

На правах рукописи



Андрианова Наталья Николаевна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ
ВЫСОКОДОЗНОГО ИОННОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ
УГЛЕРОДНЫХ И КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ
ОБЕСПЕЧЕНИЯ ИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ**

Специальность

05.16.06 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Москва – 2020 г.

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 консультант: доктор физико-математических наук, профессор
Борисов Анатолий Михайлович

Официальные оппоненты: **Белкин Павел Николаевич**,
доктор технических наук, профессор, ФГБОУ
ВО «Костромской государственный
университет» (КГУ), профессор

Бубненко Игорь Анатольевич,
доктор технических наук, АО «Научно-
исследовательский институт конструкционных
материалов на основе графита «НИИГрафит»,
начальник научно-производственного отдела

Овчинников Виктор Васильевич,
доктор технических наук, профессор,
АО "Российская самолетостроительная
корпорация "МиГ", начальник лаборатории

Ведущая организация: ФГБОУ ВО "Национальный исследовательский
университет "МЭИ"

Защита состоится 28 апреля 2020 г. в 13⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д. 212.125.05 в ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» по адресу: г. Москва, ул. Оршанская, д.3. Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просим направлять по адресу: 125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4, МАИ, ученому секретарю диссертационного совета Скворцовой Светлане Владимировне и по электронной почте skvorcovasv@mat.i.ru

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВО МАИ (НИУ) и на сайте: https://mai.ru/upload/iblock/104/Dissertatsiya_Andrianova_NN.pdf

Автореферат разослан _____ 2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета, д.т.н.



С.В. Скворцова

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Углеродные и композиционные материалы рассматриваются в настоящее время одними из приоритетных в стратегических направлениях развития материалов и технологий. Они используются при изготовлении элементов конструкций для аэрокосмической техники, атомной и химической промышленности, металлургии, длительно работающих в условиях воздействия агрессивных сред, высоких температур и радиационных полей различной природы.

Для обеспечения функциональных свойств этих материалов, таких как эрозионная и радиационная стойкость, термостойкость, термическая совместимость в композитах, высокая удельная поверхность или сверхгладкая поверхность, все чаще применяются высокотехнологичные ионно-плазменные методы модифицирования и анализа поверхностного слоя материалов, включая *in situ* контроль технологических процессов. Широкие возможности таких методов обусловлены неравновесными процессами торможения ионов в их упругих и неупругих соударениях с атомами вещества материалов, вызывающих кардинальное модифицирование атомной и кристаллической структуры, морфологии поверхности и изменение свойств, которые не достижимы традиционными методами. Исследование физико-химических закономерностей высокодозного ионно-лучевого модифицирования поверхности углеродных и композиционных материалов для обеспечения их функциональных свойств и расширения спектра применения является актуальной научной задачей, имеющей важное практическое значение. Так, ионное облучение рассматривается как эффективный метод имитации нейтронного облучения для прогнозирования радиационной стойкости материалов в ядерных реакторах. Актуальным является исследование возможностей метода не только для сталей и сплавов, но и для оценки радиационной стойкости широко используемых в атомной энергетике углеродных материалов. Применение углеродных материалов в плазменных устройствах требует знаний их эрозионной стойкости, разработки методов по ее повышению при высокодозном ионном облучении в процессах длительной эксплуатации.

Эффективными являются ионно-плазменные методы для создания нанокompозитных покрытий и поверхностных слоев и обеспечивающие такие функциональные свойства материалов как высокая удельная поверхность, атомно-гладкая поверхность, коррозионная стойкость, износостойкость, необходимые электрофизические свойства. Перспективным является

использование недавно обнаруженного явления субмикронного гофрирования поверхности углеродного волокна при высокодозном ионном облучении. 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. Исследования по созданию новых углерод-углеродных и углерод-керамических композитов, армированных высокомодульными углеродными волокнами, являются крайне актуальными и входят в число важнейших научно-технологических российских и мировых приоритетов.

Цель работы: установление закономерностей влияния высокодозного облучения ионами азота и инертных газов на ионно-индуцированные эмиссионные процессы, изменение структуры и морфологии поверхности углеродных и композиционных материалов и разработка на этой основе ионно-плазменных методов их модифицирования для обеспечения требуемых функциональных свойств.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи:**

1. Изучение закономерностей эрозии (распыления), изменения структуры и морфологии поверхности поликристаллического и высокоориентированного пиролитического графитов, алмазов, углерод-углеродных композиционных материалов на основе полиакрилонитрильного (ПАН) и гидратцеллюлозного (ГЦ) волокна при высоких флюенсах облучения ионами инертных газов и азота с энергией 10 – 30 кэВ.

2. Разработка ионно-лучевой методики определения порогового уровня радиационных нарушений, приводящих к аморфизации углеродных и композиционных материалов при высокодозном ионном облучении, апробация методики оценки радиационной стойкости для поликристаллических графитов, высокоориентированного пиролитического графита и углерод-углеродных композиционных материалов на основе ПАН и ГЦ волокна.

3. Исследование закономерностей изменения структуры и морфологии поверхности стеклоуглеродов в зависимости от температуры и энергии ионов при высокодозном облучении.

4. Изучение физико-химических закономерностей ионно-лучевого модифицирования поверхности углеродных волокон при высоких флюенсах облучения ионами инертных газов и азота с энергией 10 – 30 кэВ.

5. Исследование закономерностей изменения структуры и морфологии поверхности стеклокерамики, состава и эмиссионных свойств углерод-керамических композиционных материалов с карбидокремниевой матрицей и с армирующими углеродными волокнами.

6. Разработка ионно-плазменных методов модифицирования и исследования углеродных и композиционных материалов.

Научная новизна работы

1. Разработана и теоретически обоснована методика оценки радиационной стойкости углеродных материалов на основе анализа температурных и энергетических изменений коэффициента ионно-электронной эмиссии при высокодозном облучении ионами с энергией 10 – 30 кэВ. Определены пороговые уровни первичных радиационных нарушений в числе смещений на атом, приводящих к аморфизации образцов графита, стеклоуглерода и углеродных композитов.

2. Установлено, что двукратно повышенный коэффициент распыления высокоориентированного пиролитического графита при высокодозном облучении ионами Ar^+ с энергией 30 кэВ при температурах 300 – 400°C обусловлен формированием на поверхности микрорельефа в отличие от наноразмерного рельефа, образующегося при температурах ниже ионно-индуцированного текстурного перехода (150°C).

3. Доказано, что гистерезис температурной зависимости ионно-электронной эмиссии при высокодозном ионном облучении высокоориентированного пирографита обусловлен эффектом глубокого модифицирования поверхности, при котором изменение структуры происходит на глубину до 1000 нм, что более чем на порядок превышает проективный пробег ионов.

4. Установлено, что структура поверхности стеклоуглеродов сильно зависит от температуры нагрева (T) при ионном облучении: в интервале температур 30 – 140°C облучение приводит к разупорядочению структуры и образованию воронкообразных усадочных ямок с поперечным размером до 500 нм, при $T = 140 – 250^\circ C$ формируется нанокристаллическая структура с наностеночной морфологией ячеек размером до 150 нм, дальнейшее повышение температуры до 600°C приводит к их укрупнению и возврату к исходной структуре стеклоуглерода. Образование новых структур имеет пороговые значения по уровню первичных радиационных нарушений.

5. Установлено, что модифицирование углеродного волокна с текстурированной оболочкой при высокодозном облучении ионами аргона, неона и азота с энергией 10 – 30 кэВ приводит к её аморфизации при нагреве ниже температуры динамического отжига радиационных нарушений или рекристаллизации при нагреве выше этой температуры и сопровождается формированием изотропной структуры. Показано, что в процессе рекристаллизации происходит деформация поверхности углеродных волокон с образованием «гофров». Явление гофрирования проявляет пороговый характер по уровню первичных радиационных нарушений. Показана возможность ионно-индуцированной графитизации поверхности углеродного волокна на основе вискозы.

6. Выявлена связь ионно-лучевого гофрирования углеродных волокон с радиационными размерными изменениями углеродных материалов при нейтронном облучении. Предложен и экспериментально подтвержден механизм процесса гофрирования за счет релаксации ионно-индуцированных механических напряжений в оболочке волокна и пластической деформации двойникованием.

7. Теоретически обоснован и экспериментально подтвержден эффект гофрирования углеродных волокон на основе полиакрилонитрила при высокодозном облучении ионами гелия с энергией 1 – 3 кэВ.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Разработаны методики оценки радиационной стойкости и пороговых уровней первичных радиационных нарушений, приводящих к образованию новых поверхностных структур при ионном облучении углеродных и композиционных материалов.

2. Определены температурные и энергетические режимы ионного облучения стеклоуглеродов и высокоориентированного пирографита для получения наностеночных структур с низковольтной автоэлектронной эмиссией.

3. Разработаны режимы ионно-лучевой полировки оптических деталей из стеклокерамики пучком ионов аргона с энергиями 10 - 30 кэВ, обеспечивающие шероховатость поверхности (R_a) 0.5 нм.

4. Разработана методика высокодозного ионно-лучевого модифицирования поверхности высокомодульных углеродных волокнистых наполнителей композитов по флюенсу, сорту и энергии ионов.

5. Предложены способы получения и ионно-лучевого модифицирования углеродных тканей для армирования композитов с использованием высокопроизводительных плазменных ускорителей и рулонных технологий.

