

УДК 537.534

СУБМИКРОННОЕ ГОФРИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА ИЗ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА ВЫСОКОДОЗНЫМ ИОННЫМ ОБЛУЧЕНИЕМ

© 2021 г. Н. Н. Андрианова^a, А. М. Борисов^{a, b, *}, Е. А. Высотина^c, М. А. Тимофеев^d,
Е. С. Машкова^d, М. А. Овчинников^{a, d}

^aМосковский авиационный институт (Национальный исследовательский университет),
Москва, 125993 Россия

^bМосковский государственный технологический университет “СТАНКИН”,
Москва, 127055 Россия

^cИсследовательский центр им. М.В. Келдыша, Москва, 125438 Россия

^dМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, НИИЯФ им. Д.В. Скобелыцына,
Москва, 119991 Россия

*e-mail: anatoly_borisov@mail.ru

Поступила в редакцию 28.03.2020 г.

После доработки 22.05.2020 г.

Принята к публикации 27.05.2020 г.

Проведено субмикронное гофрирование поверхности неграфитированного (температура обработки 1400°C) и графитированного (температура обработки 2800°C) углеродных волокон Zoltek PX35 из полиакрилонитрила высокодозным облучением ионами азота и аргона с энергией 30 кэВ. Микрогеометрия облученных ионами азота поверхностей неграфитированного и графитированного углеродных волокон характеризуется наличием гофров с различными периодами и высотами при одном и том же наклоне их граней. Анализируются и обсуждаются сходство и различие микроструктуры поверхностного слоя углеродного волокна после термообработки и ионного облучения по данным спектроскопии комбинационного рассеяния света. Полученные данные позволяют предположить увеличение прочности на растяжение модифицированного слоя углеродного волокна при уменьшении модуля упругости. Обсуждаются причины и условия гофрирования углеродных волокон при их ионном облучении.

Ключевые слова: высокодозное ионное облучение, углеродное волокно, гофрирование, лазерная гониофотометрия, комбинационное рассеяние света.

DOI: 10.31857/S102809602103002X

ВВЕДЕНИЕ

Поверхность углеродного волокна для армирования углеродных композитов часто подвергают дополнительной обработке с целью решения проблем совмещения волокна с матрицей [1, 2]. Для углеродного волокна из полиакрилонитрила (ПАН) такой обработкой может стать высокодозное облучение ионами инертных газов и азота с энергией порядка десятков кэВ, приводящее к субмикронному гофрированию поверхности волокна [3–7]. Ионно-индуцированное гофрирование термостойкое, увеличивает на порядки удельную поверхность волокна и поэтому представляется перспективным для армирования углерод-углеродных и углерод-керамических жаростойких композиционных материалов. В углеродных волокнах, получаемых из ПАН, выделяют ядро с турбостратной структурой и совершенную тек-

стурированную оболочку, образованную кристаллитами графита с базисными плоскостями вдоль поверхности волокна [1, 2, 8, 9]. Степень кристалличности, а также физические и механические свойства волокна определяются как исходным сырьем, так и технологией термообработки. В частности, с ростом температуры обработки волокно превращается из низкомолекулярного в высокомолекулярное.

В настоящей работе накопленный в [3–7] опыт ионно-лучевого гофрирования углеродного волокна из ПАН марки ВМН-4 в составе композита КУП-ВМ применен для рассмотрения возможности гофрирования поверхности коммерческого углеродного волокна из ПАН марки Zoltek PX35. Высокдозное облучение проводили с использованием ионов азота и аргона с энергией 30 кэВ и нагрева образцов выше так называемой

