

УДК 537.534:541.64

ЭФФЕКТЫ МИКРОСТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ИОННО-ЛУЧЕВОЙ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ

© 2024 г. Н. Н. Андрианова^{1, 2}, А. М. Борисов^{1, 2, 3}, Е. А. Воробьева¹, М. А. Овчинников^{1, *}, В. В. Слепцов², Р. А. Цырк²

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова”, Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д. В. Скобельцына, Москва, Россия

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)”, Москва, Россия

³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Московский государственный технологический университет «СТАНКИН»”, Москва, Россия

*E-mail: ov.mikhail@gmail.com

Поступила в редакцию 15.11.2023

После доработки 22.11.2023

Принята к публикации 28.12.2023

Экспериментально изучено воздействие высокодозного ($>10^{18}$ см⁻²) облучения ионами гелия и аргона с энергией 30 кэВ на структуру и морфологию поверхности углеродных материалов с существенно различной микроструктурой: высокоориентированного пиролитического графита, стеклоуглерода, углеродных волокон из ПАН и вискозы.

DOI: 10.31857/S0367676524040088, EDN: QIGFIH

ВВЕДЕНИЕ

Углеродные материалы широко используются в ядерной энергетике, плазменном оборудовании и аэрокосмической технике [1]. Обращенные к плазме материалы в термоядерных установках подвергаются облучению ионами широкого спектра энергий, от единиц эВ до нескольких МэВ [1, 2]. Стойкие к воздействию температур и радиационному воздействию детали конструкций из углерод-углеродных материалов и стеклоуглеродов широко применяются и имеют дальнейшие перспективы применения в космической отрасли [3, 4]. Создание новых типов графитов и композитов из углерода позволяет достигать значительной изотропии свойств вместе с сохранением термостойкости и термостабильности деталей из них. При этом были и остаются актуальными исследования стойкости новых материалов в радиационных полях различной природы при высоких уровнях атомных смещений. Несмотря на единый механизм радиационных смещений в упругих атомных столкновениях, размерные и морфологические изменения материалов могут сильно различаться в зависимости от материала и типа радиационного воздействия [5–9]. В частности, значительные различия размерных изменений модельных материалов матрицы углерод-углеродных композиционных

материалов (пеков, стеклоуглеродов, пиролитического графита) наблюдаются при нейтронном облучении, что необходимо учитывать при решении проблемы совместимости матриц и армирующих волокон [2]. Для графитов и графитоподобных материалов при радиационном воздействии наблюдаются значительные анизотропные радиационно-индуцированные размерные изменения: разбухание в направлении оси с кристаллитов и усадка в направлении графеновых плоскостей [2, 5]. Возникающие в результате размерных изменений напряжения сжатия и растяжения могут приводить к пластическим деформационным процессам, что выражается во вторичных эффектах изменения морфологии в объеме [6] и на поверхности материала [7, 10, 11]. Изменения морфологии связывают с накоплением в процессе облучения точечных и кластерных дефектов, в частности междоузельных атомов и вакансий, а также с переходом структуры в аморфное состояние [12]. В процессах агломерации и коллапса точечных дефектов образуются дислокационные петли, приводящие к механическим напряжениям. Материал либо разрушается, либо пластически деформируется. Такие процессы исследовали в [13] при нейтронном облучении ядерного графита NGB-18 в сравнении с воздействием облучения на высокоориентированный

пиролитический графит (ВОПГ). В [6,13] с помощью просвечивающей электронной микроскопии показано, что графиты способны аккомодировать возникающие напряжения через пластическую деформацию изгиба и/или поворота кристаллитов при значительном числе радиационных смещений. Отмечается также, что ВОПГ, как материал, сформированный микрокристаллитами с замкнутыми границами и малыми углами разориентировки, может служить модельным материалом, определяющим микромеханику, лежащую в основе деформации и деградации графита.