6. Разработаны и используются в НИИЯФ имени Д.В. Скобельцына МГУ имени М.В. Ломоносова и АО "Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита "НИИГрафит" методики исследования структуры поверхностного слоя углеродных материалов и композитов.

7. Результаты работы используются в учебном процессе МАИ (НИУ) для подготовки бакалавров по направлению 12.03.05 «Лазерная техника и лазерные технологии» в курсе «Физические основы эллионных технологий», бакалавров по направлению подготовки 12.03.01 «Приборостроение» в курсе «Высокоэнергетические технологии в приборостроении», магистров по направлению подготовки 12.04.01 «Приборостроение» в курсе «Эллионные технологии в приборостроении», а также аспирантов по направлению подготовки 12.06.01 «Фотоника, приборостроение, оптические и биотехнические системы и технологии».

Достоверность основных положений и научных выводов обеспечивается большим экспериментальным материалом, полученным с использованием современной аппаратуры, надежных и независимых методов исследования, включающих электронную и оптическую микроскопию, рентгеновский структурный анализ и электронографию, спектрометрию Резерфордского и ядерного обратного рассеяния, спектроскопию комбинационного рассеяния, сравнением с результатами тестированных компьютерных программ моделирования взаимодействия атомных частиц с твердым телом (SRIM, TRIM.SP, OKSANA), сравнением и согласием экспериментальных результатов с литературными данными, полученными при сопоставимых условиях.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Теоретически обоснованная и экспериментально апробированная методика оценки порогового уровня первичных радиационных нарушений, приводящих к аморфизации углеродных материалов, обеспечивающая определение радиационной стойкости углеродных материалов путем анализа температурных и энергетических изменений коэффициента ионно-электронной

эмиссии при высокодозном облучении ионами с энергией 10 – 30 кэВ.

2. Закономерности влияния высокодозного распыления ионами Ar^+ с энергией 30 кэВ на изменение структуры поверхности высокоориентированного пиролитического и силицированного графита, углерод-углеродных и углерод-керамических композиционных материалов, позволяющие прогнозировать и обеспечивать ионно-лучевую эрозионную стойкость материалов.

3. Закономерности влияния высокодозного ионного облучения высокоориентированного пирографита на изменение эмиссионных свойств, обеспечивающие определение критического уровня первичных радиационных нарушений, вызывающего эффекты глубокого модифицирования материала.

4. Закономерности влияния высокодозного ионно-лучевого модифицирования на характер структурных изменений поверхности стеклоуглеродов, обеспечивающие получение наностеночной структуры поверхности с низковольтными автоэмиссионными свойствами.

5. Закономерности структурных изменений углеродных волокон при высокодозном облучении ионами аргона, неона и азота с энергией 10 – 30 кэВ, обеспечивающих получение волокна с гофрированной поверхностью.

6. Корреляцию ионно-лучевого гофрирования углеродных волокон с радиационными размерными изменениями углеродных материалов при нейтронном облучении и механизм процесса гофрирования.

7. Методика ионно-лучевой полировки поверхности оптических деталей из стеклокерамики, обеспечивающая сглаживание поверхности до значений шероховатости $R_a = 0.5$ нм.

8. Методика модифицирования поверхности высокомодульных углеродных волокнистых наполнителей композитов ионами гелия с энергией 1 – 3 кэВ, обеспечивающая высокопроизводительное получение волокна с гофрированной поверхностью.

Апробация работы

Материалы диссертации докладывались и обсуждались на 62 отечественных и международных научных конференциях, совещаниях и семинарах с 2008 по 2019 г., среди которых 38 - 49 Международные конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами (Москва, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019), XIX - XXIV Международные конференции "Взаимодействие ионов с поверхностью" (Москва, 2009, 2011, Ярославль, 2013, Москва, 2015, 2017,

2019), II, III, V, VII Всероссийские конференции школы молодых ученых и специалистов "Физические и физико-химические основы ионной имплантации" (Казань, 2008, Н. Новгород, 2010, 2014, 2018), 5-ая Конференция по физической электронике (Ташкент, Узбекистан, 2009), 11-th International Symposium on Materials in Space Environment (ISMSE 2009, Aix en Provence, France, 2009), Всероссийская научно-техническая конференция «Новые материалы и технологии» (НМТ-2010, Москва, 2010, НМТ-2012, Москва, 2012), 20-th International Conference on Ion Beam Analysis (IBA 24, Itapema, Brasil, 2011), 9 и 10 Всероссийские семинары «Проблемы теоретической и прикладной электронной и ионной оптики» (Москва, 2009, 2011), 2nd Adriatic school on nanoscience (ASON-2, Dubrovnic, Croatia, 2012), Международный семинар «Физика лазерных процессов и применения» (PHLPA-12, Рязань, 2012), 23-26 International Conferences on Atomic Collisions in Solids (ICACS-23, Phalabora, South Africa, 2008, ICACS-24, Krakow, Poland, 2010, ICACS-25, Kioto, Japan, 2012, ICACS-26, Debrecen, Hungary, 2014), 7 - 13 Всероссийские с международным участием научно-технические конференции «Быстрозакаленные материалы и покрытия» (Москва, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014), 14 - 16 Международные научно-технические конференции «Быстрозакаленные материалы и покрытия» (Москва, 2016, 2018, 2019), XLIII Международная Звенигородская конференция по физике плазмы и управляемому термоядерному синтезу (Звенигород, 2016), 15, 16 Межвузовские научные школы молодых специалистов «Концентрированные потоки энергии в космической технике, электронике, экологии и медицине» (Москва, 2014, 2015), Международная научно-техническая конференция «Электроника-2015» (Москва, 2015), 10-ая Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технологии» (Троицк, 2016), III Международная конференция "Лазерные, плазменные исследования и технологии ЛаПлаз-2017" (Москва, 2017), 24, 25 и 26-я Всероссийские научно-технические конференции с международным участием «Вакуумная техника и технологии» (Санкт-Петербург, 2017, 2018 и 2019), XXII Международная конференция «Взаимодействие плазмы с поверхностью» (Москва, 2019).

Публикации и личный вклад автора

Основные научные результаты диссертации получены автором лично или при определяющем вкладе со стороны автора. Все экспериментальные исследования планировались и выполнялись при непосредственном участии автора, под её руководством, или в сотрудничестве с научным консультантом,

профессором Борисовым А.М., и группой профессора Машковой Е.С. (НИИЯФ МГУ). Автор принимала непосредственное участие в постановке задач работы, обработке полученных результатов, их анализе и обобщении, формулировке выводов и научных положений. Разработка стенда и методики лазерной гониофотометрии, алгоритмов оценки уровня первичных радиационных нарушений с учетом движения границы поверхности при ионно-лучевом воздействии, а также большинство аналитических расчетов и моделирование выполнено автором лично, или при её непосредственном участии.

Основные результаты по теме диссертации представлены в 79 работах, в том числе в 40 статьях, опубликованных в рецензируемых научных журналах из перечня ВАК РФ, и в 2 патентах РФ на изобретение. Список основных публикаций приведён в конце автореферата.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, семи глав, заключения, списка цитируемой литературы, включающего 299 наименований, и приложений. Объем диссертации составляет 273 страницы машинописного текста, включая 132 рисунка и 4 таблицы.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** приводится обоснование выбора темы диссертационной работы и ее актуальности. Сформулированы цель и задачи работы, научная новизна, практическая значимость и основные положения, выносимые на защиту, описаны структура и объем диссертации. Содержатся сведения об апробации работы и публикациях.

Глава 1. Фундаментальные процессы при ионном облучении материалов и их особенности для углеродных материалов

Наряду с описанием фундаментальных процессов при ионном облучении материалов – имплантации, генерации дефектов, развития рельефа поверхности и эмиссионных процессов, включающих распыление и ионно-электронную эмиссию, рассмотрены вопросы как экспериментального, так и теоретического изучения этих процессов в условиях высокодозного ионного облучения. Особое внимание обращено на работы автора, в которых изучались вопросы взаимосвязи этих фундаментальных процессов для углеродных материалов при облучении ионами азота и инертных газов с энергиями 10 – 30 кэВ. Показано, что измерение температурных зависимостей ионно-электронной эмиссии для

углеродных материалов является эффективным методом мониторинга структурного состояния поверхностного слоя.

Универсальной характеристикой радиационного воздействия, позволяющей проводить сопоставление данных при различных условиях облучения материалов (вид радиации, энергия, флюенс облучения), является уровень радиационных нарушений, количественной мерой которого является среднее число смещенных атомов на атом материала США, dpa . Согласно ASTM/E 521-89 уровень первичных радиационных нарушений или доза облучения $\nu = \phi \cdot t \cdot \sigma_{dam}$, где σ_{dam} – сечение дефектообразования; произведение плотности потока частиц на время облучения $\phi \cdot t$ – флюенс облучения. По уровню радиационных повреждений ν оценивают радиационную стойкость углеродных материалов в атомных реакторах и термоядерных устройствах. Отмечается, что ионное облучение рассматривают как экспрессный метод имитации нейтронного облучения, позволяющий за небольшие промежутки времени имитировать трудоемкие испытания материалов в ядерных реакторах.

Специфика типа химической связи и анизотропия физических свойств графита приводит к тому, что влияние радиационных нарушений на свойства углеродных материалов больше, чем для металлов. Значительные эффекты радиационных нарушений происходят при комнатной температуре, когда радиационные дефекты в металлах практически отжигаются.

