

УДК 537.534

## ГОФРИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН ПРИ ВЫСОКИХ ФЛЮЕНСАХ ИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ: ПЕРСПЕКТИВЫ И ПРИМЕНЕНИЯ

© 2020 г. Н. Н. Андрианова<sup>1</sup>, А. М. Борисов<sup>1, \*</sup>, В. А. Казаков<sup>2</sup>,  
В. А. Макунин<sup>3</sup>, Е. С. Машкова<sup>3</sup>, М. А. Овчинников<sup>1, 3</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
“Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)”, Москва, Россия

<sup>2</sup>Государственный научный центр Российской Федерации – Федеральное государственное унитарное предприятие  
“Исследовательский центр имени М.В. Келдыша”, Москва, Россия

<sup>3</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
“Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова”,  
Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В. Скобельцына, Москва, Россия

\*E-mail: anatoly\_borisov@mail.ru

Поступила в редакцию 09.01.2020 г.

После доработки 07.02.2020 г.

Принята к публикации 26.02.2020 г.

Сравнивается ионно-индуцированное гофрирование оболочки углеродных волокон, армирующих композит КУП-ВМ, при высокодозном облучении ионами  $N_2^+$  и  $Ag^+$  с энергией от 10 до 30 кэВ в интервале температур облучения от 100 до 600°C. Облучение ионами инертных газов в большей степени подходит для имитации нейтронного облучения графитовых материалов. Для модифицирования углеродного волокна предпочтительным является облучение ионами азота.

DOI: 10.31857/S0367676520060034

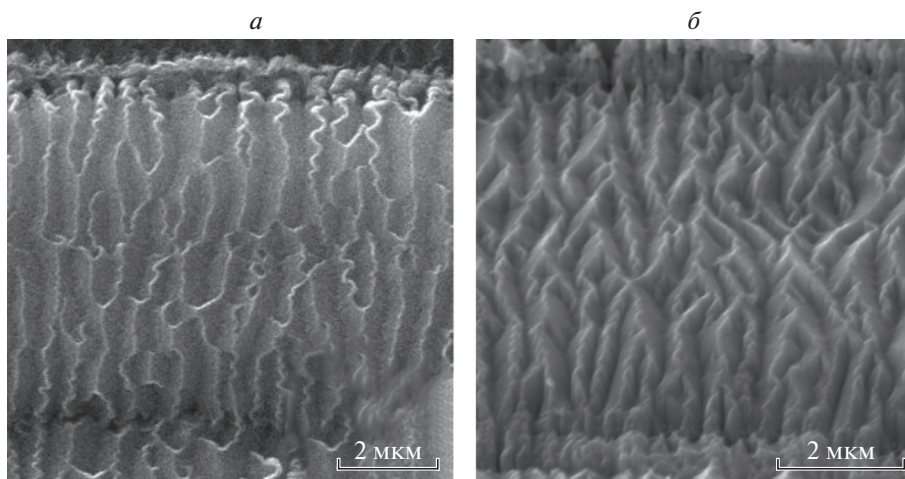
### ВВЕДЕНИЕ

Известно, что радиационное воздействие на углеродные материалы сильно зависит от температуры  $T$  облучения материала, [1–3]. Так, высокодозное ионное облучение углеродных волокон на основе полиакрилонитрильного (ПАН) волокна может приводить как к структурным изменениям, так и к значительным изменениям морфологии поверхности волокна [4–8]. При этом в зависимости от температуры  $T$  и уровня радиационных нарушений  $\nu$ , определяемого числом смещений на атом (СНА), могут происходить процессы аморфизации, рекристаллизации и развития рельефа поверхности в виде гофрирования. Аморфизация поверхности, как и для других углеродных материалов, наблюдается при температуре облучения ниже температуры динамического отжига радиационных нарушений  $T_a = 150–200^\circ\text{C}$  [9]. При  $T > T_a$  происходит рекристаллизация облучаемой поверхности, приводящая в случае облучения углеродных волокон на основе ПАН к образованию системы регулярных призматических элементов (гофров). Детальному исследованию влияния температуры облучения при  $T > T_a$  на процесс гофрирования углеродного волокна марки ВМН-4 однонаправленного композита КУП-ВМ под действием ионов инерт-