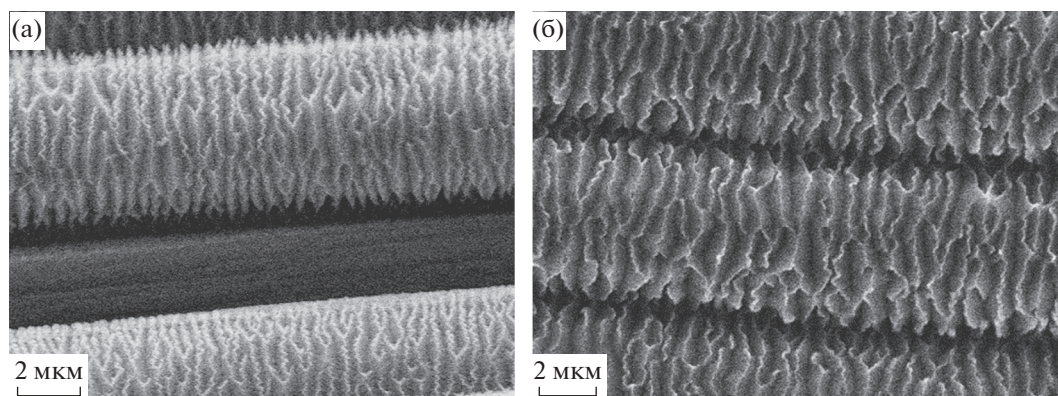


Рис. 1. РЭМ-изображения неграфитированного (а) и графитированного (б) волокон Zoltek PX35 после облучения ионами N_2^+ с энергией 30 кэВ при $T > 300^\circ\text{C}$.

температуры отжига радиационных нарушений T_a , которая составляет $\sim 300^\circ\text{C}$ для ионов азота и $\sim 200^\circ\text{C}$ для ионов аргона. Облучение при $T < T_a$ приводит к аморфизации модифицированного слоя, и гофрирование поверхности при этом не происходит.

ЭКСПЕРИМЕНТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе использовали образцы поставляемого неграфитированного (конечная температура обработки 1400°C) и графитированного (температура обработки 2800°C) волокон марки Zoltek PX35. При графитации значительно увеличивается модуль упругости волокна при некотором уменьшении его прочности [8, 9]. Пряди волокна закрепляли в рамке с окном 20×30 мм, которую устанавливали на графитовую подложку, нагреваемую плоским нагревательным элементом. Температуру измеряли с помощью хромель-алюмелевой термпары, спай которой был прижат к графитовой подложке. Облучение ионами N_2^+ и Ar^+ с энергией 30 кэВ проводили по нормали к оси волокна на масс-монохроматоре НИИЯФ МГУ по методике [6, 7]. Плотность ионного тока составляла 0.3 mA/cm^2 при поперечном сечении пучка 0.3 cm^2 , флуенс облучения $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-2}$. Температура облучаемых образцов была более 300 и более 200°C при облучении ионами N_2^+ и Ar^+ соответственно. Морфологию образцов до и после облучения исследовали методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и лазерной гониофотометрии (ЛГФ). На образец, установленный на гониометре стенда ЛГФ, направляли луч лазерного модуля S10 с длиной волны 532 nm (рис. 3 в [4]). Обратно отраженный микрогранями шероховатой поверхности свет относительно направления первичного луча регистрировали полупро-

водниковым фотодиодом ФД 24К. Для анализа микроструктуры модифицированного слоя использовали спектроскопию комбинационного рассеяния света (КРС) с длиной волны 514.5 nm и спектрометр Horiba Yvon T64000. Глубина анализа методом КРС составляет несколько десятков нанометров [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ морфологии с помощью РЭМ и ЛГФ показал гофрирование облученной поверхности как неграфитированного, так и графитированного волокна Zoltek PX35, аналогичное гофрированию поверхности при облучении волокна ВМН-4 в составе композита КУП-ВМ. Основное внимание в работе уделяется гофрированию волокна ионами азота. Результаты облучения ионами аргона оговариваются специально.

РЭМ-изображения (рис. 1) демонстрируют эффект ионно-индуцированного гофрирования. Поверхность облученного волокна представляет собой квазипериодическую последовательность гофров, ребра которых перпендикулярны оси волокна. Пространственный период гофрообразной структуры графитированного волокна в 1.5 раза больше, чем неграфитированного, и составляет 0.7 и 0.5 мкм соответственно. Углы наклона граней β гофрированной структуры определяли по измеренным с помощью ЛГФ распределениям $f(\beta)$, на которых наблюдаются симметричные относительно гладкой поверхности с $\beta = 0$ пики при $\beta_{1,2}$ (рис. 2). Пик на распределениях $f(\beta)$ при $\beta = 0$ в случае облученных волокон, соответствующий отражению света от гладкой поверхности волокна до облучения, может быть обусловлен отражением света от затененных при ионном облучении волокон. Пример такого затенения волокна можно видеть на рис. 1а.