Глава 2. Экспериментальное оборудование и методы исследования

Высокодозное ионное облучение проводили на масс-монохроматоре НИИЯФ МГУ и ионно-лучевой установке МИМ-50 МАИ (НИУ), позволяющих получать сепарированные по массам пучки ионов Ar^+ , Ne^+ и N_2^+ с сечением 0.3 см^2 и плотностью тока до 0.5 мА/см^2 . Держатели мишени позволяют варьировать угол падения ионов и температуру образцов. Для охлаждения использовали проточную воду или жидкий азот, для нагрева – плоский танталовый нагреватель. При мониторинговании процесса облучения периодически с интервалом 1 – 3 минуты (по флюенсу $10^{16} - 10^{17}$ ион/ см^2) фиксировали ионный ток на мишень I_i , ток коллектора вторичных электронов I_e , температуру мишени и давление в камере. По этим данным определяли флюенс ионного облучения и анализировали зависимости коэффициента ионно-электронной эмиссии $\gamma = I_e/I_i$ от флюенса и температуры мишени. Приборная погрешность измерения $\gamma < 3\%$. Длительность облучения варьировали от десятков минут до нескольких часов (по флюенсу $10^{18} - 10^{19}$ ион/ см^2). Коэффициент распыления Y определяли по потере веса

мишени и флюенсу облучения. Измерения проводили с помощью весов HR-202i с младшим разрядом дискретной шкалы 0.01 мг. Морфологию поверхности до и после облучения исследовали с помощью оптического микроскопа Axiostar plus, растровых электронных микроскопов LEO 1430-vp и Lura 3 TESCAN, зондового микроскопа Femtoscan. Для количественного анализа микрогеометрии использовали метод лазерной гониофотометрии (ЛГФ). Кристаллическую структуру образцов исследовали с помощью рентгеновского и электронографического анализа. Рентгеновский анализ проводили на дифрактометре ДРОН-4 с фокусировкой по Бреггу-Брентано в CuK_α -излучении. Рентгеновский анализ отражает объемную структуру образцов. Исследования методом дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭО), позволяющим получать информацию от 1 – 2 монослоев поверхности, проводили на электронографе ЭМР-102 при ускоряющем напряжении 50 кВ и токе электронов 50 мкА. Исследования структуры проводили также с помощью спектрометра комбинационного рассеяния света Horiba Jobin Yvon T64000 при возбуждении лазерным излучением с длинами волн 514, 488 нм и 244 нм. Для некоторых образцов на спектрофотометре-флюориметре SFF-2 «FLUORAN» измеряли спектры фотолюминесценции. Автоэмиссионные свойства изучали с помощью широкоапертурного диодного тестера низковольтной автоэлектронной эмиссии. Элементный анализ методом спектрометрии резерфордовского обратного рассеяния (РОР) проводили на электростатическом ускорителе НИИЯФ МГУ и методом спектрометрии ядерного обратного рассеяния (ЯОР) на циклотроне НИИЯФ МГУ. Приведены сведения о программах компьютерного моделирования взаимодействия ионов с твердыми телами, описания разработанных и использованных в диссертации методиках определения стационарного уровня первичных радиационных нарушений и методах его варьирования при высокодозном ионном облучении.

При высоких флюенсах ионного облучения после распыления слоя порядка глубины образования дефектов $x = R_d$ устанавливается стационарный профиль уровня радиационных нарушений

$$v(x) = \frac{n_0}{Y} \int_x^{R_d} dx' \cdot \sigma_{dam}(x') \quad (1)$$

Показано, что при нормальном падении ионов на мишень

$$v(x) = v_0 \left(1 - \frac{x}{R_d}\right), \quad x \leq R_d \quad (2)$$

с максимальным значением СНА на поверхности $x = 0$

$$v_0 = \frac{R_d}{\Delta x} \cdot \frac{5.26}{\alpha(M_2/M_1)} \cdot \frac{E_c}{E_d}, \quad (3)$$

где $\Delta x \approx 5 \text{ \AA}$ – характеристическая глубина выхода распыленных атомов, E_c и E_d – энергии связи атомов на поверхности и дефектообразования в материале мишени, $\alpha(M_2/M_1) \approx 0.2$. На рисунке 1 численно рассчитанная по формуле (1) величина среднего уровня $\langle v \rangle = v_0/2$ приведена в зависимости от проективного пробега ионов R_p .

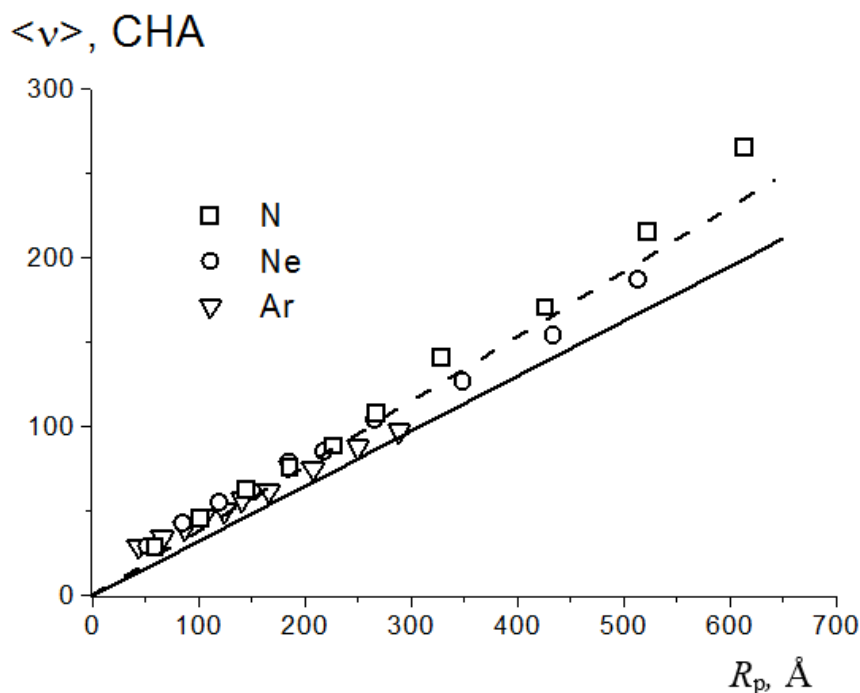


Рисунок 1. Сравнение аналитического расчета среднего стационарного уровня повреждений $\langle v \rangle = v_0/2$ от проективного пробега ионов, формула (3), с компьютерными расчетами, формула (1), для ионов N^+ (□), Ne^+ (○) и Ar^+ (▽) с энергией от 2 до 30 кэВ.

Зависимости $\langle v \rangle (R_p)$ для всех используемых ионов N^+ , Ne^+ и Ar^+ в интервале энергий 2 – 30 кэВ близки друг к другу и могут быть аппроксимированы единой линейной функцией, показанной на рисунке пунктиром. Это же следует из аналитической формулы (3) при $R_d = R_p$. Таким образом, варьирование стационарного уровня радиационных нарушений v при высокодозном ионном облучении достигается путем изменения проективного пробега R_p , который практически линейно зависит от энергии бомбардирующих ионов. При облучении ионами азота, неона и аргона с энергией от 2 до 30 кэВ уровень первичных радиационных повреждений $v_0/2$ изменяется от 25 до 250 СНА.

Глава 3. Физико-химические закономерности высокодозных ионно-индуцированных процессов для углеродных материалов

Приводятся описание и характеристики исследованных образцов – пиролитического графита марки УПВ-1 (производство НИИГрафит, Москва), температура получения которого 2100°C, и рекристаллизованного в процессе термомеханической обработки при температуре 3000°C, высокоориентированного пирографита (ВОПГ) УПВ-1Т (НИИГрафит), поликристаллических мелкозернистых графитов МПГ-8 (НИИГрафит) и РОСО-АХФ-5Q (производство США), стеклоуглеродов марок СУ-850, СУ-1300, СУ-2000 и СУ-2500 (НИИГрафит), отличающиеся конечной температурой термообработки 850, 1300, 2000 и 2500°C, синтетических монокристаллических алмазов. Анализировали влияние радиационных нарушений на микроструктуру и ионно-электронную эмиссию пиролитических графитов, процесс высокодозного распыления ВОПГ, ионно-индуцированную морфологию и автоэлектронную эмиссию его поверхности и стеклоуглеродов.

Выявлено сходство процесса накопления радиационных нарушений в объеме при нейтронном облучении и в поверхностном слое при ионном облучении пиролитических графитов. Ионно-индуцированная текстурная перестройка в поверхностном слое ВОПГ аналогична происходящей в объеме при нейтронном облучении.

Высокодозное ионное облучение ВОПГ может приводить к эффектам глубокого модифицирования, зависящим от температуры облучения, с изменением морфологии и структуры на глубину до 1000 нм. Это приводит к появлению гистерезиса температурных зависимостей ионно-электронной эмиссии. Проведены оценки критического уровня первичных радиационных нарушений, вызывающих данные эффекты.

При высоких флюенсах облучения ионами Ar^+ с энергией 30 кэВ при температурах от комнатной до 400 °С у ВОПГ формируются четыре модификации поверхности, отличающиеся как рельефом, так и кристаллической структурой поверхностного слоя. Получаемые при температурах 90, 250 и 400 °С выбраны для измерения коэффициента распыления УПВ-1Т. Исходная зеркальная поверхность УПВ-1Т остается относительно гладкой при ионном облучении по нормали лишь при температурах, меньших температуры ионно-индуцированного текстурного перехода $T_t \approx 150$ °С, см. рисунок 2(а и б). На поверхности при этом образуются системы наноразмерных холмов и впадин, образование которых может являться следствием нестабильности процесса эрозии.

