

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

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва, 2019

Работа выполнена на кафедре «Технологии производства приборов и информационных систем управления летательных аппаратов» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)»

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

**Официальные оппоненты:** – **Белкин Павел Николаевич**, доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО Костромской государственной университет (КГУ), профессор

– **Федоров Сергей Вальдемарович**, кандидат технических наук, ФГБОУ ВО «Московский государственный технологический университет «СТАНКИН», доцент

**Ведущая организация:** ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский университет «МЭИ»

Защита диссертации состоится 26 декабря 2019 года в 13<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 212.125.15 в ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» по адресу: 121552, г. Москва, ул. Оршанская, д. 3. Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просим направлять по адресу: Москва, 125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4, А-80, ГСП-3, МАИ, ученому секретарю диссертационного совета Скворцовой Светлане Владимировне, и по электронной почте skvorcovasv@mai.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Университета и на сайте: [https://mai.ru/upload/iblock/a87/Kirpich\\_-Anikin.pdf](https://mai.ru/upload/iblock/a87/Kirpich_-Anikin.pdf)

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2019 года.

Ученый секретарь  
диссертационного Совета

Скворцова С.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

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. В связи с этим разрабатываются способы улучшения физико-механических характеристик УУКМ, которые позволят увеличить их стойкость к статическим и динамическим нагрузкам, срок эксплуатации в рабочей и агрессивной средах. На физико-механические свойства углеродных композитов оказывают влияние как свойства компонентов в него входящих, так и уровень адгезионного взаимодействия между компонентами. Модифицирование поверхности углеродного волокна является основным методом повышения адгезионного взаимодействия. Наряду с совершенствованием традиционных разрабатываются новые методы модифицирования с применением достижений в области синтеза новых форм углерода и технологий поверхностной обработки. Перспективным, в частности, является использование для модифицирования поверхности углеродного волокна недавно обнаруженного явления гофрирования поверхности при высокодозном ионном облучении с формированием на поверхности гофров субмикронного размера.

Число 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 новых углерод-керамических и углерод-углеродных композитов, армированных высокомодульными 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 адгезионное взаимодействие между матрицей и волокном, что позволит максимально нагружать композит. Применение замасливателей, 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. Композиты на основе углеродной и/или керамической матриц получают при температурах на порядок превышающих термостойкость применяемых замасливателей. Ионно-индуцированное гофрирование при увеличении удельной поверхности и формировании на поверхности углеродного волокна термостойких гофров при сохранении прочности и упругости волокна открывает новые 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 комнатной 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/см<sup>2</sup>) 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 уровень первичных радиационных нарушений, определяемый в числе смещений на атом.
3. Показано, что ионно-индуцированная гофрированная структура является термически стойкой до температур не менее 2400°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 новых композиционных материалов, способных работать в условиях высоких температур и радиационного воздействия. Предложен технологический способ ионно-плазменного модифицирования углеродных высокомодульных волокон, защищённый патентом РФ.

Результаты работы используются в учебном процессе МАИ (НИУ) для подготовки бакалавров по направлению «Лазерная техника и лазерные технологии» в курсе «Физические основы эллионных 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 RFMEFI57717X0275) в части разработок методик ионно-плазменного модифицирования и исследования углеродного волокна, что подтверждено актами использования, приведенными в Приложениях 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 композиционных 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, спектроскопия комбинационного рассеяния света, методы компьютерного моделирования взаимодействия ионов с поверхностью.

## **Положения, выносимые на защиту**

1. Закономерности модифицирования поверхности углеродного волокна на основе полиакрилонитрильного волокна при высокодозном ( $>10^{18}$  ион/см<sup>2</sup>) 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. 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 2400°C 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 обширным экспериментальным материалом, полученным с использованием современной аппаратуры, надежных и независимых методов исследования, сравнением с результатами протестированных 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 7 научно-технических конференциях: 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, 2017 г.; 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, 2018 г.; на XLVIII международной Тулиновской конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами, Россия, г. Москва, 29 – 31 мая, 2018 г.; на XXII конференции «Взаимодействие плазмы с поверхностью», Москва, 23 – 24 января 2019 г.; на Гагаринских чтениях – 2019: XLV Международная молодёжная научная конференция, Россия, г. Москва, 16 – 19 апреля, 2019 г.