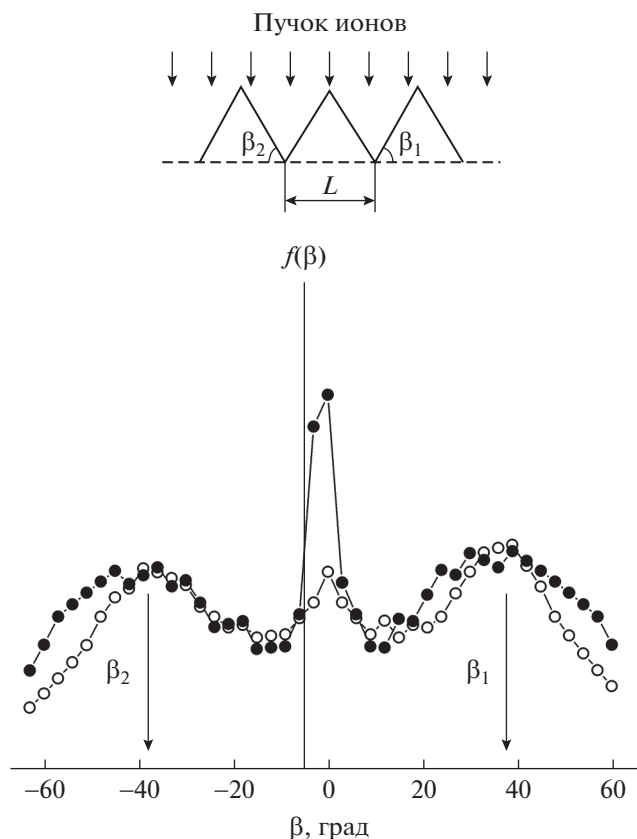


Рис. 2. Упрощенная модель гофрированной структуры и распределения углов наклона гофров $f(\beta)$, полученная методом ЛГФ вершинной части неграфитированного (полные кружки) и графитированного (пустые кружки) волокна Zoltek PX35 после облучения ионами N_2^+ с энергией 30 кэВ при $T > 300^\circ\text{C}$.

Из рис. 2 следует, что углы $\beta_{1,2} \approx 37^\circ$ после облучения ионами азота как неграфитированного, так и графитированного волокна Zoltek PX35. Однако разбросы углов для неграфитированного и графитированного волокон заметно различаются: $\Delta\beta_{1,2} = \pm 21^\circ$ и $\pm 16^\circ$. Наряду с увеличенным периодом гофры на графитированном волокне имеют также большую (~ 0.4 мкм) высоту по сравнению с гофрами на неграфитированном волокне. Увеличенная высота гофров визуализируется также при сравнении РЭМ-изображений периферийных областей неграфитированных и графитированных волокон (рис. 1).

Таким образом, микрогеометрия поверхностей, облученных ионами азота неграфитированного и графитированного волокон характеризуется одним и тем же наклоном граней гофров, но отличается периодом следования и высотой гофров. Можно предположить, что отмеченные различия обусловлены большей упорядоченностью и более высокой степенью текстурирования обо-