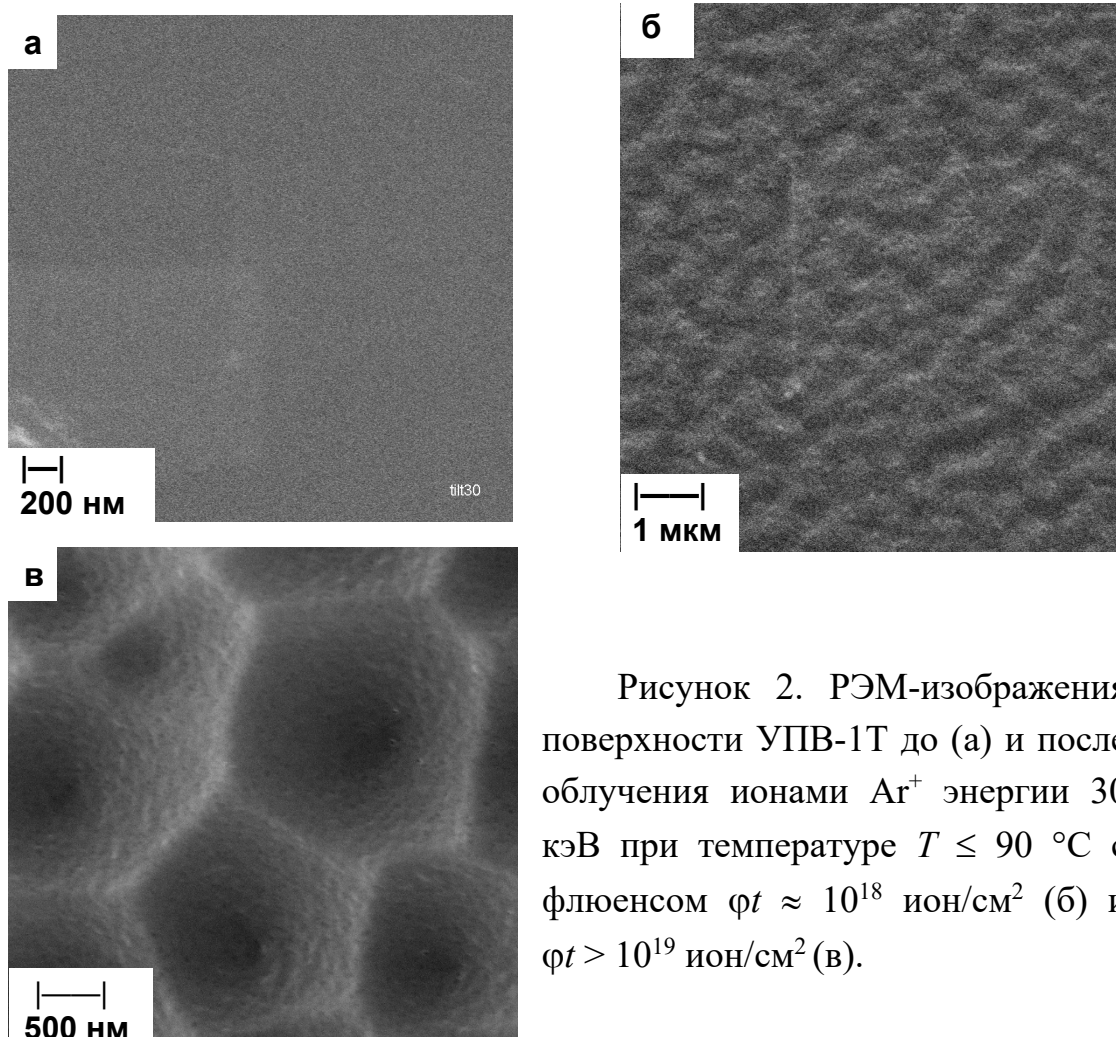


Рисунок 2. РЭМ-изображения поверхности УПВ-1Т до (а) и после облучения ионами Ar^+ энергии 30 кэВ при температуре $T \leq 90$ °С с флюенсом $\varphi t \approx 10^{18}$ ион/см² (б) и $\varphi t > 10^{19}$ ион/см² (в).

Ионное облучение при $T \approx 250$ °С приводит к развитой морфологии поверхности в виде квазипериодической системы сросшихся хребтов с игольчатыми вершинами, рисунок 3а. Облучение при $T \approx 400$ °С приводит к мозаичной структуре из кратеров с уплощенным дном диаметром 1.5 - 3 мкм, окруженных стенками сросшихся конусов. Увеличение флюенса облучения на порядок приводит к существенным изменениям морфологии. При $T < T_t$ происходит укрупнение структуры и образование ограниченных лунок с наноразмерной шероховатостью их поверхности, рисунок 2в. При $T = 250$ °С увеличение флюенса приводит к росту амплитуды рельефа, тогда как при $T = 400$ °С мозаичная структура трансформируется и становится похожей на рельеф при $T = 250$ °С, рисунок 3. Подобие морфологии при $T = 250$ и 400 °С особенно хорошо видно в РЭМ при нормальном падении зондирующих электронов, рисунок 3(б,г). Учитывая исходную мозаичную структуру УПВ-1Т, можно предположить, что окружающие кратеры хребты при $T = 400$ °С образуются на границах кристаллитов, и распыление последних приводит к эффекту «зарастания» кратеров с уплощенным дном.

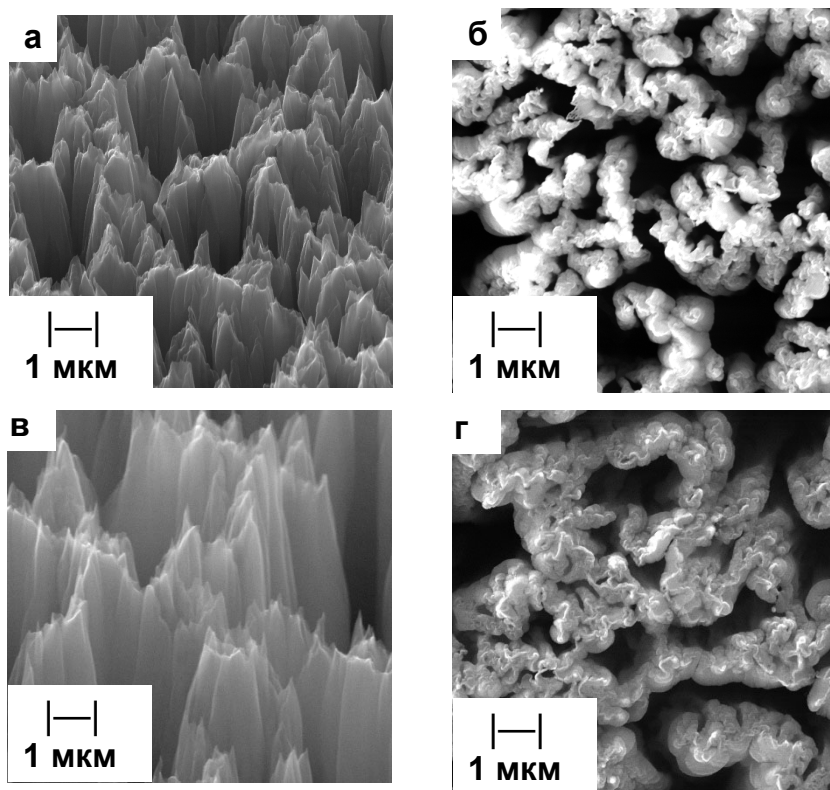


Рисунок 3. РЭМ-изображения поверхности УПВ-1Т после облучения ионами Ar^+ энергии 30 кэВ при различных температурах мишени $T = 250\text{ }^{\circ}C$ (а,б) и $T = 400\text{ }^{\circ}C$ (в, г). $\phi t > 10^{19}$ ион/см². Наклон образца при съемке в РЭМ 30° (а,в) и 0° (б,г).

Описанные ионно-индуцированные структуры поверхности УПВ-1Т получены после многократных циклов распыления с измерением в каждом цикле коэффициента распыления Y весовым методом, рисунок 4. Оказалось, что коэффициент распыления в пределах разброса данных принимает стабильное значение практически после первого облучения с флюенсом $\sim 10^{18}$ ион/см² и составляет $Y \approx 1$ при температуре $90\text{ }^{\circ}C$ и $Y \approx 2$ при температурах 250 и $400\text{ }^{\circ}C$.

Таким образом, развивающийся при повышенных температурах ионно-индуцированный рельеф приводит к двукратному увеличению коэффициента распыления по сравнению с распылением относительно гладкой поверхности при температуре $T < T_i$. На рисунке 4 также отмечены значения Y для плоской и цилиндрической поверхности, рассчитанные с использованием зависимости $Y(\theta)$ по данным моделирования с помощью программы TRIM.SP. Неплохое согласие расчетов с экспериментом представляется не случайным. Морфологическим элементом волокнистой микроструктуры поверхности УПВ-1Т после облучения при температурах 250 и $400\text{ }^{\circ}C$, видимой в РЭМ в

направлении падения ионов, рисунок 3(б,г), служат образования цилиндрической формы с осью параллельной поверхности.