ных газов ( $Ne^+$  и  $Ag^+$ ) с энергиями 20–30 кэВ посвящены работы [6, 7]. Найденные закономерности формирования гофрообразных структур при температурах от  $T > T_a$  до 600°C позволили связать явление ионно-индуцированного гофрирования с анизотропными радиационно-индуцированными пластическими процессами формоизменения углеродных материалов. Из-за химической активности азота процесс гофрирования ионами азота может существенно отличаться от случая облучения ионами инертных газов. В этой связи в настоящей работе закономерности гофрирования ионами азота сравниваются с закономерностями гофрирования углеродного волокна ионами инертных газов. Обсуждаются также перспективы практического применения явления ионно-индуцированного гофрирования.

### ЭКСПЕРИМЕНТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследуемые мишени представляли собой прямоугольные пластинки однонаправленного композита КУП-ВМ, армированного углеродными волокнами ВМН-4 на основе ПАН-волокна, размерами  $5 \times 40 \times 2$  мм. Облучение ионами  $N_2^+$  и  $Ag^+$



**Рис. 1.** РЭМ-изображения волокон композита КУП-ВМ после облучения ионами  $N_2^+$  (а) и  $Ar^+$  (б) с энергией 30 кэВ при температуре  $T = 600^\circ C$ .