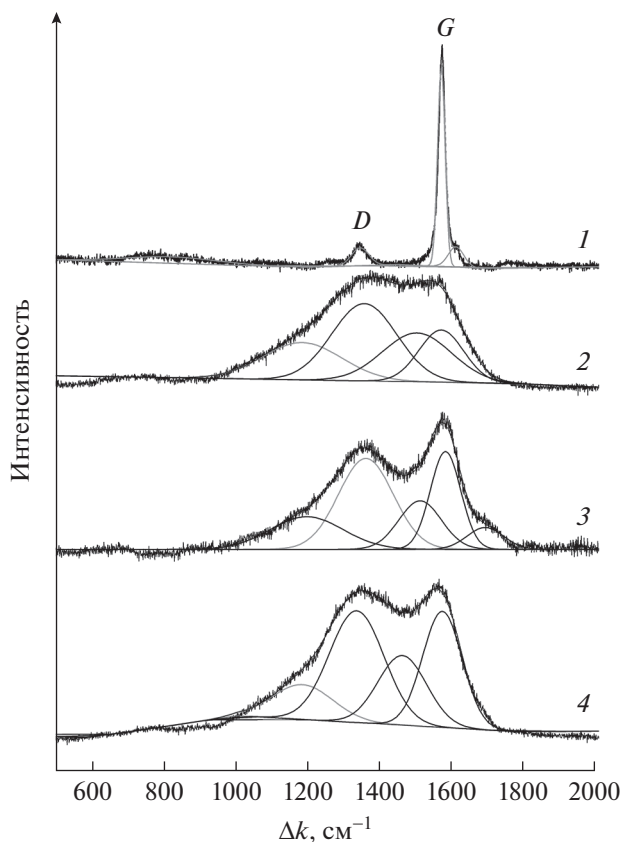


Рис. 3. Спектры КРС графитированного (1, 2) и неграфитированного (3, 4) волокон Zoltek PX35 до (1, 3) и после (2, 4) облучения ионами N_2^+ с энергией 30 кэВ при $T > 300^\circ\text{C}$.

лочки графитированного волокна, поскольку при графитации происходит рост кристаллитов и уменьшается угловой разброс их оси c .

Для анализа структурных изменений при гофрировании поверхности волокна использовали спектроскопию комбинационного рассеяния света (КРС). Спектры КРС необлученных волокон содержат характерные для графитоподобных материалов G -пик (пик графита) при смещениях частоты $\Delta k \approx 1580 \text{ см}^{-1}$ и D -пик при $\Delta k \approx 1350 \text{ см}^{-1}$, обусловленный дефектностью кристаллической структуры (рис. 3) [10]. Спектры КРС могут содержать также пики при $\Delta k = 1200, 1500$ и 1620 см^{-1} . Они присутствуют в спектрах, разупорядоченных или нанокристаллических графитоподобных материалов и связываются с нарушениями планарной структуры кристаллитов, рассеянием на границах при уменьшении кристаллитов до нанометрового размера, нарушением трансляционной симметрии, а также с ионными включениями в материалах и образованием цепочечных углеродных соединений [10–12].

Анализ спектров КРС необлученных волокон показывает пик при $\sim 1620 \text{ см}^{-1}$, который обозначается в литературе как D' и связывается с дефектами в структуре кристаллитов, обусловленных исходной ламеллярной структурой волокна. В случае неграфитированного волокна наблюдается его уширение и смещение в сторону высоких частот, не свойственное упорядоченному графиту [11]. Для разложения спектра КРС неграфитированного углеродного волокна из ПАН, в отличие от графитированного, необходимо рассматривать пики, проявляющиеся в разупорядоченных углеродных материалах при ~ 1200 и $\sim 1500 \text{ см}^{-1}$ (пик аморфного углерода A). Доминирование G -пика в спектре КРС графитированного волокна свидетельствует о более совершенной кристаллической структуре его оболочки по сравнению с неграфитированным волокном. С ростом температуры обработки интенсивности пиков при 1200 и 1500 см^{-1} и доля аморфного углерода уменьшаются и становятся исчезающе малыми в оболочке графитированного углеродного волокна при температурах обработки более 1800°C [9].

Ионное облучение может вплоть до аморфизации разупорядочивать структуру модифицированного слоя. Аморфизация наблюдается при температурах меньше температуры динамического отжига радиационных нарушений $T < T_a$ [3–7]. Это приводит к качественному изменению спектров КРС и появлению одного асимметричного пика при $\Delta k \approx 1560 \text{ см}^{-1}$, в отличие от облучения при $T > T_a$, когда происходит рекристаллизация структуры оболочки волокна.

В спектрах облученных азотом неграфитированных и графитированных углеродных волокон Zoltek PX35, как и в случае необлученного неграфитированного волокна, наблюдаются пики при 1200 и 1500 см^{-1} , D' -пик в спектрах облученных волокон не разрешается. Для спектров облученных образцов характерно увеличение интенсивности A -пики при общем увеличении полуширин пиков D и G .