**Публикации.** По материалам диссертационной работы опубликовано 6 научных статей, в том числе 3 статьи в рецензируемых научных изданиях



(BAK, WoS, Scopus), 1 патент РФ. Список основных публикаций приведен в конце автореферата.

**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.

**Объём диссертации и её структура.** Диссертация содержит 127 страниц машинописного текста, 50 рисунков, 8 таблиц. Работа состоит из введения, 4 глав, заключения, списка литературы из 81 наименования и 2 приложений.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

### **Глава 1. Закономерности и механизмы модифицирования морфологии углеродного волокна высокодозным ионным облучением**

Глава содержит обзор научно-технической литературы по состоянию и развитию необходимых в технологии УУКМ и УККМ методов модифицирования поверхности углеродного волокна, в результате обзора сформулированы цель и задачи работы. Основное внимание уделено углеродному волокну на основе полиакрилонитрильного (ПАН) волокна, которое по своей структуре представляет ядро с турбостратной структурой и текстурированную графитовую оболочку с доминирующим направлением кристаллографической оси  $c$  по радиусу волокна. Углерод-углеродные композиционные материалы, армированные углеродными волокнами на основе ПАН-волокна, рассматриваются как приоритетные конструкционные материалы ядерных реакторов, плазменных устройств и аэрокосмической техники. Свойства волокна зависят от условий получения. Так, при повышении кратности вытяжки и термообработке под натяжением

увеличивается прочность и модуль упругости, тогда как свободная усадка приводит к увеличению удлинения и эластичности нити.

В главе рассмотрены имеющиеся к настоящему времени экспериментальные и теоретические результаты исследований ионно-индуцированного гофрирования поверхности углеродного волокна, перспективы и проблемы применения этого явления в технологии углеродных композитов. Высокодозное ионное облучение углеродных волокон может приводить как к структурным изменениям, так и к значительным изменениям морфологии оболочки волокна. 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 на основе ПАН. Ионно-индуцированное гофрирование может значительно увеличивать удельную поверхность волокна, и модифицированное волокно является наиболее подходящим для армирования углерод-углеродных и углерод-керамических жаростойких композиционных материалов. Для практической реализации получения углеродного волокна с гофрированной поверхностью рассмотрены возможности широко применяемых в ионно-плазменных технологиях плазменных ускорителей. Основная проблема их использования состоит в относительно низкой, порядка единиц кэВ, энергии ускоренных ионов, по сравнению с энергией 10 – 30 кэВ ионов, при которых изучали явление ионно-индуцированного гофрирования. Вместе с тем, выявленные к настоящему времени механизмы явления позволяют решить данную проблему путем выбора сорта ионов и предположить возможность гофрирования углеродного волокна ионами гелия плазменных ускорителей.

## Глава 2. Объекты исследования, техника и методика экспериментального исследования

Объектами исследования в работе были высокомодульные и высокопрочные углеродные волокна на основе ПАН-волокна:

- нить из высокомодульного и высокопрочного углеродного волокна марки «Кулон»;
- лента шириной 40 мм из высокомодульного и высокопрочного углеродного волокна марки «Кулон»;
- образцы однонаправленного композита КУП-ВМ, армированного высокопрочными углеродными волокнами марки ВМН-4.

Ионное облучение проводили на масс-монохроматоре НИИЯФ МГУ. Облучение производили ионами  $\text{Ar}^+$  и  $\text{Ne}^+$  с энергиями 20 и 30 кэВ, плотность ионного тока достигала значений 0.2 – 0.4 мА/см<sup>2</sup>, флуенсы облучения составили порядка  $10^{18}$  –  $10^{19}$  ион/см<sup>2</sup>, поперечное сечение ионного пучка 0.3 см<sup>2</sup>, температуру облучения варьировали от комнатной до 600°С.

Температуру мишени при ионном облучении контролировали с помощью хромель-алюмелевой термопары, спай которой укрепляли на облучаемой стороне мишени вне зоны облучения. Мониторинг ионного облучения проводили путем регистрации тока ионов и электронов для определения флуенса облучения и коэффициента ионно-электронной эмиссии.

Растровая электронная микроскопия (РЭМ) использовалась для исследования морфологии поверхности облучаемых материалов до и после облучения, оценки характеристик гофрированной поверхности (период гофрирования, углы гофрирования). РЭМ проводили на растровых электронных микроскопах Lyra 3 TESCAN и Quanta 600.

