

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 13⁰⁰ 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

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/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 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 высококомодульных 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/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. 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 Ar^+ и Ne^+ с энергиями 20 и 30 кэВ, плотность ионного тока достигала значений 0.2 – 0.4 мА/см², флуенсы облучения составили порядка 10^{18} – 10^{19} ион/см², поперечное сечение ионного пучка 0.3 см², 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.

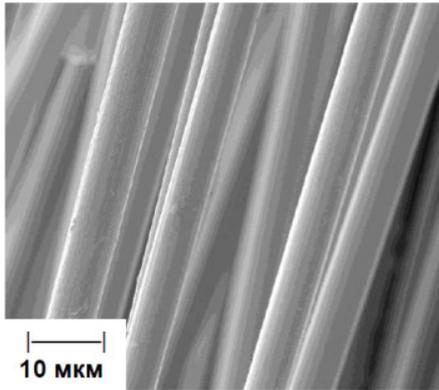
Коэффициент распыления, глубины пробега ионов R_p и радиационных нарушений R_d , а также уровень радиационных нарушений, определяемый числом смещений на атом (СНА), являются основными факторами процесса модифицирования поверхности. Для их определения использовали результаты компьютерного моделирования 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

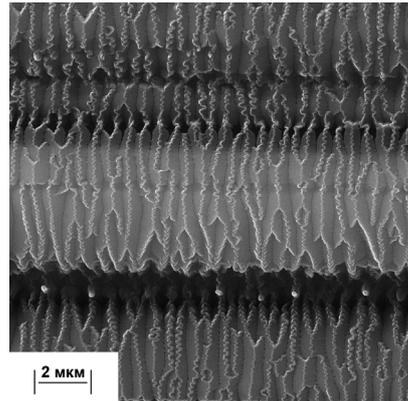
Анализ данных РЭМ показывает, что развитая ионно-индуцированная гофрированная структура волокон, примеры которой представлены на рисунке 1, образуется только при повышенных температурах высокодозного ионного облучения T , превышающих температуру динамического отжига радиационных нарушений в графите: $T \geq 125^\circ\text{C}$ 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 β_1 и β_2 и высота гофры H . РЭМ-изображения позволяют провести количественные

а)



б)



в)

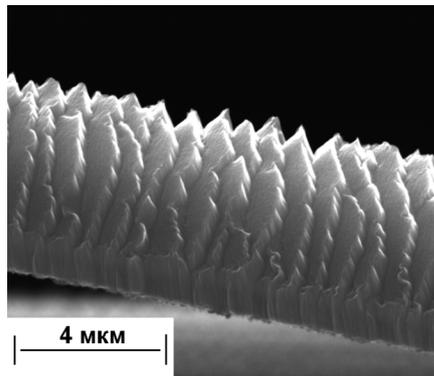


Рисунок 1 – РЭМ-изображения углеродного волокна до облучения (а) и после высокодозного облучения ионами аргона (б), и неоном (в) с энергией 30 кэВ.

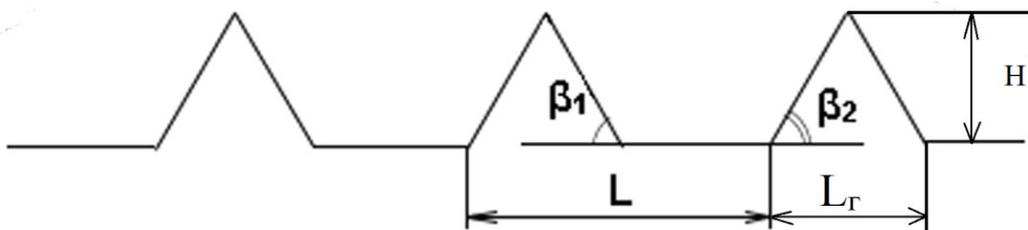


Рисунок 2 – Схема гофрированной структуры: L – период гофров, L_r – длина гофра H – высота, β_1 и β_2 – углы наклона граней гофров.