Сравнительный анализ спектров КРС, полученных в настоящей работе, и гофрированных волокон ВМН-4 из ПАН, армирующих композит КУП-ВМ [6], показал значительное различие в степени упорядочения структуры в результате облучения ионами азота и инертных газов. Различия процессов гофрирования при облучении ионами азота и аргона связывают с особенностями динамического отжига радиационных нарушений в оболочке волокна из-за химической активности имплантированного азота и создания связей $\text{C}-\text{N}$ [6, 7]. Концентрация азота при высокодозном облучении графитоподобных материалов ионами N_2^+ с энергией 30 кэВ составляет около $10 \text{ ат. \%}$ [13]. Такая же концентрация получает-

ся и после облучения углеродного волокна из ПАН несепарированным пучком ионов азота с той же энергией 30 кэВ [14]. В случае ионов инертных газов с ростом температуры облучения в спектрах КРС прослеживается уменьшение аморфной составляющей при $\Delta k \approx 1500 \text{ см}^{-1}$ и все более четкое разделение G - и D -полос [3]. Сопоставляя изменения в спектрах КРС исходного волокна ВМН-4, вызванные облучением ионами аргона, с изменениями в спектрах КРС при увеличении температуры обработки углеродного волокна из ПАН [9] можно предположить, что облучение аргоном при 300°C приводит оболочку углеродного волокна в состояние, соответствующее температуре обработке не выше 1000°C , тогда как облучение ионами аргона при 600°C соответствует обработке волокна при температуре не выше 1400°C . Вид спектра КРС, облученного в настоящей работе ионами аргона углеродного волокна Zoltek PX35, соответствует облучению при температуре около 500°C , хотя температура графитовой подложки составляла всего 200°C . Такой градиент температуры между углеродным волокном и подложкой объясняется дополнительным разогревом волокна ионным пучком и ограниченной теплопроводностью волокнистого материала облучаемого образца. По этой же причине углы наклона гофров и их высота после облучения ионами аргона оказались не самыми большими, достигаемыми при температуре либо около 200°C , либо около 600°C [6].

При облучении ионами азота спектры КРС практически не изменяются с увеличением температуры облучения от 300 до 600°C , разделение G - и D -пигов менее выражено, чем в случае облучения ионами инертных газов [6], из-за их значительного уширения и большей доли аморфной составляющей. Такая же картина наблюдается и при облучении ионами азота углеродного волокна Zoltek PX35. Из рис. 3 видно, что облучение ионами азота неграфитированного и графитированного волокон Zoltek PX35 приводит к разупорядочению оболочки волокна, в результате которого спектры КРС после облучения становятся похожими на спектры КРС углеродного волокна из ПАН на начальном этапе карбонизации при значительной, до $6 \text{ ат. \%}$, концентрации азота [9]. Установленные в [9] корреляции спектров КРС с температурой обработки и механических свойств углеродного волокна позволяют предположить увеличение до 1.5 раза прочности на растяжение модифицированного слоя углеродного волокна Zoltek PX35 при уменьшении в 1.5 раза модуля упругости. Упорядочение структуры и возврат механических свойств к исходным возможен при дополнительной термообработке облученного волокна. По данным испытаний на термостойкость углеродного волокна из ПАН, гофрированного облучением ионами неона [15], гофрообраз-

ная микрогеометрия поверхности не изменяется, а эволюция спектров КРС с ростом температуры обработки соответствует характерному для отжига графитоподобных материалов упорядочению облученных поверхностных слоев [16].

Дополнительную информацию о структуре углеродных материалов содержат пики комбинационного рассеяния второго порядка при 2450, 2700, 2950 и 3250 см^{-1} [11, 12]. Анализ высокочастотной области спектров КРС (рис. 4) показывает, что интенсивность $2D$ -пики, являющегося обертоном D -пики, многократно уменьшается как в случае облученного, так и в случае неграфитированного волокна по сравнению с графитированным волокном. Видно, что в спектре КРС неграфитированного волокна $2D$ -пик практически не разрешается, образуя широкий купол в области смещений 2500–3200 см^{-1} , в отличие от облученных волокон. В спектрах облученных графитированного и неграфитированного волокон интенсивность $2D$ -пики приблизительно одинакова, а его ширина больше в случае неграфитированного волокна. Увеличение интенсивности $2D$ -пики в графитоподобных материалах связывают с возрастанием количества графеновых слоев в кристаллитах, размера кристаллитов и уменьшением расстояния между графеновыми слоями [12].