С помощью лазерной гониофотометрии (ЛГФ) были проведены исследования микрогеометрии поверхности облучённых материалов, оценки характера и параметров распределений локальных углов наклона

микрограней ионно-индуцированного рельефа. Измерения проводили на экспериментальном стенде ЛГФ МАИ.

С помощью спектрометрии комбинационного рассеянного света (КРС) проводилась оценка ионно-индуцированных структурных изменений в поверхностном слое углеродного волокна. Спектроскопию КРС проводили на микрорамановском спектрометре Horiba Yvon T64000 с лазером на длине волны 514 нм.

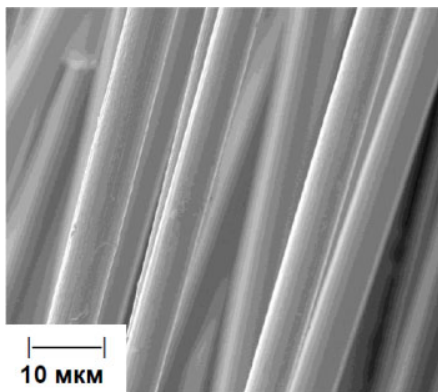
Коэффициент распыления, глубины пробега ионов  $R_p$  и радиационных нарушений  $R_d$ , а также уровень радиационных нарушений, определяемый числом смещений на атом (СНА), являются основными факторами процесса модифицирования поверхности. Для их определения использовали результаты компьютерного моделирования с помощью программы SRIM и расчетов уровня первичных радиационных нарушений в твердом теле с учетом движения границы поверхности при распылении.

### **Глава 3. Влияние режима ионного облучения на параметры гофрированной структуры поверхности углеродного волокна композита КУП-ВМ**

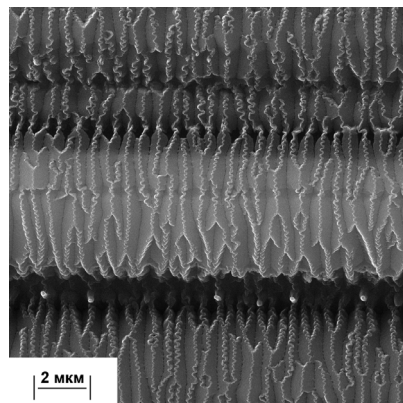
Анализ данных РЭМ показывает, что развитая ионно-индуцированная гофрированная структура волокон, примеры которой представлены на рисунке 1, образуется только при повышенных температурах высокодозного ионного облучения  $T$ , превышающих температуру динамического отжига радиационных нарушений в графите:  $T \geq 125^\circ\text{C}$  для ионов неона и  $T \geq 250^\circ\text{C}$  для аргона.

Анализ закономерностей процесса ионно-индуцированного гофрирования проводили в рамках представленной на рисунке 2 модели гофрообразной структуры, отражающей визуальный анализ РЭМ-изображений и данные ЛГФ. Исходя из этой схемы, основными параметрами являются период гофров  $L$ , длина гофры  $L_g$ , углы наклона граней гофров  $\beta_1$  и  $\beta_2$  и высота гофры  $H$ . РЭМ-изображения позволяют провести количественные

а)



б)



в)

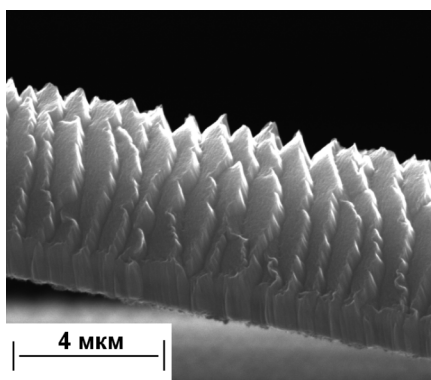


Рисунок 1 – РЭМ-изображения углеродного волокна до облучения (а) и после высокодозного облучения ионами аргона (б), и неоном (в) с энергией 30 кэВ.