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

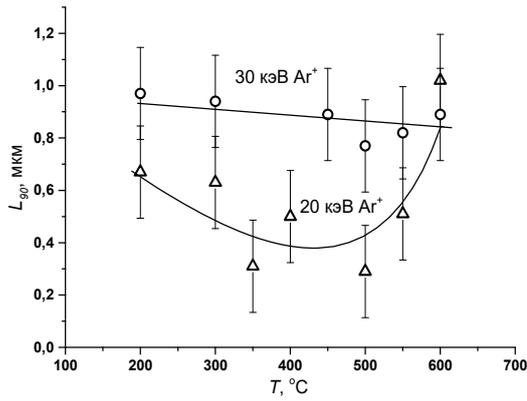
$H \approx \frac{1}{2} L \operatorname{tg} \beta$. Учитывая различия геометрии облучения поверхности волокна, периоды L следования гофров определяли по трем образующим цилиндрической поверхности волокна: период L_0 вдоль вершинной образующей (угол падения ионов $\theta \approx 0$), период L_{30} ($\theta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

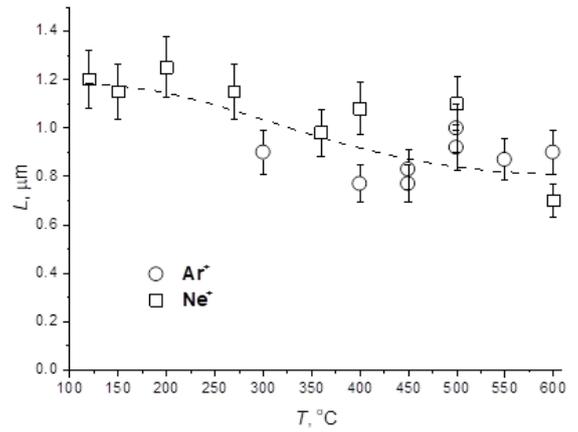
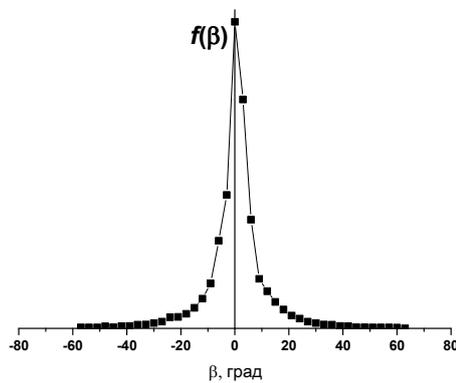


Рисунок 3 – Температурные зависимости периода L при различной энергии ионов (а) и для ионов аргона и неона (б).

а)



б)

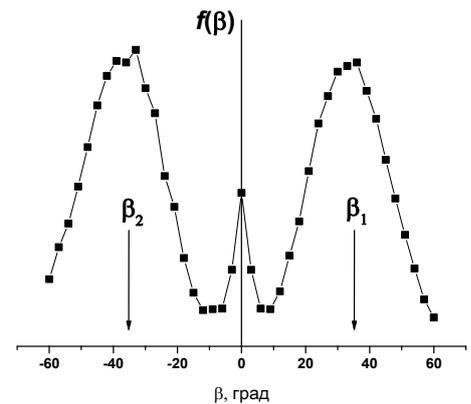
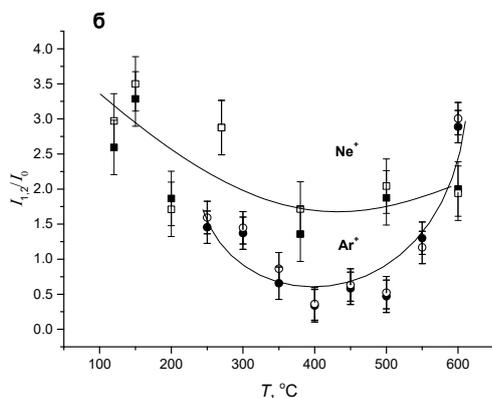


Рисунок 4 – Распределения локальных углов наклона по данным ЛГФ для образцов КУП-ВМ до (а) и после облучения (б) ионами аргона с энергией 30 кэВ при температуре $T = 250^\circ\text{C}$.