Углеродное волокно из ПАН на начальном этапе карбонизации содержит до 6 ат. % азота [9]. Такого же порядка величины достигает концентрация азота при облучении углеродного волокна ионами азота [14]. При анализе свойств углеродных волокон значительную роль отводят азоту, входящему в состав материала [9]. Отмечается, в частности, большое влияние остаточного азота на сшивание кристаллитов графита при карбонизации ПАН. Влияние соединений азота с углеродом на спектры КРС неоднократно анализировали в связи с исследованиями синтеза нитрида углерода [17]. Особое внимание спектроскопии КРС и свойствам азотсодержащих графитоподобных ($a\text{-C:N}$ — аморфные) и алмазоподобных ($ta\text{-C:N}$ — тетраэдрические аморфные) углеродных пленок уделяется в обзоре [18]. Отмечается небольшая разница между спектрами КРС нитридов углерода и углеродных пленок без включений азота в области 1000–2000 см^{-1} . Это приводит к тому, что связи углерода с азотом не изменяют значительно G - и D -пики, и поэтому по данным КРС трудно оценить, содержит ли углеродная пленка азот или нет. Отмечается также, что добавление азота в аморфные углеродные ($a\text{-C}$) пленки увеличивает их твердость и модуль упругости, особенно при температурах синтеза выше 200°C. Пленки $a\text{-C:N}$, сформированные при температуре выше 200°C, могут быть наноструктурированными, с сильной поперечной связью между графеновыми плоско-

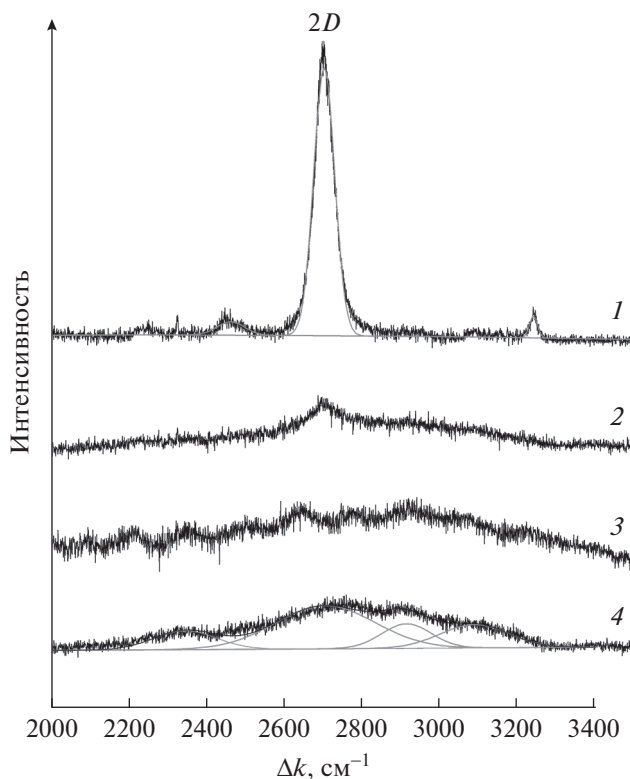


Рис. 4. Высокочастотные спектры КРС графитированного (1, 2) и неграфитированного (3, 4) волокон Zoltek PX35 до (1, 3) и после (2, 4) облучения ионами N_2^+ с энергией 30 кэВ при $T > 300^\circ\text{C}$.

стями. К увеличению твердости и модуля упругости в пленках $a\text{-C:N}$, как при увеличении доли sp^3 -углеродных связей в алмазоподобных $ta\text{-C}$, приводит увеличение беспорядка. Азот не вызывает значительную кластеризацию sp^2 -углеродных гексагонов, а приводит к увеличению перекрестных связей.