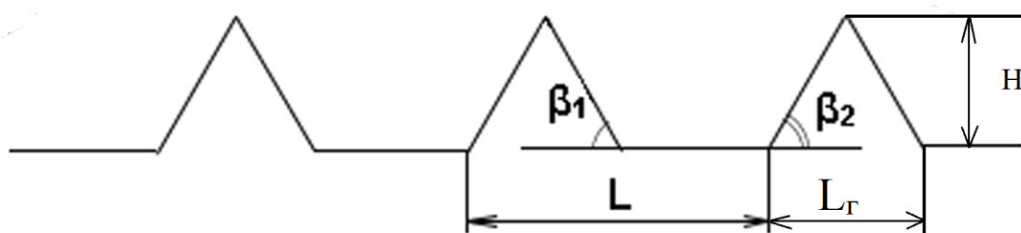


Рисунок 2 – Схема гофрированной структуры:  $L$  – период гофров,  $L_r$  – длина гофра  $H$  – высота,  $\beta_1$  и  $\beta_2$  – углы наклона граней гофров.

оценки периода  $L$  гофров, а данные ЛГФ – оценить характерные углы наклона граней. Для симметричных гофров  $\beta_1 \approx \beta_2 = \beta$ , высота гофров

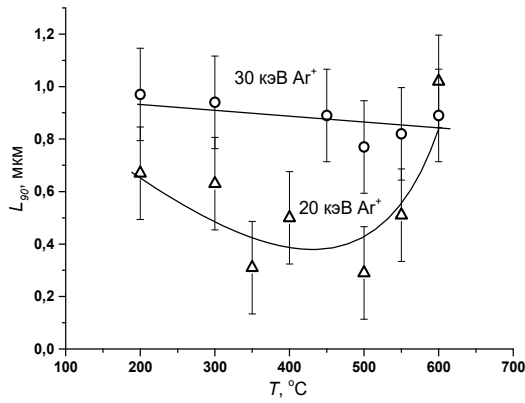
$H \approx \frac{1}{2} L \operatorname{tg} \beta$ . Учитывая различия геометрии облучения поверхности волокна, периоды  $L$  следования гофров определяли по трем образующим цилиндрической поверхности волокна: период  $L_0$  вдоль вершинной образующей (угол падения ионов  $\theta \approx 0$ ), период  $L_{30}$  ( $\theta \approx 30^\circ$ ) и период  $L_{90}$  вдоль периферийной образующей ( $\theta \leq 90^\circ$ ).

В большинстве исследованных ситуаций зависимость периода  $L$  гофрообразной структуры от температуры облучаемой мишени является слабой, рисунок 3б. 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 нарушений в числе СНА. Уменьшение энергии ионов или увеличение угла падения ионов на поверхность волокна приводит к уменьшению  $R_d$  и, соответственно, числа СНА, что приводит к уменьшению периода следования гофров, см. рисунок 3а.

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 рисунке 4 приведены характерные примеры распределений локальных углов наклона  $f(\beta)$  микрограней рельефа на вершинной образующей поверхности волокна при облучении и соответствующие данные ЛГФ для необлученного образца. Гофрированная структура в распределениях  $f(\beta)$  проявляется в виде симметричных относительно  $\beta = 0$

а)



б)

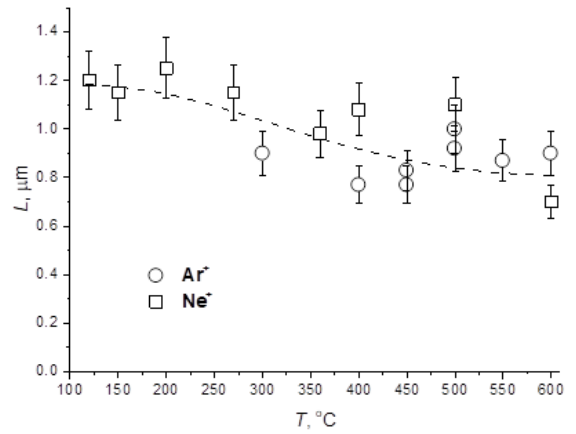
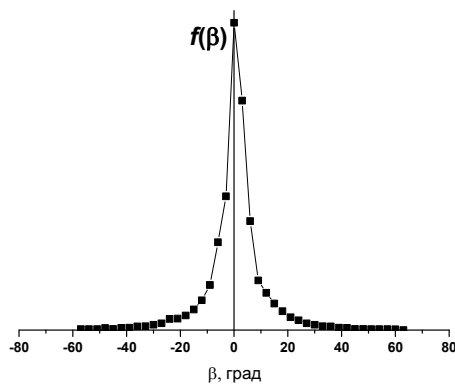


Рисунок 3 – Температурные зависимости периода  $L$  при различной энергии ионов (а) и для ионов аргона и неона (б).