максимумах при β_1 и β_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 β_1 и β_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)

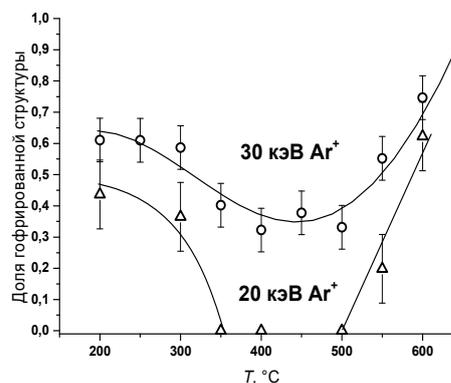


Рисунок 5 – Температурные зависимости доли гофров для ионов аргона и неона (а) и при различной энергии ионов аргона (б).

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

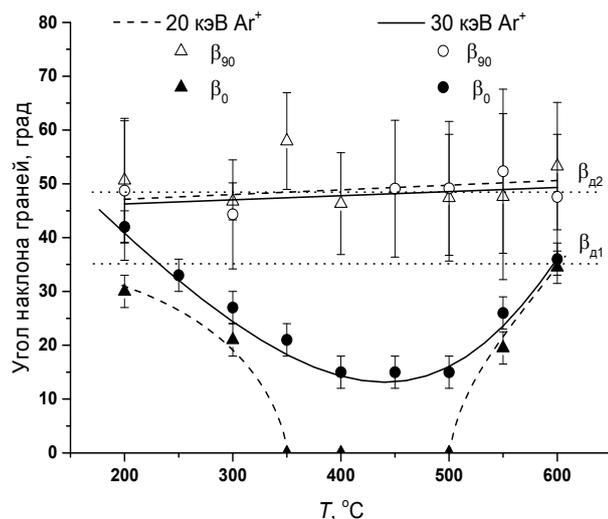


Рисунок 6 – Температурные зависимости угла наклона граней гофрированной структуры.

смещениях частоты Δk близких к 1580 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.

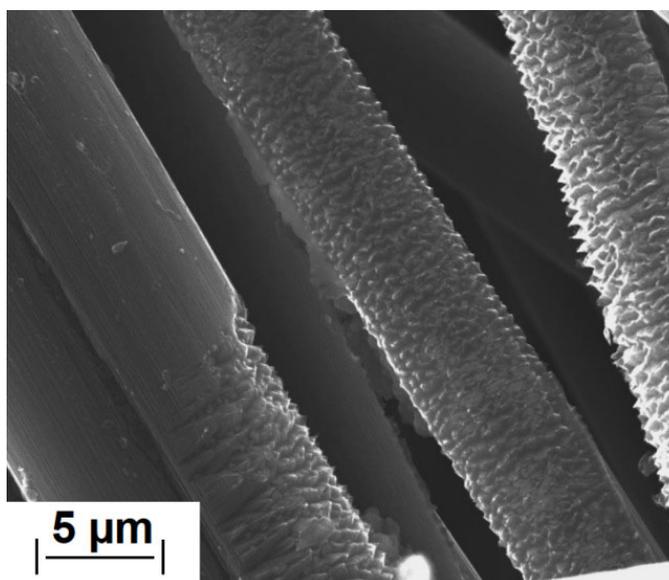


Рисунок 7 – РЭМ-изображение углеродного волокна после высокодозного облучения ионами неона с энергией 30 кэВ и отжига в вакууме при температуре 2400 °С.

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/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 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 высококомодульного 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.