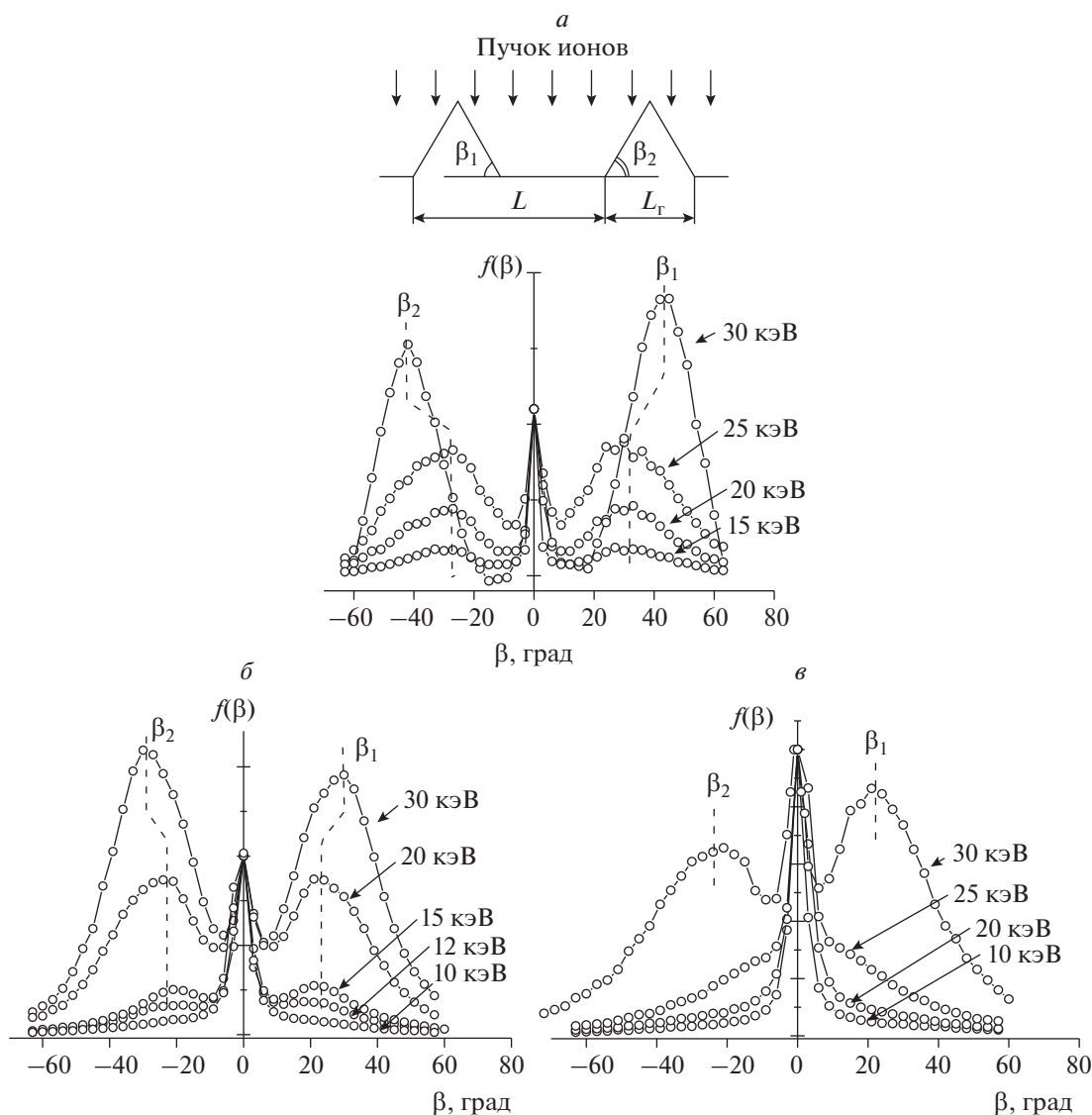
проводили по нормали к поверхности образцов на масс-монохроматоре НИИЯФ МГУ [10]. Температуру мишени  $T$  варьировали от 100 до  $600^\circ C$ . Методика эксперимента была аналогичной использованной в работах [6–8]. Плотность ионного тока составляла  $0.2\text{--}0.4\text{ мА/см}^2$  при поперечном сечении пучка  $0.3\text{ см}^2$ , флюенсы облучения –  $6 \cdot 10^{18}$  ион/см<sup>2</sup>. Исследования образцов композита до и после облучения проводили с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием микроскопа Luiga 3 Tescap, спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) с длиной волны 514.5 нм на спектрометре Horiba Yvon T64000, а также лазерной гониофотометрии (ЛГФ) (см., например, [7]). Для сравнения результатов высокодозного облучения разными ионами с различными энергиями использовали универсальную дозовую характеристику радиационного воздействия – уровень радиационных нарушений  $\nu$  в числе смещенных атомов на атом мишени (СНА) [11]. Оценки величины  $\nu$  проводили согласно [12].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ионно-индуцированная гофрированная поверхность углеродных волокон марки ВМН-4, армирующих композит КУП-ВМ, представляет собой квазипериодическую последовательность гофров с ребрами, перпендикулярными оси волокна. РЭМ-изображения волокон с гофрированной поверхностью приведены на рис. 1. Сравнение данных показывает значительное влияние на структуру и микрогеометрию поверхности гофрированного волокна сорта ионов, их энергии и температуры облучаемого композита. Это видно как при сравнении РЭМ изображений, так и

измеренных методом ЛГФ распределений углов наклона микрограней гофров  $f(\beta)$  вершинной части волокна, рис. 2. Гофрированная структура проявляется в максимумах распределений  $f(\beta)$  при углах  $\beta_1 \approx \beta_2$ , которые являются углами наклона граней гофров. Наличие пика при  $\beta = 0$  соответствует отражению света при ЛГФ от ровной поверхности волокна ( $L - L_r$ ).