Свойства углеродных волокон определяются материалом препрега из которого они изготавливаются. Для углеродных волокон из полиакрилонитрила (ПАН) характерна двухкомпонентная структура из хорошо ориентированной графитовой оболочки толщиной до $1/3$ диаметра и турбостратного ядра. Надмолекулярная фибриллярная структура ПАН сохраняется в углеродном волокне в виде надкристаллитной фибриллярной структуры. Углеродные волокна из вискозы, наоборот, характеризуются меньшей по размеру и качеству графитовой оболочкой. Сравнение экспериментов по высокодозному воздействию ионных пучков с энергией 10–30 кэВ показали значительное различие ионно-индуцированной морфологии углеродных волокон из ПАН и вискозы [14]. Для углеродных волокон из ПАН характерным является формирование гофрированного рельефа, зависящего от формы профиля радиационных смещений [10,15]. Поверхность облученных с теми же энергиями углеродных волокон из вискозы состоит из наноразмерной ячеистой структуры. Учитывая двухкомпонентную структуру углеродных волокон, представляется интересным провести сравнительное исследование ионно-индуцированного рельефа на углеродных волокнах с использованием модельных материалов ВОПГ (имитирующего оболочку волокна) и стеклоуглеродов (имитирующих ядро волокна).

Целью работы является исследование воздействия высокодозного облучения ионами гелия и аргона на поверхность ВОПГ и графитоподобных материалов (стеклоуглерода, углеродных волокон (УВ) из полиакрилонитрила (ПАН) и вискозы), обладающих значительными структурными различиями, обусловленными как отличием надкристаллитной структуры исходного полимерного сырья (препрегов), так и различиями размеров графитовых кристаллитов в получаемых материалах.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Мишенями в работе служили образцы углеродного волокна из ПАН (Кулон, ВМН-4) и вискозы (углеродная ткань ТГН-2МК), ВОПГ УПВ-1Т и стеклоуглероды (СУ-2500, СУ-2000). Облучение ионами He^+ и Ar^+ с энергией 30 кэВ проводили по

нормали к поверхности образцов на масс-монохроматоре НИИЯФ МГУ [16]. Плотность ионного тока при облучении ионами Ar^+ и He^+ составляла $0.3\text{--}0.4\text{ мА/см}^2$ и $0.2\text{--}0.3\text{ мА/см}^2$, соответственно. Облучение мишеней проводили в диапазоне температур от 30 до 600°C . Контроль температуры проводился при помощи хромель-алюмелевой термопары, прикрепляемой к образцу вне области облучения. Флюенсы облучения соответствовали числу радиационных смещений в материалах порядка 10^2 смещений на атом (СНА), что отвечает требованиям по числу радиационных нарушений в проектируемых атомных реакторах нового поколения [17,18]. Флюенс облучения ионами He^+ варьировали от 10^{18} до $6 \cdot 10^{18}\text{ см}^{-2}$. Профиль смещений при этом имеет максимум на глубине около 200 нм и составляет при флюенсе $6 \cdot 10^{18}\text{ см}^{-2}$ 140 СНА [10]. При определении флюенса облучения ионами Ar^+ учитывали, что профиль смещений при флюенсах $>10^{18}\text{ см}^{-2}$ становится стационарным из-за распыления и движения границы облучаемой поверхности. Число смещений при этом достигает максимума на поверхности и составляет 190 СНА [10]. Исследования морфологии и структуры поверхности проводили при помощи растровой электронной микроскопии (РЭМ) и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) при длине волны лазерного излучения 473 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Морфология поверхности

На рис. 1 приведены РЭМ-изображения поверхности образцов ВОПГ, стеклоуглерода и углеродных волокон из ПАН и вискозы после облучения ионами гелия и аргона с энергией 30 кэВ при температуре облучения выше 200°C . Видно, что ионно-индуцированная морфология поверхности сильно зависит как от типа углеродного материала, так и от сорта бомбардирующих ионов. При облучении ионами 30 кэВ He^+ на поверхности ВОПГ, структура которого близка к монокристаллическому графиту, наблюдается расслоение в виде чешуек размерами в сотни микрометров, покрытых блистерами (рис. 1а). Облучение углеродного волокна из ПАН, для которого ось c кристаллитов оболочки ориентирована по радиусу волокна, привело к расслоению поверхности вдоль оси волокна с субмикронным размером структуры (рис. 1б). Такое же облучение углеродного волокна из вискозы, с преобладающей аморфной структурой, привело к появлению на гладкой поверхности волокна блистеров (рис. 1в). РЭМ-изображения облученного ионами 30 кэВ He^+ стеклоуглерода показывают отсутствие видимых морфологических изменений на поверхности (рис. 1г).