а)



б)

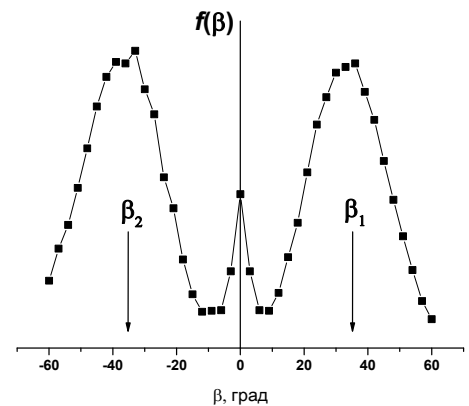
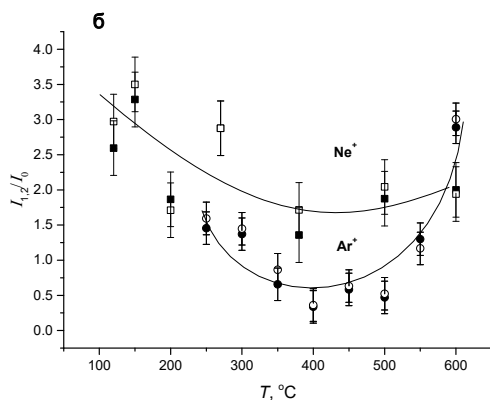


Рисунок 4 – Распределения локальных углов наклона по данным ЛГФ для образцов КУП-ВМ до (а) и после облучения (б) ионами аргона с энергией 30 кэВ при температуре  $T = 250^{\circ}\text{C}$ .

максимумах при  $\beta_1$  и  $\beta_2$ . Таким распределениям соответствует геометрия гофрированной поверхности, приведенная на рисунке 2 и содержащая как участки исходной поверхности, параллельной оси волокна, так и конусообразные гофры. Доля гофрированной структуры  $L_T/L$  тем больше, чем больше отношение максимумов распределений  $I_1$  и  $I_2$  при  $\beta_1$  и  $\beta_2$  к

максимуму  $I_0$  при  $\beta = 0$ . Поэтому за меру доли гофров  $L_r/L$  брали отношение  $I_{1,2}/(I_0 + I_{1,2})$ , где  $I_{1,2} = (I_1 + I_2)/2$ . Данные для долей гофров представлены на рисунке 5.

а)



б)

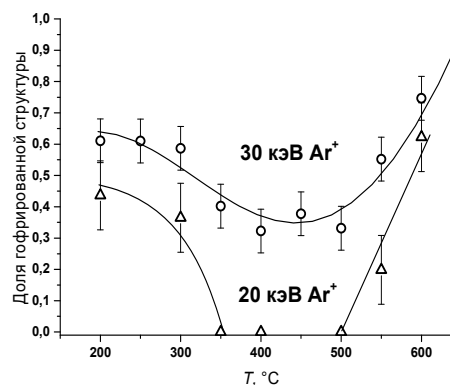


Рисунок 5 – Температурные зависимости доли гофров для ионов аргона и неона (а) и при различной энергии ионов аргона (б).

Данные для вершинной области волокна показывают экстремальную зависимость процесса гофрообразования от температуры облучаемого композита. При облучении ионами аргона как доля гофров на поверхности, так и наклон их граней проявляют минимум при температуре 400-500°C. Иная картина наблюдается на периферийной части волокна, подвергаемой наклонной ( $\theta \leq 90^\circ$ ) ионной бомбардировке. Температура облучаемой мишени не оказывает здесь заметного влияния на гофрирование. Данные представлены на рисунке 6.