Из рис. 2 видно, что при одной и той же температуре  $T$  облучаемого композита энергия ионов оказывает сильное влияние на геометрию гофрированной структуры. Для ионов  $N_2^+$  измерения проведены при  $T = 400^\circ C$ , приходящейся на середину интервала температур от 275 до  $600^\circ C$ , в котором параметры гофрированной структуры не изменяются [8]. Наибольшие углы наклона гофров  $\beta_{1,2} = 40^\circ\text{--}45^\circ$  и их доля на поверхности, пропорциональная относительной доле максимумов  $f(\beta)$  при  $\beta_{1,2}$ , наблюдаются при энергии ионов 30 кэВ, рис. 2а. При энергиях ионов 15–25 кэВ углы наклона становятся меньшими  $\beta_{1,2} = 30^\circ\text{--}35^\circ$ , а доля гофрированной структуры с уменьшением энергии монотонно уменьшается. Сильное влияние энергии ионов на гофрирование было одним из результатов [4, 5], где облучение композита КУП-ВМ проводили ионами аргона. Полученные в [4, 5] распределения  $f(\beta)$  приведены на рис. 2б, 2в для сравнения с результатами облучения ионами  $N_2^+$ . Можно видеть как сходство, так и существенное различие в изменениях распределений  $f(\beta)$  с энергией для ионов  $N_2^+$  и  $Ar^+$ . Уменьшение энергии ионов аргона приводит к таким же качественным изменениям гофрированной структуры: наибольшие углы наклона гофров и их доля на поверхности наблюдаются при энергии ионов

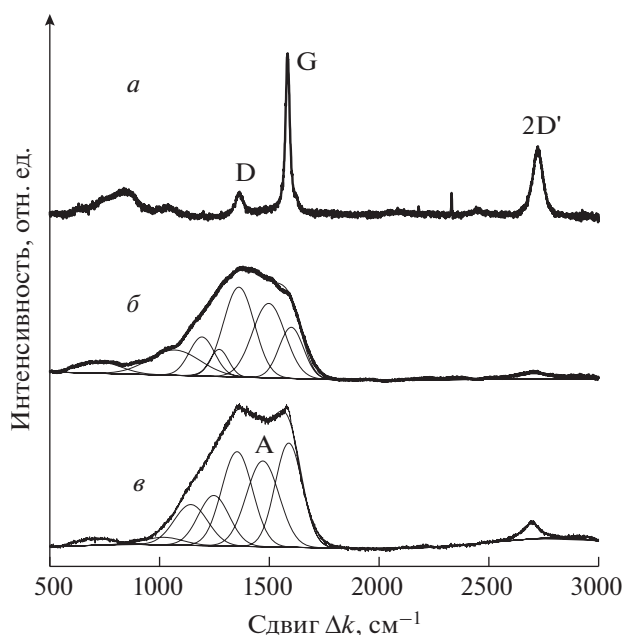


**Рис. 2.** Вверху – модель гофрированной структуры.  $L$  – пространственный период структуры,  $L_r$  – основание гофров. Внизу – распределения углов наклона гофров  $f(\beta)$  вершинной части волокна композита КУП-ВМ после облучения ионами  $N_2^+$  при температуре  $400^\circ\text{C}$  (а) и ионами  $Ag^+$  при температуре  $250^\circ\text{C}$  [5] (б) и  $350\text{--}400^\circ\text{C}$  [4] (в) с различными энергиями от 10 до 30 кэВ.

30 кэВ, а при энергиях 25–10 кэВ углы наклона становятся меньшими с сильным уменьшением доли гофрированной структуры. Вместе с тем, в отличие от облучения ионами  $N_2^+$ , для ионов  $Ag^+$  наблюдается сильное влияние температуры облучаемого композита на формирование гофрированной структуры. Наибольшие различия распределений  $f(\beta)$  с изменением энергии ионов  $N_2^+$  и  $Ag^+$  наблюдаются при температуре облучаемого композита около  $400^\circ\text{C}$ . Это приводит к описанным в [6, 7] эффектам сильного влияния температуры на углы наклона  $\beta_{1,2}$  гофров и их долю  $L_r/L$  на вершинной части поверхности углеродных воло-

кон при облучении ионами инертных газов. Пространственный период  $L$  чередования гофров, измеренный по РЭМ-изображениям, составляет  $0.8\text{--}1\text{ мкм}$ , слабо зависит от энергии ионов, при облучении ионами  $N_2^+$  составляет заметно меньшую –  $0.6\text{ мкм}$  величину и в интервале исследованных температур практически не изменяется.