Существенно иная картина наблюдается при облучении ионами аргона. Характерными здесь

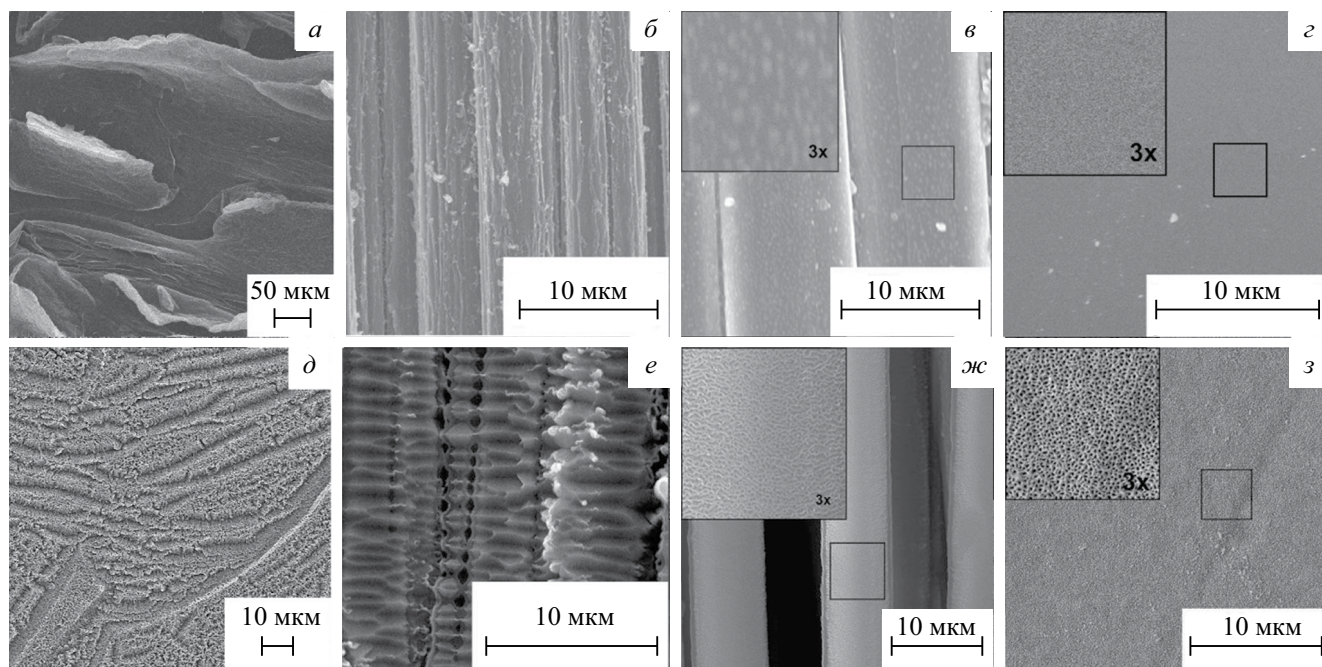


Рис. 1. РЭМ изображения ионно-индуцированной морфологии после облучения ионами гелия (*а, б, в, з*) и аргона (*д, е, ж, з*) с энергией 30 кэВ ВОПГ УПВ-1Т (*а, д*), углеродных волокон ВМН-4 (*б, е*), углеродной ткани ТГН-2МК (*в, ж*) и стеклоуглерода СУ-2500 (*з, з*). Флюенс облучения для ВОПГ и стеклоуглерода составлял 10^{18} см^{-2} , для углеродных волокон $>3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$. Температура облучения выше 200°C .