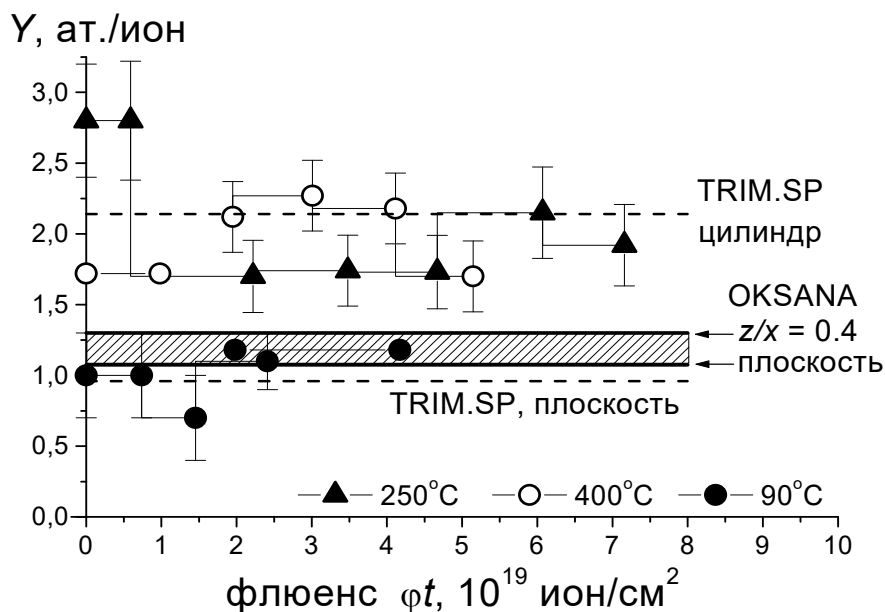


Рисунок 4. Зависимости коэффициента распыления поверхности УПВ-1Т от флюенса облучения ионами Ar^+ энергии 30 кэВ при различных температурах мишени. Приведены также результаты компьютерного моделирования.

Проведенное моделирование В.И. Шульгой по программе OKSANA позволило оценить отношение амплитуды к половине периода рельефа z/x , приводящего в эксперименте к минимальному значению ($Y \approx 1$) при температуре ≤ 90 °С. С учетом разброса данных измерений верхний предел отношения z/x может быть оценен как $z/x < 0.4$. Такое ограничение в развитии ионно-индуцированной морфологии представляется уникальным и присущим, в отличие от поликристаллических и аморфных углеродных материалов, только высокоориентированному пирографиту.

Графитизация аморфных слоев представляет значительный интерес для создания приборов со структурами алмаз-графит, и ионное облучение является эффективным методом получения подобных ультратонких слоев алмаза, создания микроструктур для оптоэлектронных приборов с помощью фокусированных ионных пучков. Экспериментально исследовано модифицирование грани (111) синтетического алмаза при высокодозном облучении ионами Ar^+ энергии 30 кэВ. С помощью метода КРС показано, что ионное облучение при температуре 400 °С приводит к проводящему графитоподобному слою, сравнимому по глубине с проективным пробегом ионов. Высокодозное ионное облучение приводит к подавлению исходной

фотолюминесценции алмаза и к появлению слабой фотолюминесценции со спектром, характерным для ювелирных алмазов.

Глава 4. Ионно-индуцированные структуры графитов и стеклоуглеродов и условия их формирования

Предложена и теоретически обоснована методика определения порога радиационного разупорядочения для поликристаллических графитов и сделаны соответствующие расчеты для стеклоуглеродов. Температура ионно-индуцированного динамического отжига T_a радиационных нарушений приходится на температуры выше комнатной. Во многих ионно-плазменных технологических процессах при $T < T_a$ необходимо учитывать накопление радиационных повреждений, оценивать степень разупорядочения или долю f_a аморфной фазы в материале. Для f_a характерной является ступенчатая зависимость от уровня радиационных нарушений v . Если эту зависимость представить erf-функцией (функцией ошибок)

$$f_a = \frac{1}{2} \{1 + \operatorname{erf} [(v - v_a) / k]\}, \quad (4)$$

то v_a имеет смысл критического уровня аморфизации с масштабным коэффициентом k .

Измерения температурных зависимостей коэффициента ионно-электронной эмиссии $\gamma(T)$, как метод *in situ* мониторинга структурных изменений, позволяет определить критическую дозу v_a для поликристаллических графитов экспериментально. Эта возможность обусловлена ступенчатым ростом γ для углеродных материалов при температуре динамического отжига T_a . Результаты измерений температурных и энергетических зависимостей коэффициента ионно-электронной эмиссии для поликристаллического графита МПГ-8 при высоких флюенсах облучения ионами Ar^+ и Ne^+ приведены на рисунке 5.

При облучении с энергией 30 кэВ зависимости $\gamma(T)$ для двух типов ионов являются немонотонными и проявляют ступенчатый характер, свойственный углеродным материалам при изменении структуры при температуре T_a динамического отжига радиационных нарушений. Анализ кристаллического состояния поверхностного слоя облучаемых материалов с помощью ДБЭО показал большие различия для образцов, облученных при комнатной (RT) и повышенной (HT) температурах. Для МПГ-8, облученного при $T = 400^\circ\text{C}$ ДБЭО показывает, что система дифракционных колец на электронограммах является характерной для решетки графита, в то время как для образцов облученных при

комнатной температуре ($T < T_a$) дифракционная картина представляет собой аморфное гало, поскольку облучение приводит к разупорядочению структуры.

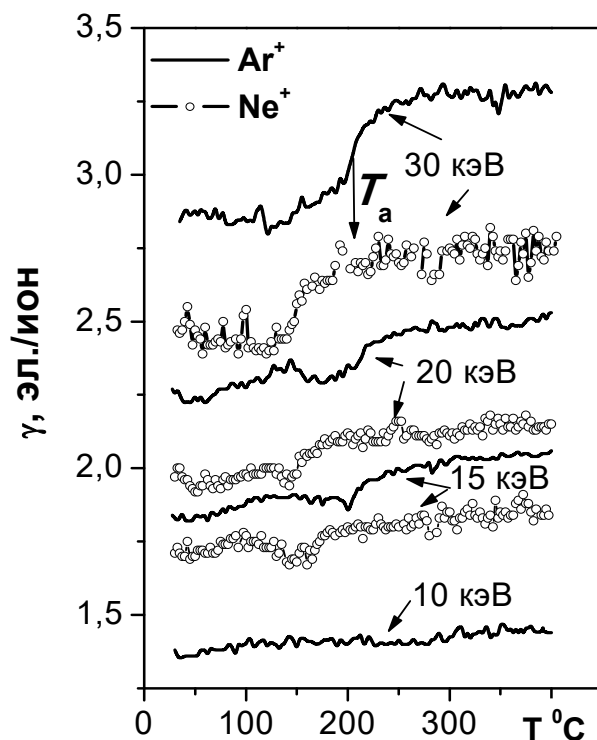


Рисунок 5. Температурные зависимости коэффициента ионно-электронной эмиссии γ при облучении графита МПГ-8 ионами аргона и неона с энергией 10 - 30 кэВ.

Для определения величины критического уровня ν_a радиационных нарушений, приводящих при комнатной температуре к аморфизации графита, предлагается анализ экспериментальных зависимостей отношения $\frac{\gamma_{HT}}{\gamma_{RT}}(E)$ на основе теории кинетической ионно-электронной эмиссии, рисунок 6. Здесь γ_{HT} – коэффициента ионно-электронной эмиссии при температуре $T = 400^\circ\text{C}$ ($T > T_a$) и γ_{RT} – значение при комнатной температуре (RT), т.е. когда $T < T_a$.

Отношение γ_{HT}/γ_{RT} определяется выражением

$$\frac{\gamma_{HT}}{\gamma_{RT}} = \frac{\lambda_{HT} [1 - \lambda_{HT} / R_e (1 - \exp(-R_e / \lambda_{HT}))]}{\lambda_{RT} [1 - \lambda_{RT} / R_e (1 - \exp(-R_e / \lambda_{RT}))]}, \quad (5)$$

зависящим только от энергии E ионов, поскольку величина пути, на котором бомбардирующий ион сохраняет способность ионизовать атомы мишени, $R_e \propto E$.