Высокодозное ионное облучение приводит не только к изменениям морфологии, но и по данным КРС к значительным изменениям микроструктуры оболочки углеродного волокна. На рис. 3а приведен КРС-спектр композита КУП-ВМ до облучения. Спектр содержит два основных пика: доминирующий  $G$ -пик (пик графита) при сме-



**Рис. 3.** Спектры комбинационного рассеяния до (а) и после облучения композита КУП-ВМ при  $T = 400^\circ\text{C}$  ионами  $\text{N}_2^+$  с энергией 30 (б) и 20 кэВ (в).

шениях частоты  $\Delta k \approx 1580 \text{ см}^{-1}$ , и  $D$ -пик при  $\Delta k \approx 1350 \text{ см}^{-1}$ , обусловленный дефектностью кристаллической структуры [13, 14]. Обертоновый пик  $2D$  является характерным для графеновых структур. Ионное облучение может значительно, вплоть до аморфизации, разупорядочивать структуру углеродных материалов. Для углеродных волокон аморфизация поверхности оболочки наблюдается при температурах меньших температуры динамического отжига радиационных нарушений  $T < T_a$  [4]. Это приводит к качественному изменению КР-спектра.  $D$ - и  $G$ -пики перестают разделяться, образуя широкий купол [6]. Увеличение температуры  $T$  приводит к разделению  $G$  и  $D$ -полос КР-спектра, свидетельствуя о процессах динамического отжига радиационных нарушений. Приведенные на рис. 3б, 3в гауссовы разложения КР-спектров облученных образцов требует введения кроме  $G$ - и  $D$ -пигов также аморфного пика (А) при  $\Delta k = 1500 \text{ см}^{-1}$ , учитывающего радиационные нарушения структуры ближнего порядка [13, 14].

Сравнение КР-спектров гофрированных волокон показывает разницу в степени упорядочения структуры в результате облучения ионами  $\text{N}_2^+$  и инертных газов. Для ионов инертных газов с ростом температуры облучения в КР-спектрах прослеживается уменьшение аморфной составляющей с все более четким разделением  $G$  и  $D$ -полос [6]. При облучении ионами  $\text{N}_2^+$  КР-спектры

для гофрированной поверхности практически не изменяются в исследованном диапазоне температур облучения, разделение  $G$  и  $D$ -полос менее выраженное из-за значительного уширения полос и повышенной, чем в случае облучения ионами инертных газов, долей аморфной составляющей, рис. 3б. Уменьшение энергии ионов  $\text{N}_2^+$  приводит к более выраженному разделению  $G$  и  $D$ -полос, увеличению интенсивности обертонового пика  $2D$ , рис. 3в.

Явление гофрирования углеродных волокон при высокодозном ионном облучении связывается в работах [6, 7] с анизотропными радиационно-индуцированными пластическими процессами формоизменения углеродных материалов, основными факторами которых являются уровень радиационных нарушений  $\nu$  в числе США и температура  $T$  облучения [1–3]. При уменьшении уровня радиационных нарушений при соответствующем уменьшении энергии ионов эффект гофрирования, как наглядно показывает рис. 2, уменьшается. Происходящий при повышенных температурах динамический отжиг радиационных нарушений может и, как это следует из данных для ионов неона и аргона при температуре облучения  $400\text{--}450^\circ\text{C}$ , существенно уменьшить эффект гофрирования, а при достаточно низком уровне первичных радиационных нарушений практически его устранить. Именно на эти температуры приходится минимум радиационных дефектов при нейтронном облучении графита [15], что приводит к экспериментально наблюдаемому минимуму размерных изменений при температуре облучения  $400\text{--}500^\circ\text{C}$  [16].