являются субмикронные гребни и протяженные борозды, отражающие, по-видимому, геометрию мозаичной текстуры ВОПГ (рис. 1*д*). Облучение ионами аргона углеродного волокна из ПАН гофрирует поверхность волокна с ребрами гофров перпендикулярными оси волокна (рис. 1*е*). Аналогичное облучение менее упорядоченных по структуре углеродного волокна из вискозы и стеклоуглерода проявляется в виде наносетчатой морфологии поверхности (рис. 1*ж* и 1*з*).

Структура поверхностного слоя

На рис. 2 приведены спектры КРС, отражающие структурное состояние поверхностного слоя до и после облучения ионами гелия и аргона с энергией 30 кэВ. Спектры КРС необлученного углеродного волокна содержат два основных пика первого порядка: пик *G* (графитовый пик) при сдвиге частоты $\Delta k \sim 1580 \text{ см}^{-1}$ и пик *D*, обусловленный несовершенством кристаллической структуры при $\Delta k \sim 1350 \text{ см}^{-1}$, а также соответствующие им пики второго порядка: *2D* пик (обертон *D* пика) и др. [19,20]. Сравнение спектров ВОПГ и углеродного волокна ВМН-4 показывает схожий уровень совершенства кристаллитов. Вместе с тем, надо учитывать, что для ВОПГ в области $1200\text{--}1600 \text{ см}^{-1}$ характерным является одиночный *G* пик. *D* пик может проявляться при повороте

образца, когда графеновые плоскости становятся параллельными лазерному лучу [21]. Значительная анизотропия ВОПГ и высокая скорость диффузии дефектов являются дополнительными факторами возникновения *D* пика.

Спектры КРС облученных образцов показывают уширение пиков и увеличение интенсивности *D*-пика, при этом следует отметить большую интенсивность *G* пика по сравнению с *D* пиком для облученного ВОПГ (рис. 2*б*, спектр ВОПГ 30 кэВ He^+ 400°C). Такая трансформация спектров КРС при ионном облучении является характерной для графитов и связывается со значительной концентрацией радиационных дефектов в облученном слое [22,23], при этом сам слой остается графитоподобным. Аморфизация поверхностного углеродного слоя при температурах близких к комнатной приводит в спектрах КРС к широкому куполу вместо разделенных *G* и *D* пиков, см. рис. 2*б*, спектр ВОПГ 30 кэВ He^+ 50°C . Таким образом, повышенная температура образцов в описываемых экспериментах обеспечивала динамический отжиг радиационных нарушений и сохранение графитоподобной структуры для всех рассматриваемых условий облучения. Наименьшее различие спектров КРС до и после облучения наблюдается для углеродных волокон из вискозы и стеклоуглеродов см. рис. 2, спектры для ТГН-2МК и СУ-2500.