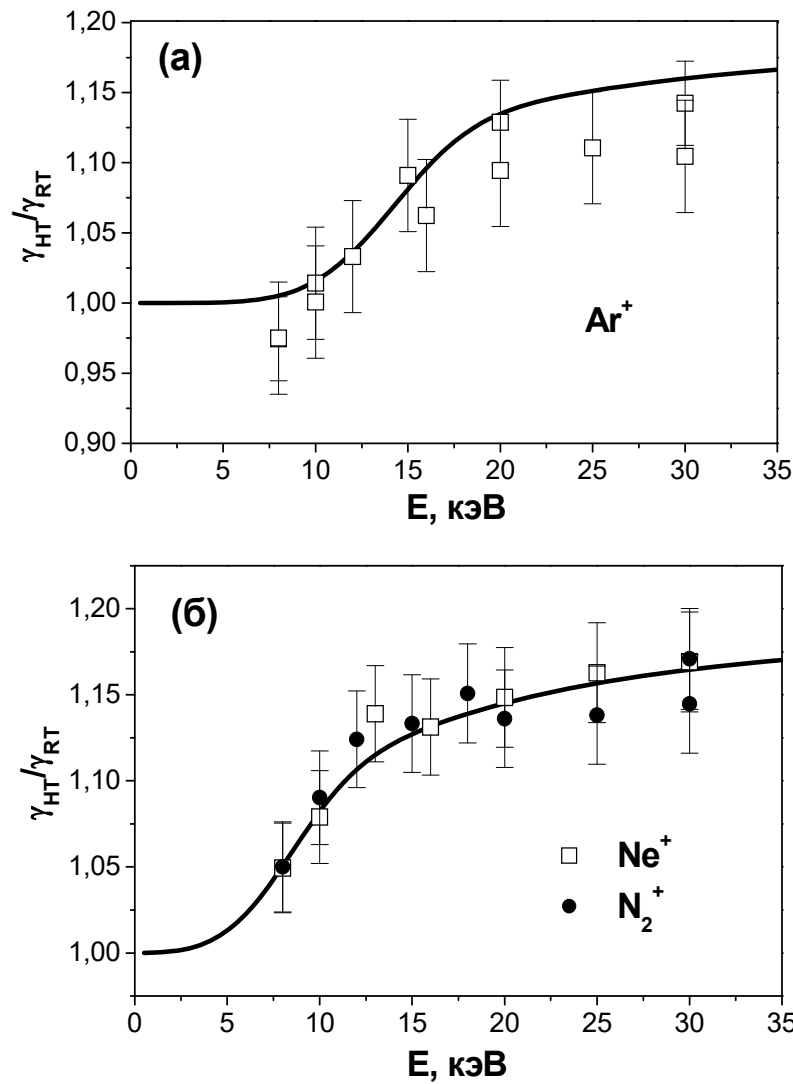


Рисунок 6. Энергетические зависимости отношения коэффициентов ионно-электронной эмиссии $\gamma_{HT} / \gamma_{RT}$ для графита МПГ-8 при $T = 400^\circ\text{C}$ и комнатной (RT) температурах. Сплошная линия – расчет, формула (5).

В расчетах $\frac{\gamma_{HT}}{\gamma_{RT}}(E)$ полагали, что длина пробега электронов в графите при комнатной температуре облучения

$$\lambda_{RT}(v(E)) = \lambda_{cr} - f_a \cdot (\lambda_{cr} - \lambda_{am}), \quad \lambda_{cr} = 4.6 \text{ нм}, \quad \lambda_{am} = 3.2 \text{ нм}. \quad (6)$$

Расчеты отношения $\frac{\gamma_{HT}}{\gamma_{RT}}(E)$ сделаны для сравнения с экспериментальной зависимостью и определения значения пороговой энергии E_{th} . Близкая к линейной зависимость $\langle v \rangle(E)$ позволяет при анализе экспериментальных зависимостей $\gamma_{HT}/\gamma_{RT}(E)$ подбирать не величину $\langle v_a \rangle$, а соответствующую ей величину E_a . Одна из них для графита МПГ-8 при $E_a = 14$ кэВ для данных при облучении ионами Ar^+ (Рисунок 6а), другая – при $E_a = 8$ кэВ для данных при облучении ионами N_2^+ and Ne^+ (Рисунок 6б). Для графита РОСО-AXF-5Q

результатом подбора является значение $E_a = 14$ кэВ, а соответствующий ей критический уровень аморфизации $\langle v_a \rangle \approx 60$ СНА, что совпадает с найденным значением $\langle v_a \rangle$ для графита марки МПГ-8 при облучении ионами инертных газов.

При облучении графита МПГ-8 ионами азота критический уровень аморфизации $\langle v_a \rangle \approx 40$ СНА. Меньшая радиационная стойкость графита при облучении азотом вероятно связана с образованием химических связей С-N, препятствующих диффузионным процессам при отжиге дефектов.

Сделаны оценки пороговых значений уровня радиационных нарушений для аморфизации и рекристаллизации стеклоуглерода СУ-2500 при высокодозном облучении ионами аргона, рисунок 7.

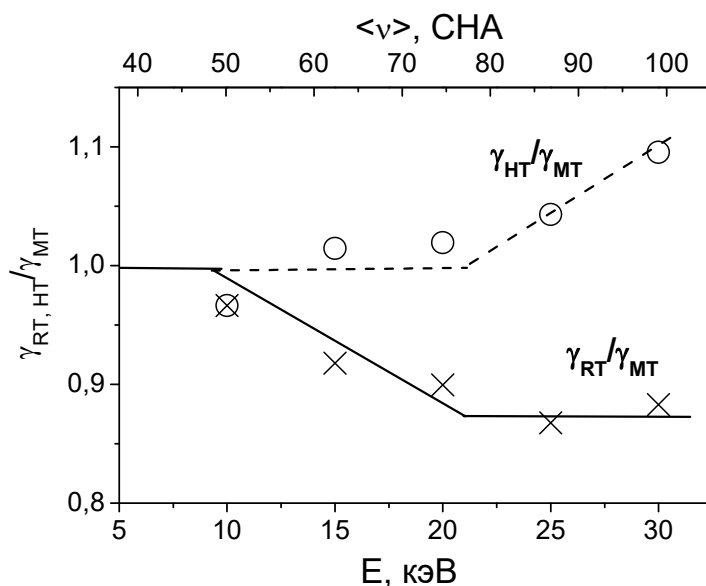


Рисунок 7. Экспериментальные зависимости отношения коэффициентов ионно-электронной эмиссии γ_{HT}/γ_{MT} и γ_{RT}/γ_{MT} от энергии ионов E и среднего уровня радиационных нарушений $\langle v \rangle$ для стеклоуглерода СУ-2500.

При достаточном уровне радиационных нарушений ионное облучение приводит к разным структурным состояниям поверхностного слоя стеклоуглеродов: к изменению исходной наноглубулярной структуры до аморфной при относительно низких температурах ($T < T_a$) и к упорядочению или восстановлению поверхностного слоя при повышенных температурах. Процесс аморфизации начинается с уровня радиационных нарушений v около 50 СНА, с ростом уровня v увеличивается доля аморфной фракции, которая достигает 100% при $v \approx 75$ СНА. С этого же уровня $v \approx 75$ СНА начинается процесс восстановления исходной структуры при $T > 250$ °С (MT).

Экспериментально изучено модифицирование морфологии и структуры стеклоуглерода СУ-2500 при высокодозном облучении ионами аргона с энергией 30 кэВ при температуре мишени от комнатной до 600 °С. Установлены три температурных режима высокодозного облучения, проявляющиеся в температурной зависимости ионно-электронной эмиссии, в существенных различиях РЭМ-изображений (рисунок 8) и спектрах КРС облученной поверхности. Ионное облучение в условиях динамического отжига радиационных нарушений при повышенных температурах $\geq 150^\circ\text{C}$ приводит к сетчатой топографии из наностенок, объединенных узлами.