Динамический отжиг при высокодозном ионном облучении происходит в измененном поверхностном слое с динамически устанавливающимся элементарным составом и структурой. Тот факт, что минимум параметров гофрированной структуры при облучении ионами инертных газов приходится на те же температуры облучения ( $400\text{--}450^\circ\text{C}$ ), что и при нейтронном облучении графитов, говорит о том, что динамический отжиг при облучении ионами инертных газов аналогичен динамическому отжигу при нейтронном облучении. Иная картина наблюдается при облучении композита ионами  $\text{N}_2^+$ . Характерная для графитов особенность при температурах облучения  $400\text{--}500^\circ\text{C}$  отсутствует. Это может быть связано с формированием графитоподобной фазы нитрида углерода с существенно иной, чем в графите, кинетикой динамического отжига радиационных дефектов. Исследования в работе [17] парамагнитных дефектов в поликристаллическом графите, облученном ионами  $\text{N}_2^+$ , показали при повышенных температурах графитоподоб-

ные C–N парамагнитные дефекты. Эта же причина может приводить к наблюдаемому по данным КРС увеличению доли аморфной составляющей в модифицированном слое углеродного волокна.

Ионное облучение рассматривается как эффективный метод имитации нейтронного облучения металлов и сплавов [18], графитов и графитоподобных материалов [19, 20], используемых и перспективных в ядерной энергетике. Наряду с облучением собственными ионами, т.е. ионами углерода, используют облучение ионами инертных газов и химически активных элементов с энергиями от десятков кэВ [21] до нескольких МэВ [19]. Полученные в настоящей работе результаты показывают, что облучение ионами инертных газов отражает воздействие нейтронного облучения в большей степени, чем облучение ионами азота.

Деструкция свойств углеродных материалов при нейтронном облучении проявляет пороговый характер по уровню радиационных нарушений  $\nu$ , зависящему от температуры облучения [1, 3]. Гофрирование поверхности при ионном облучении также проявляет пороговый характер. Исходя из трансформации распределений локальных углов наклона рельефа поверхности с энергией, за пороговый уровень гофрирования ионами аргона при температуре 250°C в [5] взято значение  $\nu_r \approx 50$  СНА, соответствующее пороговой энергии гофрирования 10 кэВ. Этот порог существенно ниже порога гофрирования при температуре 350–400°C  $\nu_r \approx 75$  СНА (пороговая энергия 20 кэВ) [4]. Для определения порога гофрирования ионами  $N_2^+$  использовали зависимость доли гофров от энергии ионов, рис. 4. За долю гофров, как и в [7] принимали отношение  $f^*/[f(0) + f^*]$ , где  $f^* = [f(\beta_1) + f(\beta_2)]/2$ . Экстраполяция практически линейной зависимости доли гофров от энергии дает значение пороговой энергии гофрирования ионами  $N_2^+$  10 кэВ. Согласно [12] этой энергии ионов  $N_2^+$  соответствует  $\nu_r \approx 55$  СНА. Для сравнения такие же зависимости построены для ионов аргона. Они наглядно показывают как пороговый характер гофрирования, так и те же значения пороговых энергий для температур 250 и 350–400°C композита, что и в [4, 5].

Рассматривая ионно-индуцированное гофрирование поверхности углеродного волокна как разновидность его деструкции в виде деформации оболочки, можно заключить, что при температуре облучаемого композита около 400°C радиационная стойкость при облучении ионами аргона ( $\nu_r \approx 75$  СНА) существенно выше, чем при температуре 250°C ( $\nu_r \approx 50$  СНА). Учитывая при этом экстремальный характер температурных зависимостей параметров гофрирования, можно предположить понижение радиационной стойко-