Высокодозное ионное облучение приводит не только к изменениям морфологии, но и к значительным структурным изменениям оболочки углеродного волокна. Для анализа структурных изменений использовали спектроскопию комбинационного рассеяния света (КРС). Спектры КРС углеграфитовых материалов отражают соотношение порядок–беспорядок в материале и содержат два основных пика: G-пик (пик графита) при



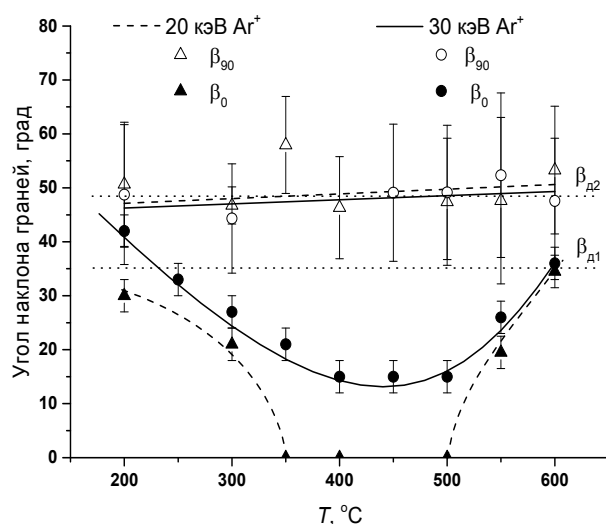


Рисунок 6 – Температурные зависимости угла наклона граней гофрированной структуры.

смещениях частоты  $\Delta k$  близких к  $1580 \text{ см}^{-1}$ , и D-пик, обусловленный дефектностью кристаллической структуры при  $\Delta k \approx 1350 \text{ см}^{-1}$ . Для углеродных волокон аморфизация поверхности оболочки (при температуре облучения  $T$  от комнатной до температуры динамического отжига радиационных нарушений  $T_a$ ) приводит к качественному изменению спектра КРС – D- и G-пики не разделяются, образуя одну широкую полосу. При рекристаллизации и гофрировании сохраняется двухпиковая структура спектра.

Установленные 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. Анализ полученных данных с учетом влияния энергии ионов аргона на величины коэффициента распыления и уровня радиационных нарушений в числе США, приведенных в таблице 1, показывает, что доминирующим фактором ионно-

индуцированного гофрирования является уровень первичных радиационных нарушений.

Таблица 1 – Расчетные значения проективного пробега ионов ( $R_p$ ), коэффициента распыления ( $Y$ ) и уровня первичных радиационных нарушений при облучении графита ионами аргона с энергией 20 и 30 кэВ

Энергия ионов аргона, кэВ	20	30
Проективный пробег ионов $R_p$ , нм	210	300
Коэффициент распыления $Y$	0.8	0.8
Уровень первичных радиационных нарушений, СНА	150	194

#### **Глава 4. Ионно-плазменное модифицирование углеродной нити и ленты из высокомодульного углеродного волокна**

Глава 4 содержит результаты исследования ионно-плазменного модифицирования углеродной нити и ленты из высокомодульного и высокопрочного углеродного волокна и рекомендации по технологии ионно-плазменного модифицирования углеродного волокна для создания препрегов углерод-углеродных и углерод-керамических композитов. Высокодозному ионному облучению подвергались нити и ленты из высокомодульного и высокопрочного углеродного волокна марки «Кулон». Измерения механических свойств проводили на испытательной машине Zwick при температуре 20 – 22°C и относительной влажности 35 – 39%. Скорость нагружения составляла 1 мм/мин при рабочей длине образцов 10 мм. Сравнение данных для необлученных и облученных образцов показывает, что прочность и модуль Юнга углеродных волокон при ионном облучении практически не изменяется.

Испытания на термостойкость проводили путем отжига в вакууме до температуры 2400°C. Растровая электронная микроскопия показала (рисунок 7), что ионно-индуцированная гофрированная структура практически не изменяется. Таким образом, в термических процессах при получении УУКМ

на основе высокомодульных углеродных волокон с модифицированной поверхностью гофрированная структура будет сохраняться.