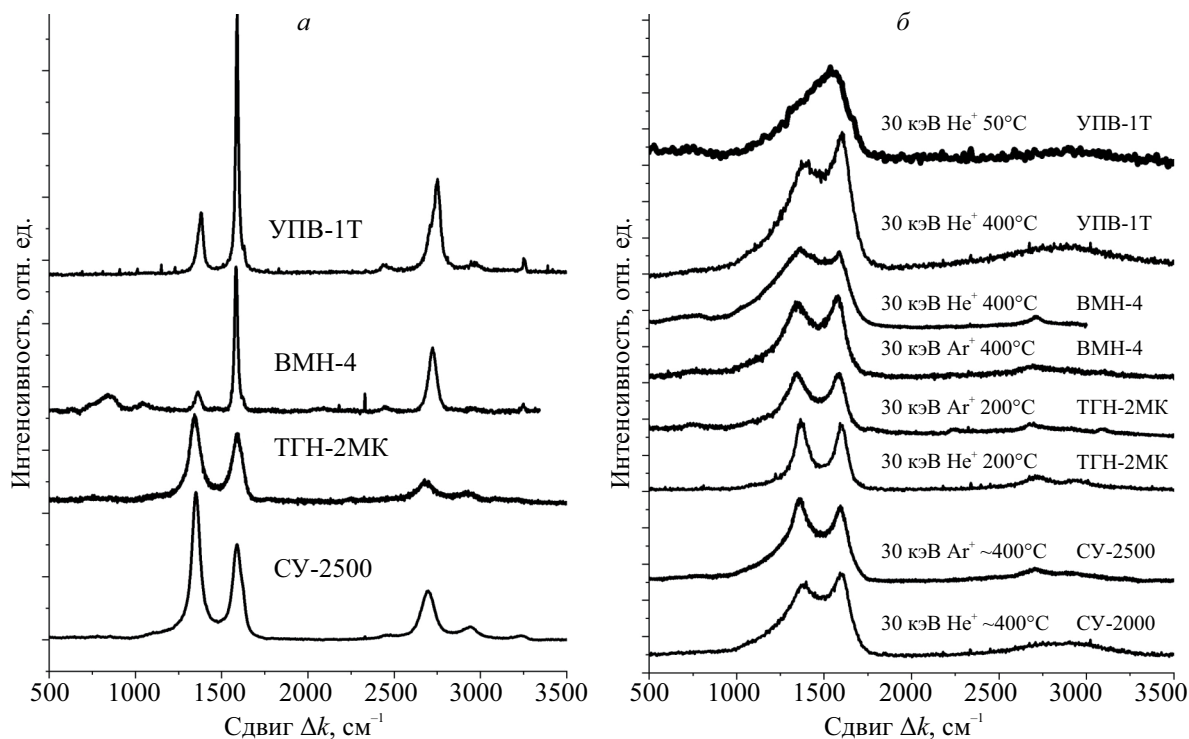


Рис. 2. Спектры КРС углеродных материалов до (а) и после (б) высокодозного облучения ионами гелия и аргона с энергией 30 кэВ.

Эффекты микроструктуры при облучении ионами гелия

На рис. 3 приведено РЭМ-изображения ВОПГ, облученного ионами гелия в интервале температур от комнатной до 400°C. Видно, что воздействие ионов гелия приводит к перпендикулярному изгибу графитовых плоскостей. Границы изгиба для облучения ионами гелия определяются границами кристаллитов мозаики ВОПГ (см. рис. 3). С ростом температуры отшелушивание графитовых плоскостей происходит не только с верхним, но и с нижележащими слоями, глубина которых значительно превосходит пробег ионов гелия в графите. Облучение при комнатной и повышенной температурах приводит к образованию на повернутых вертикально графитовых плоскостях значительного числа блистеров. На лежащих параллельно поверхности образца частях кристаллитов блистеринг практически не наблюдается. При увеличении температуры до 400°C появляется дополнительное расслоение повернутых вертикально графитовых плоскостей.

Образование графитовых плоскостей с вертикальной ориентацией также наблюдается при облучении ВОПГ ионами аргона. Размеры этих плоскостей кратно меньше, чем при облучении ионами гелия. Границы кристаллитов графита при облучении ионами аргона хорошо прослеживаются, образуя протяженные участки рельефа рис. 1д.

При этом внутри границ кристаллитов расположение вертикальных стенок является неупорядоченным, проявляя некоторое сходство с морфологией стеклоглерода после облучения ионами аргона, рис. 1з.

Различия ионно-индуцированной морфологии на поверхности ВОПГ и стеклоглерода проявляются при ионном облучении углеродных волокон. Так, при облучении углеродных волокон из ПАН ионами гелия также происходит образование повернутых вертикально графитовых плоскостей. Надкристаллитная фибриллярная структура волокна приводит к доминирующей вдоль оси волокна ориентации вертикальных графитовых стенок. Росту вертикально направленных графитовых плоскостей может препятствовать неупорядоченная структура ядра. В пользу такого предположения говорят данные для представляющего структуру ядра стеклоглерода, которые не показывают сколько-нибудь существенного развития морфологии при облучении ионами гелия с энергией 30 кэВ.