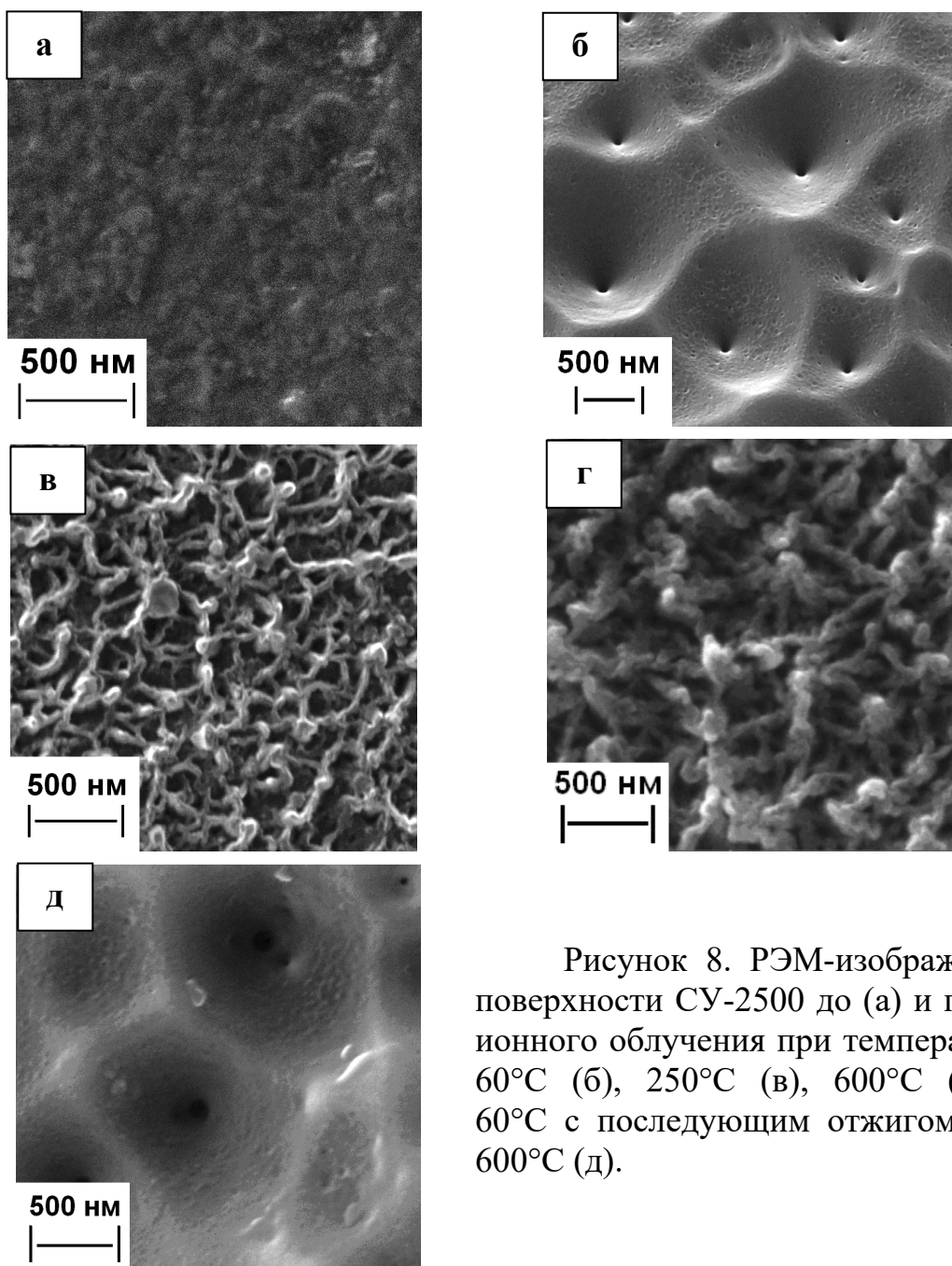


Рисунок 8. РЭМ-изображения поверхности СУ-2500 до (а) и после ионного облучения при температуре 60°C (б), 250°C (в), 600°C (г) и 60°C с последующим отжигом при 600°C (д).

Размеры ячеек структуры составляют около 150 и 300 нм после облучения при температуре 250 и 600 °С, соответственно, см. рисунок 8 (в,г). Эволюция спектров КРС с температурой облучаемого стеклоуглерода отражает аморфное состояние поверхностного слоя при $T < 150^\circ\text{C}$, радиационно-нарушенное графитоподобное состояние при $150 \leq T \leq 250^\circ\text{C}$ и структуру стеклоуглерода при $250 < T \leq 600^\circ\text{C}$. В последнем случае при увеличении температуры облучаемой мишени микроструктура модифицированного слоя испытывает качественно такие же изменения, какие она испытывает при увеличении температуры термообработки стеклоуглерода. Предполагается, что получаемая высокодозным ионным облучением наностеночная структура и морфология будет такой же термостойкой, как у высокотемпературных стеклоуглеродов.

Глава 5. Высокодозные ионно-индуцированные процессы для углеродных композиционных материалов

Рассмотрены закономерности ионно-индуцированных изменений структуры и морфологии углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ): однонаправленного (1D) композита КУП-ВМ на основе волокна ВМН-4 (производство НИИГрафит) с продольным и поперечным срезом (армирующие волокна соответственно параллельны и перпендикулярны поверхности), и композита Десна 4 (4D) на основе волокна УКН-5000, в котором трехмерный ортогональный каркас дополнительно связан по одной из диагоналей.

Экспериментально исследованы распыление и ионно-электронная эмиссия УУКМ, а также изменения морфологии, включая гофрирование армирующих композиты углеродных волокон на основе ПАН. При облучении ионами аргона с энергией 30 кэВ однонаправленного композиционного материала КУП-ВМ температурные зависимости коэффициента ионно-электронной эмиссии $\gamma(T)$ (рисунок 9) проявляют, как у других углеродных материалов, ступенчатый характер, обусловленный процессами динамического отжига радиационных нарушений. При температурах $T < T_a = 170^\circ\text{C}$ ионное облучение приводит к аморфизации поверхностного слоя. Однонаправленная волокнистая морфология КУП-ВМ сохраняется при ионном облучении. Характер изменения морфологии сильно зависит от температуры, при которой производится облучение, см. рисунок 10.

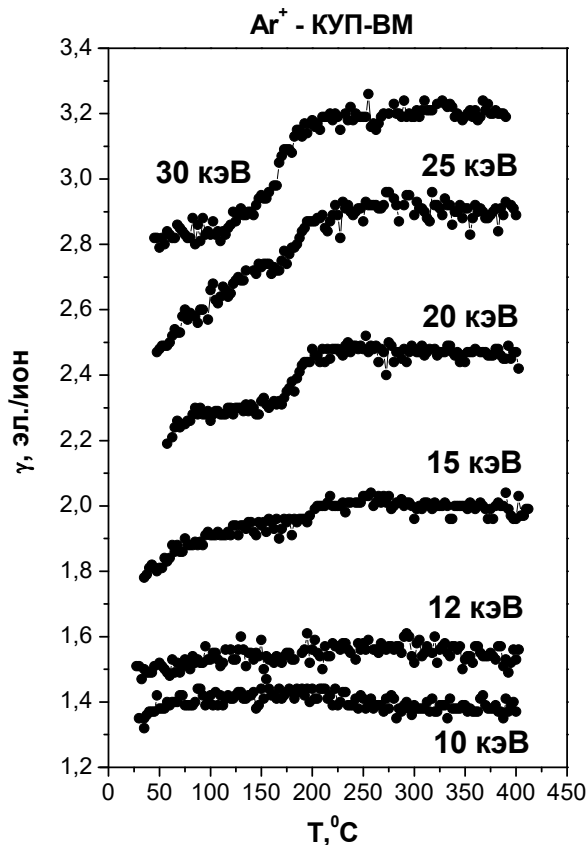


Рисунок 9. Температурные зависимости $\gamma(T)$ для композиционного материала КУП-ВМ при нормальном падении ионов Ar^+ с энергией от 10 до 30 кэВ. Общий флюенс для каждой кривой $\sim 10^{19}$ ион/см².

Различия в коэффициентах распыления Y продольного и поперечного срезов композита КУП-ВМ найдены незначительными, а сами значения Y близкими к соответствующим значениям для изотропных углеродных материалов, рисунок 11. Значения Y для Десны 4 при $\phi t > 3 \cdot 10^{19}$ ион/см² близки к значениям для КУП-ВМ (рисунок 11). Измеренные при высоких флюенсах коэффициенты распыления в 2 раза превышают значения, которые дает моделирование распыления гладкой поверхности. Расхождение с данными моделирования связано с формированием ионно-индуцированного рельефа.

Для выявления закономерностей и причин ионно-индуцированного гофрирования углеродных волокон УУКМ проведены эксперименты с облучением однонаправленного композита КУП-ВМ ионами инертных газов и азота. Установлено, что ионно-индуцированное гофрирование характеризуется температурным порогом, значение которого является близким к температуре динамического отжига радиационных нарушений, приводящих при пониженных температурах к аморфизации структуры поверхности углеродных волокон.

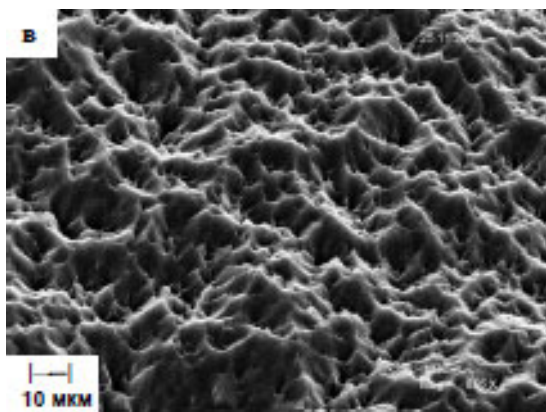
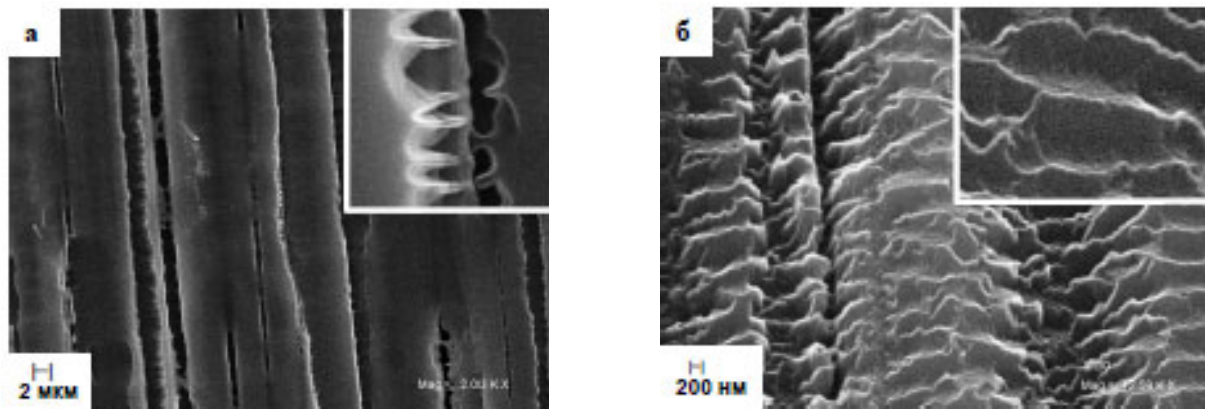


Рисунок 10. РЭМ-изображения поверхности композита КУП-ВМ после облучения ионами Ar^+ ($\phi t \approx 10^{19}$ ион/см²): (а) – параллельный срез, комнатная температура облучения, на вставке увеличенное (x10) изображение; (б) – параллельный срез, $T = 350^\circ C$, наклон образца при съемке в РЭМ 30° , на вставке увеличенное (x2) изображение; (в) – перпендикулярный срез, комнатная температура облучения, наклон образца при съемке в РЭМ 30° .