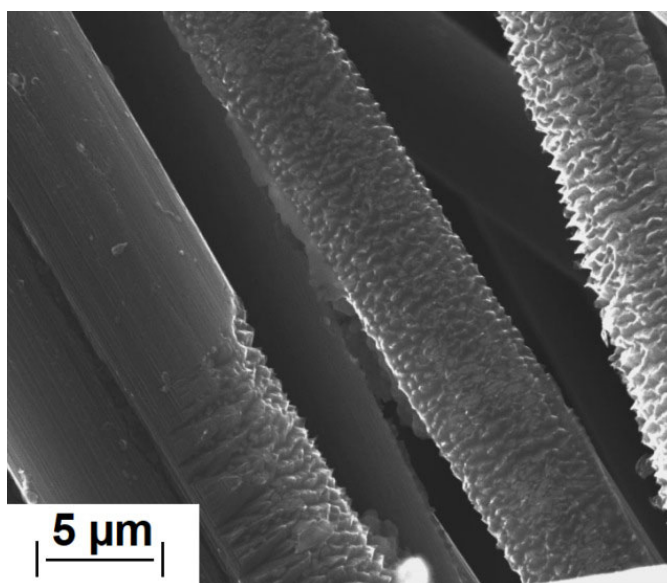


Рисунок 7 – РЭМ-изображение углеродного волокна после высокодозного облучения ионами неона с энергией 30 кэВ и отжига в вакууме при температуре 2400 °С.

Рекомендации по технологии ионно-плазменного модифицирования углеродного волокна для создания препрегов УУКМ и УККМ включают в себя выбор условий и оборудования ионно-плазменной обработки. Предполагается применение модифицирования поверхности углеродного волокна путём образования на ней ионно-индуцированной гофрированной структуры при облучении ионами гелия плазменных ускорителей с анодным слоем. Такие ускорители плазмы, как правило, выполняются в двух конфигурациях: круглые, с трубчатым пучком, и протяженные, у которых есть значительный линейный участок. Для высокодозного ионного модифицирования углеродных волокон больше подходят протяженные ускорители, так как они могут обеспечивать облучение углеродные волокна в виде лент.

Для подтверждения возможности использования рекомендованного оборудования проведено облучение ионами гелия плазменного ускорителя с анодным слоем при напряжении разряда 3.5 – 4.5 кВ. Результаты анализа топографии поверхности углеродного волокна до и после облучения с помощью растровой электронной микроскопии показали, что на поверхности углеродного волокна сформировалась гофрированная структура. Таким образом, экспериментально подтверждено получение ионно-индуцированной гофрированной структуры на поверхности углеродного волокна при облучении ионами гелия плазменных ускорителей. В работе предложены способ модифицирования поверхности высокомодульного углеродного волокнистого материала и рекомендации по его реализации на ионно-плазменном вакуумном оборудовании МАГНА ТМ Р, производимом ОАО «НИИТМ» (г. Зеленоград).

## ВЫВОДЫ

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/см<sup>2</sup>) 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 2400°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 высокомодульного 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 RFMEFI57717X0275) в части разработок методик ионно-плазменного модифицирования и исследования углеродного волокна, что подтверждено актами использования.

### **ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ РАБОТЫ**

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

2. Anikin V.A., Andrianova N.N., Borisov A.M., Mashkova E.S., Ovchinnikov M.A., Savushkina S.V., Chernenko D.N., Chernenko N.M. Physical and mechanical properties of high-modulus carbon fiber crimped by ion irradiation // J. Phys.: Conf. Ser. 941 (2017) 012029 (1-4).

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

4. Аникин В. А., Андрианова Н. Н., Борисов А. М., Машкова Е. С., Овчинников М. А., Савушкина С. В., Черненко Д. Н., Черненко Н. М. Физические и механические свойства гофрированного ионным облучением высокомодульного углеродного волокна // 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 А. А. Лисенкова. – СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2017. С. 132-135.

5. Аникин В.А., Борисов А.М., Макунин А.В., Машкова Е.С., Овчинников М.А., Ионно-индуцированное гофрирование и эрозия поверхности полиакрилонитрильного углеродного волокна // XXI конференция «Взаимодействие плазмы с поверхностью», Москва, 24-25 января 2018: Сб. науч. тр. М.: НИЯУ МИФИ, 2018. С. 85-86.

6. Андрианова Н.Н., Аникин В.А., Борисов А.М., Машкова Е.С., Овчинников М.А. Особенности эрозии поверхности углеродного волокна

потоком ионов гелия пламенного ускорителя с анодным слоем // Материалы XXII конференции «Взаимодействие плазмы с поверхностью», Москва, 23-24 января 2019. М.: НИЯУ МИФИ, 2019. С. 15-16.

7. 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.