. V., Ligachev A. E., Sohoreva V. V. // Surface and Coating Technology. – 2007. – V.201. – С. 8326 – 8328
41. Borisov, A. M. Sputtering and ion-induced electron emission of graphite under high-dose nitrogen bombardment / Borisov A. M., Eckstein W., Mashkova E. S. // J. Nucl. Mater. – 2002. – V. 304/1. – С. 15 – 20
42. Борисов, А. М. Особенности ионно-электронной эмиссии графита / Борисов А. М., Машкова Е. С., Немов А. С., Питиримова Е. А. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2005 г. – № 3. – С. 72 – 78
43. Borisov, A. M. Ion-induced electron emission from carbon-based materials / Borisov A. M., Mashkova E. S. Mashkova E. S. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. – 2007. – V. 258. – С. 109 – 115

44. Борисов, А. М. Влияние индуцированных ионным облучением структурных изменений в стеклоуглеродах на температурные зависимости ионно-электронной эмиссии / Борисов А. М., Виргильев Ю. С., Машкова Е. С., Немов А. С., Сорокин А. И. // Физика и химия обработки материалов. – 2005 г. № – 1. – С. 27 – 30
45. Андрианова, Н. Н. Исследование эмиссионных процессов и структуры поверхностного слоя материалов при высоких флюенсах облучения пучками атомарных и молекулярных ионов: дис. ... канд. физ.-мат.: 01.04.08 / Андрианова Наталья Николаевна. - М., 2008г. - 175 с.
46. Avilkina, V. S. Energy and temperature dependences of ion-induced electron emission from polycrystalline graphite / Avilkina V. S., Andrianova N. N., Borisov A. M., Mashkova E. S., Parilis E. S. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. – 2011. – V. 269. – С. 995 – 998
47. Andrianova, N. N. The study of graphite disordering using the temperature dependence of ion induced electron emission / Andrianova N. N., Avilkina V. S., Borisov A. V., Mashkova E. S., Parilis E. S. // Vacuum. – 2012. – V. 86. – С. 1630 – 1633
48. Андрианова, Н. Н. Исследование радиационного разупорядочения графита при высоких флюенсах ионного облучения / Андрианова Н. Н., Борисов А. М., Виргильев Ю. С., Машкова Е. С. // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Техническая физика и автоматизация. – 2013 г. – Вып. 67. – Ч. 1. – С. 120 – 125
49. Авилкина, В. С. Исследование ионно-индуцированного гофрирования волокон углерод-углеродных композитов / Авилкина В. С., Андрианова Н. Н., Борисов А. М., Виргильев Ю. С., Машкова Е. С. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2012 г. – № 8. – С. 3 – 7
50. Andrianova, N. N. Temperature effects in high fluence ion modification of HOPG / Andrianova N. N., Avilkina V. S., Borisov A. M., Mashkova E. S. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. – 2012. – V. 273. – С. 58 – 60

51. Chan, W. L. Making waves: Kinetic processes controlling surface evolution during low energy ion sputtering / Chan W. L., Chason E. // *J. Appl. Phys.* 2007. – V. 101. – Art. no 121301. – 46p.
52. Habenicht, S. Ion beam erosion of graphite surfaces studied by STM: Ripples, self-affine roughening and near-surface damage accumulation / Habenicht S., Lieb K. P., Bolse W. Geyer U. Roccaforte F. Ronning C. // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.* – 2000. – V. 161—163. – С. 958 – 962
53. Андрианова, Н. Н. Распыление высокоориентированного пирографита ионами аргона энергии 30 кэВ / Андрианова Н. Н., Борисов А. М., Машкова Е. С. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.* – 2009 г. – № 4. – С. 77 – 81
54. Bradley, M. R. Theory of ripple topography induced by ion bombardment / Bradley M. R., Harper J. M. E. // *J. Vac. Sci. Technol. A.* – Jul/Aug 1988. – V. 6. – № 4. – С. 2390 – 2395
55. Андрианова, Н. Н. Изменение структуры и морфологии поверхности углеродного волокна при распылении ионами инертных газов / Андрианова Н. Н., Аникин В. А., Борисов А. М., Казаков В. А., Машкова Е. С. Овчинников М. А., Савушкина С. В. // *Известия РАН. Серия физическая.* – 2018 г. – Т. 82. – № 2. – С. 140 – 145
56. Burchell, T. D. The effects of radiation damage on the properties of GraphNOL N3M / Burchell T. D., Eatherly W. P. // *J. of Nucl. Mat.* – 1991. – V. 179 – 181. – С. 205 – 208
57. Blackstone, R. Radiation creep of graphite. An Introduction. / Blackstone R. // *Journal of Nuclear Materials.* – 1977. – V.65. – С. 72 – 78
58. Фиалков, А. С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе / Фиалков А. С. // М.: Аспект Пресс. – 1997. – 718 с.
59. Картер, Дж. Теория эрозии и роста поверхности. В кн.: *Фундаментальные и прикладные аспекты распыления твердых тел: Сб. статей 1986 – 1987гг.: Пер. с англ.* / Сост. Машкова Е. С. // М.: Мир. – 1989 г. – С. 126 – 160