Блистеринг, наблюдаемый при облучении ВОПГ, практически не характерен для углеродных волокон из ПАН. Это показывает исследование поверхности углеродного волокна ВМН-4 после облучения ионами аргона и гелия при комнатной температуре, рис. 4а и 4б. После облучения аргоном наблюдались лишь единичные участки

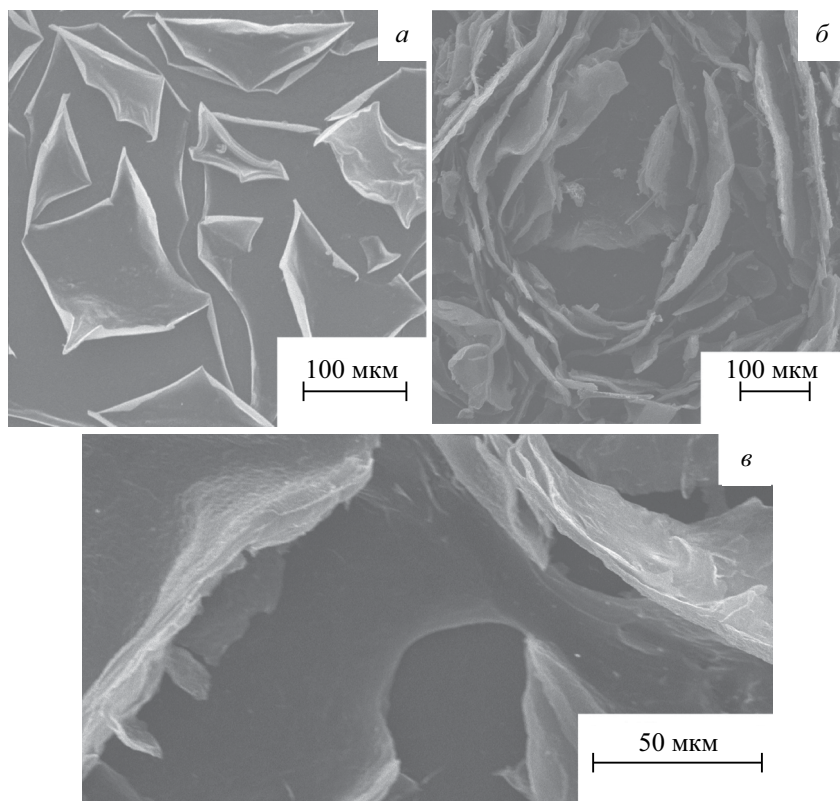


Рис. 3. РЭМ изображения морфологии поверхности ВОПГ после облучения ионами гелия с энергией 30 кэВ при комнатной (а) и при температуре 400°C (б, в). Флюенс $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$.

с образованием блистеров и открытых пор. При облучении ионами гелия открытая пористость была выше, диаметр пор варьировался от 100 до 1000 нм. Обусловленный давлением нерастворимого в графите гелия блистеринг заменяется с увеличением температуры открытой пористостью при условии, когда толщина отделяемого от поверхности слоя сопоставима с областью пластической деформации [24]. Блистеринг при облучении волокна из вискозы был значительно меньше по размерам блистеров и не превышал нескольких сотен нм. Размеры блистеров и пор на углеродном волокне из ПАН достигали единиц мкм. Сравнение размеров пористых участков и участков с блистерингом для углеродных волокон из ПАН и вискозы при облучении гелием с энергией 30 кэВ косвенно может указывать на толщину слоя графита, где может происходить расслоение. С увеличением температуры блистеринг и пористость на волокнах исчезают, заменяясь продольным и поперечным гофрированием.

Эффекты микроструктуры при облучении ионами аргона

Облучение ВОПГ и стеклоуглерода ионами аргона с энергией 30 кэВ приводит к схожим по виду стеночным структурам, но различающимся по

размерам более чем на порядок, рис. 4в и 4г. Также на порядки величины отличаются поперечные размеры кристаллитов в ВОПГ и глобул в стеклоуглероде. Облучение углеродного волокна из вискозы ионами аргона с энергией 30 кэВ также приводит к схожей со стеклоуглеродом наностеночной структуре, тогда как для углеродного волокна из ПАН образования стеночного рельефа не происходит. Стеночные структуры на ВОПГ и гофры на углеродном волокне из ПАН имеют сопоставимые размеры.