Что касается механизмов гофрирования углеродного волокна, то в [3] установлена связь ионно-индуцированного гофрирования с радиационно-индуцированными размерными изменениями в графите при нейтронном облучении [19–21]. Фундаментальной причиной размерных изменений являются сжатие в базисной плоскости графита и расширение в перпендикулярном базисной плоскости направлении (вдоль оси c) при радиационной генерации пар Френкеля. Целостность материала обеспечивается вследствие радиационно-индуцированной пластичности графита. При ионном облучении воздействию подвергается только тонкий поверхностный слой, порядка нескольких десятков нанометров. Радиационные процессы размерных изменений графитовых кристаллитов приводят к значительным механическим напряжениям между облучаемым слоем и остальной частью волокна. Если при нейтронном

облучении происходит радиационное формоизменение всего образца графитового материала, то при ионном облучении макроразмеры волокна измениться не могут, и аккомодация напряжений в оболочке путем пластической деформации вызывает ее гофрирование. Двойникование характерно для пластической деформации графита. Углы истинного двойникования с изломом базисных плоскостей составляют $35^{\circ}12'$ и $48^{\circ}18'$ [22] и близки к экспериментально найденным углам наклона граней гофров как в настоящей работе, так и в [3–7].

Причиной гофрирования поверхности могут быть, вообще говоря, не только размерные изменения поверхностного слоя. Гофрирование поверхности является, например, одним из эффектов механики деформируемого твердого тела [23, 24]. Несовместимость деформации поверхностного слоя и кристалла, обусловленная ослабленными силами связи и специфической структурой поверхностного слоя, несовместимость деформации пленки и подложки, обусловленная различием их характеристик, приводят при их сопряжении к гофрированию поверхности. В случае пленок наряду с упругой деформацией в виде гофров может происходить также формирование периодического рельефа в результате их пластической деформации. Локализация пластического течения поверхностного слоя приводит с увеличением деформации к формированию стационарных гофров.

Более близким аналогом ионно-индуцированного гофрирования поверхности углеродного волокна является формирование упорядоченных нано- и микроструктур на поверхности твердых тел при ионном и лазерном облучении [25, 26]. Разработанные к настоящему времени теоретические подходы позволяют не только описывать экспериментальные результаты, но и прогнозировать параметры и условия ионного и лазерного облучения для получения различных нано- и микроструктур [27–29]. Эта же задача актуальна и для практической разработки процессов ионно-индуцированного гофрирования углеродных волокон.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено субмикронное гофрирование поверхности неграфитированного (температура обработки 1400°C) и графитированного (температура обработки 2800°C) волокон Zoltek PX35 из ПАН высокодозным облучением ионами азота и аргона с энергией 30 кэВ. Установлено, что микрогеометрия облученной ионами азота поверхности неграфитированного и графитированного углеродных волокон характеризуется одним и тем же углом наклона граней гофров ($\sim 37^{\circ}$) и различается периодами и высотами гофров.

Облучение ионами азота неграфитированного и графитированного волокон Zoltek PX35 приводит к разупорядочению оболочки волокна, в результате которого спектры КРС после облучения становятся похожими на спектры КРС углеродного волокна из ПАН на начальном этапе карбонизации со значительной, до 6 ат. %, концентрацией азота. Это позволяет предположить, что прочность на растяжение модифицированного слоя углеродного волокна увеличивается при некотором уменьшении модуля упругости.

Дополнительную информацию о структуре оболочки углеродного волокна содержат пики комбинационного рассеяния второго порядка. Увеличение интенсивности 2D-пики в спектрах гофрированных структур говорит о возрастании в нанокристаллитах в оболочке волокна количества графеновых слоев и уменьшении расстояния между ними по сравнению с необлученным карбонизированным волокном.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Варшавский В.Я. Углеродные волокна. М.: Варшавский В.Я., 2005. 496 с.
2. Мелешко А.И., Половников С.П. Углерод, Углеродные волокна, углеродные композиты. М.: Сайнс-пресс, 2007. 192 с.
3. Андрианова Н.Н., Аникин В.А., Борисов А.М., и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 2. С. 140. <https://doi.org/10.3103/S106287381802003X>
4. Аникин В.А., Борисов А.М., Макунин А.В. и др. // Ядерная физика и инжиниринг. 2018. Т. 9. № 2. С. 122. <https://doi.org/10.1134/S1063778818110029>
5. Borisov A.M., Chechenin N.G., Kazakov V.A. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2019. V. 460. P. 132.
6. Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Казаков В.А. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2020. № 3. С. 20. <https://doi.org/10.1134/S1027451020020202>
7. Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Казаков В.А. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 6. С. 857. <https://doi.org/10.3103/S1062873820060039>
8. Варшавский В.Я., Маянов Е.П., Свиридов А.А. и др. // Композиты и наноструктуры. 2009. № 4. С. 19.
9. Yang F., Hu G., He H. et al. // J. Mater. Sci. 2019. V. 54. P. 8800.
10. Ferrari A.C., Robertson J. // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. P. 14095.
11. Pimenta M.A., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2007. V. 9. № 11. P. 1276.
12. Larouche N., Stansfield B.L. // Carbon. 2010. V. 48. № 3. P. 620.
13. Борисов А.М., Виргильев Ю.С., Машкова Е.С. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2008. № 1. С. 58. <https://doi.org/10.1007/s11700-008-1009-x>