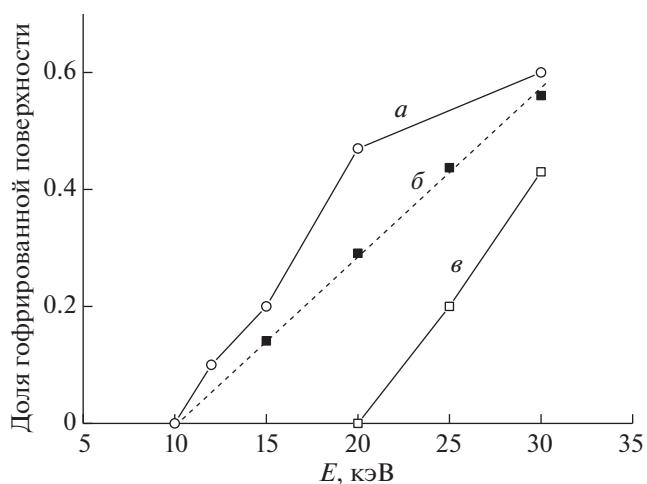


Рис. 4. Зависимости доли гофрированной поверхности от энергии ионов  $N_2^+$  при температуре 400°C (б), а также ионов  $Ar^+$  при температурах облучаемого композита 250 (а) и 350–400°C (в).

сти при  $T > 400^\circ\text{C}$ . Это коррелирует с данными по высокодозному нейтронному облучению графитов при температурах 600 и 875°C [22]. Из-за различий скорости образования дефектов и эффективности дефектообразования при ионном и нейтронном облучении значения порогов деструкции могут значительно различаться. Так, например, в [23] показано, что порог ионно-индуцированной аморфизации графитов при комнатной температуре в несколько раз превышает соответствующий порог при нейтронном облучении.

При облучении ионами  $N_2^+$  порог  $\nu_r \approx 55$  СНА при всех температурах облучаемого композита из изученного интервала 275–600°C. Таким образом получается, что при температуре около 400°C радиационная стойкость углеродного волокна при облучении ионами  $N_2^+$  существенно ниже, чем при облучении ионами аргона ( $\nu_r \approx 75$  СНА). На границах интервала температур 275–600°C радиационная стойкость при облучении ионами  $N_2^+$  становится близкой к стойкости при облучении ионами аргона.

Рассматривая явление гофрирования как перспективный метод модифицирования углеродного волокна для технологии получения углерод-углеродных и углерод-керамических композитов [24, 25], выбор ионов  $N_2^+$  для реализации метода представляется более предпочтительным, благодаря менее жестким требованиям к температуре облучаемого волокна. Для гофрирования необходимо лишь нагрев волокна выше температуры динамического отжига радиационных нарушений.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено сравнение ионно-индуцированно-гофрирования поверхности углеродных волокон, армирующих композит КУП-ВМ, при высокодозном облучении ионами  $N_2^+$  и  $Ag^+$  с энергий от 10 до 30 кэВ в интервале температур облучения от 100 до 600°C с использованием растровой электронной микроскопии, лазерной гониофотометрии и спектроскопии комбинационного рассеяния света.

Различия процесса гофрирования при облучении ионами  $N_2^+$  и  $Ag^+$  связаны с особенностями динамического отжига радиационных нарушений в оболочке волокна из-за химической активности имплантированного азота, с созданием C—N связей и значительно большей долей аморфной составляющей.