Поперечное оси волокна гофрирование может вызываться рядом причин. Отмеченные в [2] различия размерных изменений при облучении для графитов и стеклоуглеродов являются максимальными среди всех графитоподобных материалов. Разнонаправленное изменение размеров при значительном уровне радиационных нарушений должно приводить к значительным напряжениям в оболочке углеродного волокна из ПАН, отличая его от углеродного волокна из вискозы. Аккомодация возникающих напряжений через пластические деформационные процессы двойникования, скольжения и изгиба кристаллитов приводит при ионно-лучевой эрозии к их дроблению и гофрированию поверхности углеродного волокна.

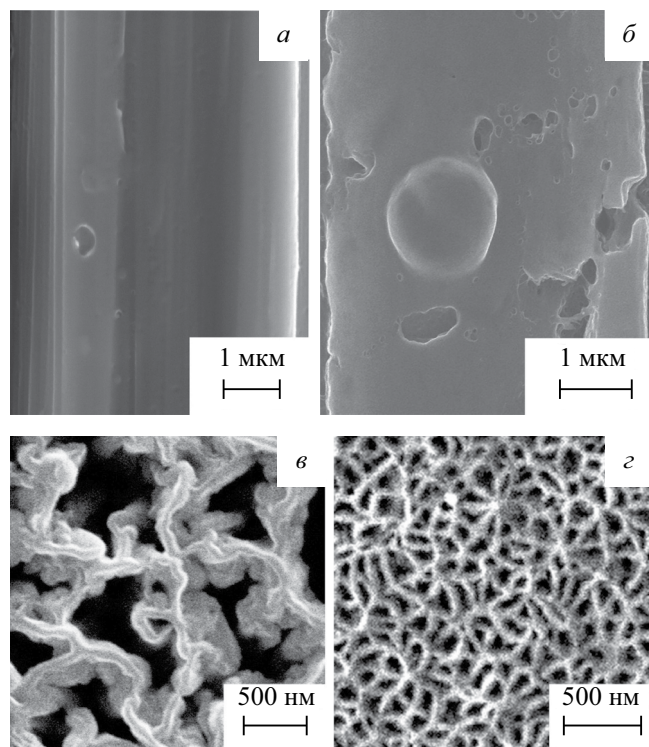


Рис. 4. РЭМ-изображения поверхности углеродных волокон из ПАН после облучения ионами аргона с энергией 15 кэВ (а) и ионами гелия с энергией 30 кэВ (б) при комнатной температуре и флюенсом $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$. РЭМ-изображения наноразмерных стеночных структур при облучении ВОПГ (в) и стеклоглерода СУ-2500 (з) ионами аргона с энергией 30 кэВ при температурах 400 и 500 °С, соответственно. Флюенс облучения $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально изучено воздействие высокодозного, с флюенсом $> 10^{18} \text{ см}^{-2}$, облучения ионами гелия и аргона с энергией 10–30 кэВ на морфологию и микроструктуру поверхности высокоориентированного пиролитического графита, стеклоглерода, углеродных волокон из ПАН и вискозы.

Повышенная, более 200 °С температура обеспечивает динамический отжиг радиационных нарушений и по данным КРС сохранение графитоподобной структуры для всех видов углеродных материалов. Наименьшее различие спектров КРС до и после облучения наблюдается для углеродных волокон из вискозы и стеклоглеродов.

Ионно-индуцированная морфология поверхности сильно зависит как от вида углеродного материала, так и от сорта бомбардирующих ионов и может быть трех типов в виде гладкой поверхности, стеночных структур (от сотен нм, до сотен мкм в зависимости от температуры и энергии ионов) и гофрированных структур.

Разнообразие ионно-индуцированных морфологических элементов на поверхности графитоподобных материалов связано не только с различиями их надкристаллитной структуры, но и с формой профиля радиационных смещений.

Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 21-79-30058). При выполнении работы использовано оборудование “Ускорительного комплекса МГУ”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pierson H.O.* Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes. N.J.: Noyes Publ., 1993. 419 p.
2. *Virgil'ev Yu.S., Kalyagina I.P.* // Inorg. Mater. 2004. V. 40. Art. No. S33.
3. *Buckley J.D., Edie D.D.* Carbon-carbon materials and composites. N.J.: Noyes Publications, 1993. 281 p.
4. *Balat-Pichelin M., Eck J., Sans J.-L., Gle'nat H.* // J. Mater. Eng. Perf. 2021. V. 30. P. 8117.
5. *Burchell T.D.* // MRS Bulletin. 1997. V. 22. No. 4. P. 29.
6. *Liu D., Cherns D., Johns S. et al.* // Carbon. 2021. V. 173. P. 215.
7. *Bacon D.J., Rao A.S.* // J. Nucl. Mater. 1980. V. 91. P. 178.
8. *Puntakov N.A., Begrambekov L.B., Grunin A.V. et al.* // J. Phys. Conf. Ser. 2019. V. 1396. Art. No. 012035.
9. *Беграмбеков Л.Б., Вержазов С.В., Захаров А.М., Тельковский В.Г.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1994. Т. 58. № 4. С. 187.
10. *Andrianova N.N., Borisov A.M., Mashkova E.S. et al.* // Vacuum. 2021. V. 188. Art. No. 110177.
11. *Андреанова Н.Н., Борисов А.М., Казаков В.А. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 6. С. 857.; *Andrianova N.N., Borisov A.M., Kazakov V.A. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 6. P. 707.
12. *Niwise K.* // Phys. Rev. B. 1997. V. 52. P. 15785.
13. <https://ssrn.com/abstract=4165825>.
14. *Andrianova N.N., Borisov A.M., Makunin A.V. et al.* // J. Phys. Conf. Ser. 2020. V. 1713. Art. No. 012005.
15. *Андреанова Н.Н., Борисов А.М., Метель А.С. и др.* // Поверхность. Рентген. синхротр. и нейтрон. исслед. 2023. № 11. С. 3; *Andrianova N.N., Borisov A.M., Metel A.S. et al.* // J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech. 2023. V. 17. No. 6. P. 1181.
16. *Mashkova E.S., Molchanov V.A.* Medium-energy ion reflection from solids. Amsterdam, 1985. 444 p.
17. *Was G.S., Jiao Z., Getto E. et al.* // Scripta Mater. 2014. V. 88. P. 33.
18. *Вас Г.С.* Основы радиационного материаловедения. Металлы и сплавы. М.: Техносфера, 2014. 992 с.

19. *Ferrari A.C., Robertson J.* // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. No. 20. Art. No. 14095.
20. *Pimenta M.A., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2007. V. 9. No. 11. P. 1276.
21. *Hbiriq Y., Ammar M.R., Fantini C. et al.* // Phys. Rev. B. 2023. V. 107. No. 13. Art. No. 134305
22. *Niwase K.* // Int. J. Spectrosc. 2012. V. 2012. Art. No. 197609.
23. *Андреанова 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. No. 2. P. 122.
24. *Гусева М.И., Мартыненко Ю.В.* // УФН. 1981. Т. 135. № 11. С. 671; *Guseva M.I., Martynenko Yu.V.* // Phys. Usp. 1981. V. 24. No. 11. P. 996.

Effects of the microstructure of carbon materials under ion-beam surface modification

N. N. Andrianova^{1, 2}, A. M. Borisov^{1, 2, 3}, E. A. Vorobyeva¹, M. A. Ovchinnikov^{1, *}, V. V. Sleptsov², R. A. Tsyrov²

¹*Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

²*Moscow Aviation Institute (National Research University), Moscow, 125993 Russia*

³*Moscow State Technological University "STANKIN", Moscow, 127055 Russia*

**e-mail: ov.mikhail@gmail.com*

The effect of high-fluence ($>10^{18} \text{ cm}^{-2}$) irradiation by helium and argon ions with energy of 30 keV on the structure and morphology of the surface of carbon materials with significantly different microstructure: highly oriented pyrolytic graphite, glassy carbon, carbon fibres from PAN and viscose has been studied experimentally.