60. Гончаров, А. А. Плазменный ускоритель с анодным слоем для обработки поверхности материалов / Гончаров А. А., Добровольский А. Н., Павлов С. Н., Проценко И. М., Костин Е. Г. Плазменный ускоритель с анодным слоем для обработки поверхности материалов // Вопросы атомной науки и техники. – 2003 г. – № 4. – С. 288 – 291
61. Духопельников, Д. В. Экспериментальное исследование технологического ускорителя с анодным слоем “радикал” без катода-компенсатора / Духопельников Д. В., Юрченко А. А. // Вестник МГТУ им. Н. Э. Баумана. Сер. “Машиностроение”. – 2004 г. – № 3. – С. 74 – 83
62. Tverdokhlebov, S. O. Study of double-stage anode layer thruster using inert gases / Tverdokhlebov S. O. // 23rd International electric propulsion conference. – 1993. – С. 2140 – 2145
63. Andrianova, N. N. Ion-induced Modification of Glassy Carbon Structure and Morphology / Andrianova N. N., Borisov A. M., Mashkova E. S., Virgiliev Yu. S. // Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res. B. – 2013. – V. 315. – С. 240 – 243
64. Лахтин, Ю. М. Материаловедение: Учебник для высших технических заведений / Лахтин Ю. М., Леонтьева В. П. – 3-е изд., перераб. и доп. // М.: Машиностроение. – 1990. – 528 с.
65. Борисов, А. М. Физические основы ионно-лучевых технологий. I. Ионно-электронная эмиссия: учебное пособие / Борисов А. М., Машкова Е. С. / А. М Борисов, Е. С. Машкова. // М.: Университетская книга. – 2011. – 142 с.
66. Виргильев, Ю. С. Ионно-индуцированные структурные изменения в высокоориентированном пирографите / Виргильев Ю. С., Борисов А. М., Машкова Е. С., Немов А. С., Питиримова Е. А., Хохлов А. Ф. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2004 г. – № 4. – С. 13 – 17
67. Borisov, A. M. Angular and temperature dependencies of ion induced electron emission of polycrystalline graphite / Borisov A. M., Mashkova E. S., Nemov A. S. // Vacuum. – 2004. – V. 73/1. – С. 65 – 72

68. Борисов, А. М. Температурные эффекты при распылении стеклоуглерода молекулярными ионами азота / Борисов А. М., Виргильев Ю. С., Затекин В. В., Куликаускас В. С., Машкова Е. С., Немов А. С. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2004 г. – № 4. – С. 6 – 12
69. Галперин, В. А. Процессы плазменного травления в микро- и нанотехнологиях: учебное пособие / Галперин В. А., Данилкин Е. В. Мочалов А. И. / под ред. Тимошенко С. П. — 3-е изд. // М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. – 2013 г. – 283 с.
70. Долматов, В. Ю. ЭПР и КРС композиционных углеродосодержащих материалов, полученных спеканием наноалмазного порошка, синтезированного ударно-волновым методом / Долматов В. Ю., Панова А. Н., Лапчук Н. М., Лапчук Т. М. Олешкевич, А. Н. Королик, О. В. Мазаник, А. В. Макарчикова К. Г. / Материалы и структуры современной электроники: сб. науч. тр. VI Междунар. науч. конф., Минск, 8-9 окт. 2014 г. / редкол.: Оджаев В.Б. (отв.ред.). // Изд. центр БГУ. – 2014 г. С. 175 – 178
71. Черненко, Д. Н. Разработка и исследование технологического процесса получения углеродных тканей из гидратцеллюлозных волокон. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Москва: АО «НИИГрафит», 2015. 240 с.
72. <http://mgsu.ru/customer/Oborudovaniye/Bolee-1-mln-rubley/Mashina-ispayatatel'naya-Zwick-Z010-serii-Proline>. Дата обращения: 15.06.2019
73. Niwase K. Review Article. Raman Spectroscopy for Quantitative Analysis of Point Defects and Defect Clusters in Irradiated Graphite/ Niwase K. // International Journal of Spectroscopy. – 2012. –V. 2012. –Art. no 197609. –14 p.
74. Виргильев, Ю. С. Воздействие радиации на структуру и свойства пиролитического графита / Виргильев Ю. С., Чугунова Т. К., Макаренко В. Г., Муравьева Е. В. // Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы. – 1984 г. – Т. 20. – №8. – С.1378 – 1382