Облучение ионами инертных газов отражает воздействие нейтронного облучения в большей степени, чем облучение ионами азота. Для реализации метода модифицирования углеродного волокна в технологиях получения углерод-углеродных и углерод-керамических материалов путем ионно-индуцированного гофрирования предпочтительным является облучение ионами  $N_2^+$  из-за менее жестких требований к температуре облучаемого волокна.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Virgil'ev Yu.S., Kalyagina I.P.* // Inorg. Mat. Supl. 1. 2004. V. 1. P. S33.
2. *Burchell T.D.* // MRS Bull. 1997. V. 22(4). P. 29.
3. *Blackstone R.* // J. Nucl. Mater. 1977. V. 65. P. 72.
4. *Andrianova N.N., Borisov A.M., Mashkova E.S. et al.* // Horizons in world physics. V. 280. Nova Science Publishers, 2013. P. 171.
5. *Андрюанова Н.Н., Борисов А.М., Виргильев Ю.С. и др.* // Поверх. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2014. № 6. С. 6; *Andrianova N.N., Borisov A.M., Virgil'ev Yu.S. et al.* // J. Surf. Invest.: X-ray, Synch. Neutr. Techn. 2014. V. 8. P. 513.
6. *Андрюанова Н.Н., Аникин В.А., Борисов А.М. и др.* // Изв. РАН Сер. физ. 2018. Т. 82. № 2. С. 140; *Andrianova N.N., Anikin V.A., Borisov A.M. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2018. V. 82. P. 122.
7. *Аникин В.А., Борисов А.М., Макунин А.В. и др.* // Яд. физ. и инж. 2018. Т. 9. № 2. С. 122; *Anikin V.A., Borisov A.M., Makunin A.V. et al.* // Phys. At. Nucl. 2018. V. 81. P. 1547.
8. *Andrianova N.N., Borisov A.M., Makunin A.V. et al.* // J. Phys. Conf. Ser. 2018. V. 1121. Art. № 012002.
9. *Борисов А.М., Виргильев Ю.С., Машкова Е.С.* // Поверх. Рентген., синхротр. и нейтр. исслед. 2008. № 1. С. 58; *Borisov A.M., Virgil'ev Yu.S., Mashkova E.S.* // J. Surf. Invest.: X-ray, Synch. Neutr. Techn. 2008. V. 2. № 1. P. 52.
10. *Mashkova E.S., Molchanov V.A.* Medium-energy ion reflection from solids. Amsterdam, 1985. 444 p.
11. *Ehrhart P., Schilling W., Ullmaier H.* // Encyclopedia Appl. Phys. 1996. V. 15. P. 429.
12. *Авилкина В.С., Андрюанова Н.Н., Борисов А.М., Машкова Е.С.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2012. Т. 76. № 5. С. 586; *Avilkina V.S., Andrianova N.N., Borisov A.M., Mashkova E.S.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2012. V. 76. P. 520.
13. *Ferrari A.C., Robertson J.* // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. Art. № 14095.
14. *Niwase K.* // Int. J. Spectrosc. 2012. V. 2012. Art. № 197609.
15. *Платонов П.А., Штромбах Я.И., Карпунин В.И. и др.* // Вопр атом. наук. технол. Сер. ат.-водород. энерг. технол. 1984. № 6. С. 77.
16. *Виргильев Ю.С., Чугунова Т.К., Макаренко В.Г. и др.* // Изв. АН СССР. Сер. неорг. мат. 1984. Т. 20. № 8. С. 1378.
17. *Богомолова Л.Д., Борисов А.М., Куликаускас В.С. и др.* // Поверхность. Рентген. синхротр. и нейтр. исслед. 2005. № 3. С. 66.
18. *G.S. Was.* Fundamentals of radiation materials science. N.Y.: Springer-Verlag, 2014. 1002 p.
19. *Galy N., Toulhoat N., Moncoffre N. et al.* // Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B. 2017. V. 409. P. 235.
20. *Malherbe J.B., Odutemowo O.S., Njoroge E.G. et al.* // Vacuum. 2018. V. 149. P. 19.
21. *Chernikov V.N., Gorodetsky A.E., Kanashenko S.L. et al.* // J. Nucl. Mat. 1995. V. 220–222. P. 912.
22. *Burchell T.D., Eatherly W.P.* // J. Nucl. Mat. 1991. V. 179–181. P. 205.
23. *Андрюанова Н.Н., Борисов А.М., Виргильев Ю.С., Машкова Е.С.* // Вопр атом. наук. технол. Сер. тех. физ. автомат. 2013. № 67(1). С. 119.
24. *Andrianova N.N., Borisov A.M., Kazakov V.A. et al.* // J. Phys. Conf. Ser. 2017. V. 941. Art. № 012028.
25. *Anikin V.A., Andrianova N.N., Borisov A.M. et al.* // J. Phys. Conf. Ser. 2017. V. 941. Art. № 012029.