14. *Ivanov M.V., Gavrilov N.V., Belyh T.A. et al.* // Surf. Coat. Technol. 2007. V. 201. P. 8326.
15. *Anikin V.A., Andrianova N.N., Borisov A.M. et al.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2017. V. 941. P. 012029.
16. *Niwase K.* // Int. J. Spectr. 2012. V. 2012. P. 197609.
17. *Muhl S., Mendes J.M.* // Diamond Related Mater. 1999. V. 8. P. 1808.
18. *Ferrari A.C., Robertson J.* // Phil. Trans. R. Soc. Lond. A. 2004. V. 362. P. 2477.
19. *Virgil'ev Yu.S., Kalyagina I.P.* // Inorg. Mater. Suppl. 1. 2004. V. 1. P. S33.
20. *Burchell T.D.* // MRS Bull. 1997. V. 22. № 4. P. 29.
21. *Blackstone R.* // J. Nucl. Mater. 1977. V. 65. P. 72.
22. *Журиков Е. И., Бубненко И.А., Дрёмов В.В. и др.* Графит в науке и ядерной технике. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2013. 163 с.
23. *Панин В.Е., Панин А.В.* // Физическая мезомеханика. 2005. Т. 8. № 5. С. 7.
24. *Шугуров А.Р., Панин А.В.* // Физическая мезомеханика. 2009. Т. 12. № 3. С. 23.
25. *Chan W.L., Chason E.* // J. Appl. Phys. 2007. V. 101. P. 121301.
26. *Емельянов В.И.* // Квантовая электроника. 1999. Т. 28. № 1. С. 2.
27. *Емельянов В.И.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2010. Т. 74. № 2. С. 124.
28. *Emel'yanov V.I., Seval'nev D.M.* // Laser Phys. 2011. V. 21. № 3. P. 566.
29. *Kim J.-H., Kim J.-S.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2016. V. 383. P. 59.

Submicron Corrugation of Polyacrylonitrile-Based Carbon Fiber under High-Fluence Ion Irradiation

N. N. Andrianova¹, A. M. Borisov^{1,2,*}, E. A. Vysotina³, M. A. Timofeev⁴,
E. S. Mashkova⁴, M. A. Ovchinnikov^{1,4}

¹Moscow Aviation Institute (National Research University), Moscow, 125993 Russia

²Moscow State University of Technology "STANKIN", Moscow, 127055 Russia

³Keldysh Research Center, Moscow, 125438 Russia

⁴Moscow State University, Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: anatoly_borisov@mail.ru

Submicron corrugation of the surface of non-graphitized (heat treatment temperature 1400°C) and graphitized (heat treatment temperature 2800°C) Zoltek PX35 carbon fibers from polyacrylonitrile by high-fluence irradiation with nitrogen and argon ions with an energy of 30 keV has been carried out. The microgeometry of the surfaces of non-graphitized and graphitized carbon fibers irradiated with nitrogen ions is characterized by the presence of corrugations with different periods and heights at the same inclination of their faces. The similarities and differences in the microstructure of the carbon fiber surface layer after heat treatment and ion irradiation according to Raman spectroscopy data are analyzed and discussed. The data obtained allow suggesting an increase in the tensile strength of the modified carbon fiber layer with a decrease in the elastic modulus. The reasons and conditions for corrugation of carbon fibers under ion irradiation are discussed.

Keywords: high-fluence ion irradiation, carbon fiber, corrugation, laser goniophotometry, Raman spectroscopy.