75. Behrisch R. Introduction and Overview / Sputtering by Particle Bombardment II / Edited by Behrisch R. // Springer-Verlag. –1983. – С. 1 – 10
76. Carter, G. The physics and applications of ion beam erosion / Carter G. // J. Phys. D. – 2001. – V. 34. – С. 1 – 22
77. Жукова, Ю. Н. Угловые зависимости коэффициента распыления рельефной поверхности поликристаллов / Жукова Ю. Н., Машкова Е. С., Молчанов В. А., Сотников В. М., Экштайн В. // Изв. АН. Сер. физ. – 1994. – т. 58. – С. 92 – 101.
78. Андрианова, Н. Н. Влияние ионно-индуцированной топографии поверхности на ионно-электронную эмиссию и распыление поликристаллической меди / Андрианова Н. Н., Борисов А. М., Машкова Е. С., Немов А. С. // Прикладная физика. – 2006 г. – №4. – С. 89 – 93
79. Данилин, Б. С. Применение низкотемпературной плазмы для травления и очистки материалов / Данилин Б. С., Киреев В. Ю.. // М: Энергоатомиздат. – 1987. – 263 с.
80. <http://e-beam.ru>. Дата обращения: 28.07.2019
81. <http://niitm.ru/магна-тм-р>. Дата обращения: 28.07.2019

ПРИЛОЖЕНИЕ А

УТВЕРЖДАЮ

Директор Научно-исследовательского
института ядерной физики имени

Д.В.Скобеляца

Московского государственного университета

имени М.В.Ломоносова, профессор

М.И. Панасюк

" 14 " мая 2019 г.

Акт об использовании результатов диссертационной работы

Аникина Василия Алексеевича

Настоящий акт составлен в том, что результаты диссертационной работы Аникина В.А. в части экспериментальных исследований взаимодействия ионов с углерод-углеродными композиционными материалами, изучения их структуры и морфологии использованы при выполнении госбюджетной темы 8.4 МГУ «Физические свойства наноструктур и ядерно-физические методы их исследования» для разработки моделей и методов ионно-индуцированного модифицирования поверхности углеродных волокон, углеродных тканей и углеродных композиционных материалов.

Заведующий ОФАЯ НИИЯФ МГУ,
д.ф.-м.н., профессор

Н.Г. Чеченин

в.н.с. НИИЯФ МГУ,
д.ф.-м.н., профессор

Е.С. Машкова

ПРИЛОЖЕНИЕ Б



УТВЕРЖДАЮ
Проректор МАИ по научной работе
профессор, д.т.н.,


Равикович Ю. А.

"13" марта 2019 г.

Акт

об использовании результатов диссертационной работы
Аникина Василия Алексеевича

Настоящий акт составлен в том, что результаты диссертационной работы Аникина В.А. в части разработок методик ионно-плазменного модифицирования и исследования углеродного волокна использованы при выполнении ПНИЭР «Исследование и разработка конструктивно-технологических решений, обеспечивающих создание систем накопления электрической энергии с удельной энергоемкостью 220-500 Вт·час/кг и выше для трубопроводного транспорта» (Уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI57717X0275).

Разработанный и запатентованный способ модифицирования поверхности углеродного волокнистого материала, заключающийся в изменении топографии и увеличении удельной поверхности путем облучения ионами инертных газов при непрерывном транспортировании в вакууме, применен для углеродной ткани на основы вискозы Бусофит Т-040 – базового электродного материала суперконденсаторов и химических источников тока.

Показавший высокую эффективность метод комбинационного рассеяния света применен для исследования микроструктуры углеродной ткани на основы вискозы Бусофит Т-040 до и после ионно-лучевой обработки.

Научный руководитель
ПНИЭР, д.т.н.



В.В. Слепцов