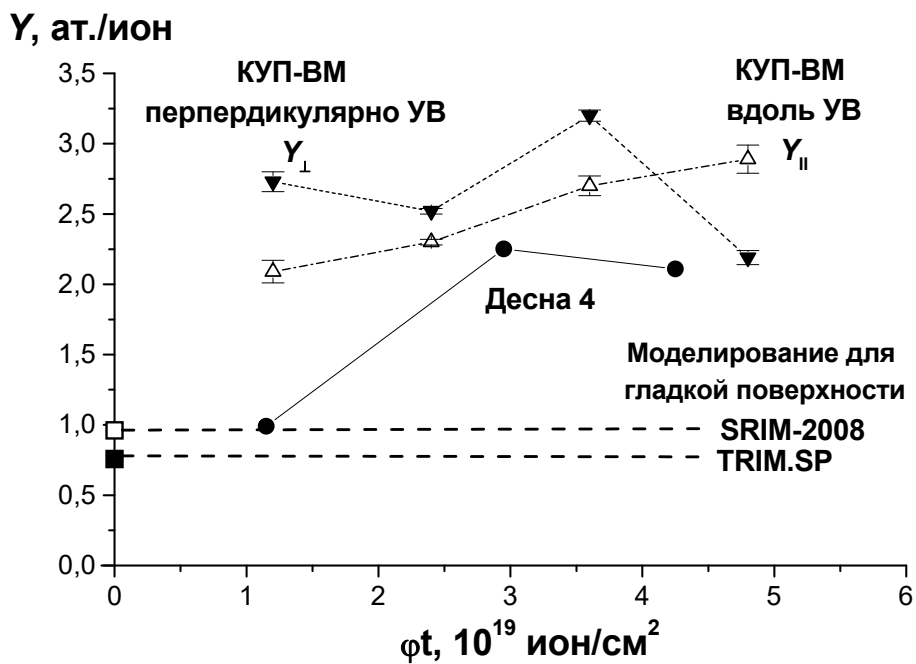


Рисунок 11. Зависимости коэффициента распыления Y углерод-углеродных композиционных материалов КУП-ВМ и Десна 4 от флюенса ионного облучения.

Аналитические расчеты критического уровня аморфизации ν_a , проведенные аналогично поликристаллическим графитам показали, что значения ν_a для КУП-ВМ при облучении ионами Ar^+ составляют 40 СНА (рисунок 12), то есть близки для поликристаллического графита в аналогичных условиях облучения.

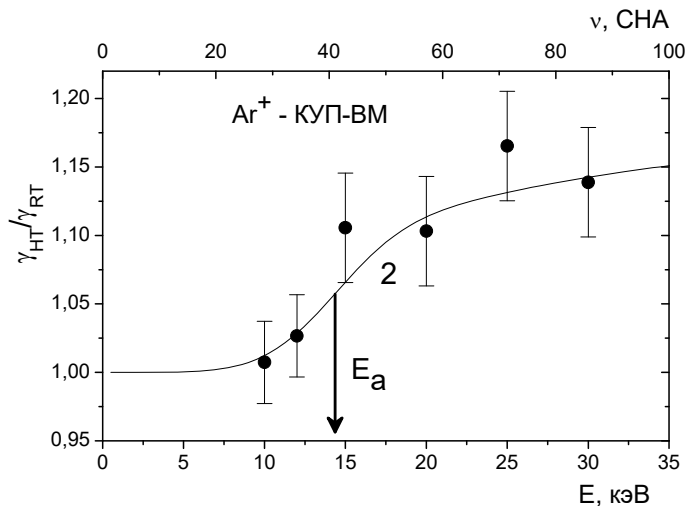


Рисунок 12. Экспериментальная (точки) и расчетная (сплошная линия) зависимости отношения γ_{HT}/γ_{RT} от энергии ионов E для случая облучения КУП-ВМ ионами Ar^+ при $\theta = 0$.

Анализ микрогеометрии позволил определить пороговый уровень радиационных нарушений, ответственных за образование гофров при температуре облучения $T_a \approx 400^\circ\text{C}$. При облучении по нормали ($\theta = 0^\circ$) ионами Ar^+ пороговый уровень $\nu_{cr} \approx 55$ СНА. Этот уровень больше $\nu_a \sim 40$ СНА для аморфизации при комнатной температуре.

Исследования закономерностей ионно-индуцированного гофрирования оболочки углеродного волокна на основе полиакрилонитрила ВМН-4 однонаправленного композита КУП-ВМ при высокодозном облучении ионами Ne^+ и Ar^+ с энергией 30 кэВ в интервале температур от комнатной до 600°C показали, что образование гофрообразных субмикронных структур проявляет особенность при температурах 400 – 500 $^\circ\text{C}$. Температурные зависимости углов наклона граней гофров и их доли на поверхности волокна проявляют минимумы, более глубокие для ионов аргона, рисунок 13 (а и б).

Диапазон углов наклона граней ионно-индуцированных гофров приходится на углы двойникования при пластической деформации кристаллитов графита оболочки углеродного волокна. Полученные закономерности, вместе с ранее установленными для нейтронного облучения, позволяют связать явление ионно-индуцированного гофрирования с

анизотропными радиационно-индуцированными пластическими процессами формоизменения углеродных материалов с учетом распыления поверхности ионной бомбардировкой.

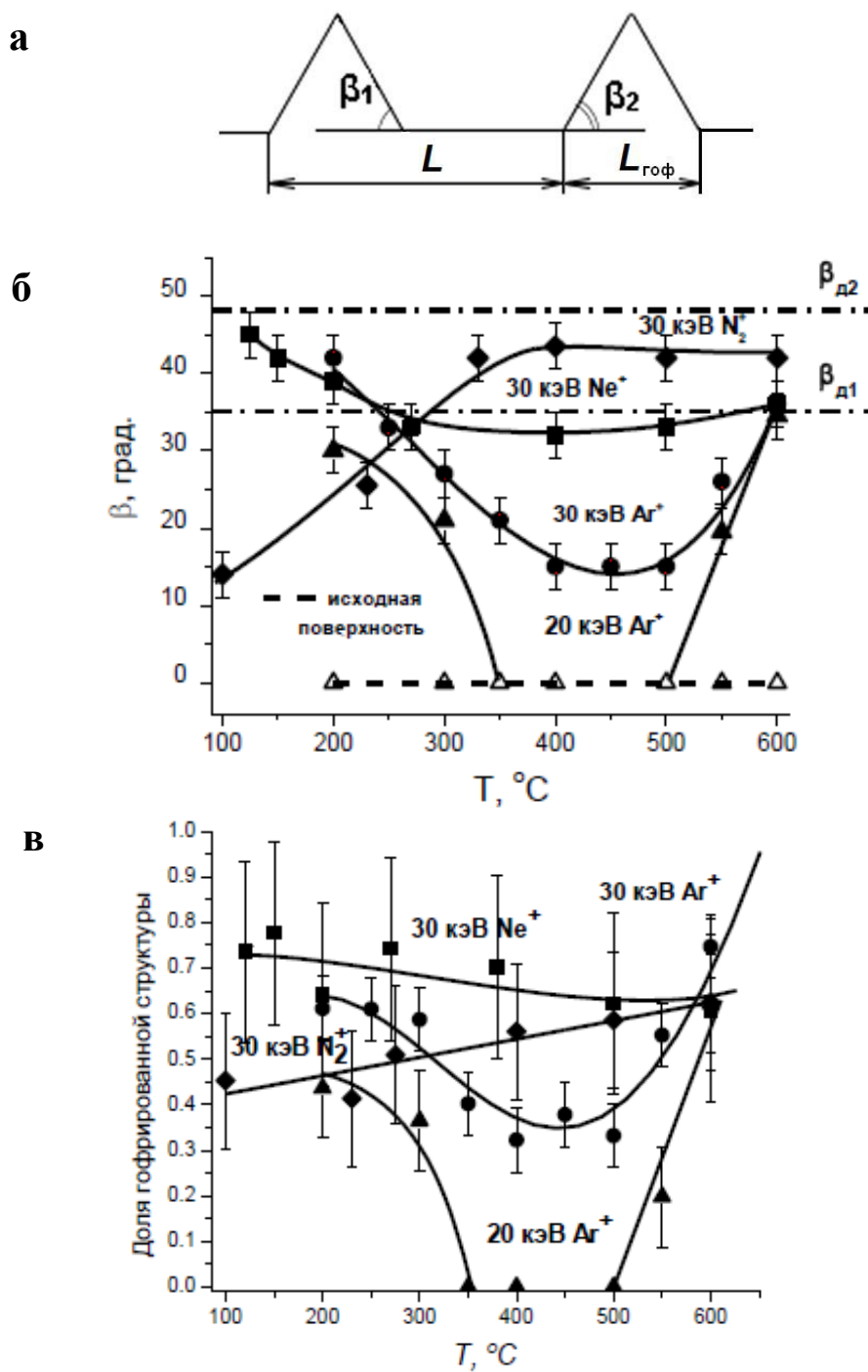


Рисунок 13. Упрощенная модель гофрированной структуры (а) и температурные зависимости углов β наклона (б) и доли гофрированной структуры (в) для углеродного волокна, армирующего композит КУП-ВМ. $\beta_{д1} = 48^{\circ}18'$ и $\beta_{д2} = 35^{\circ}12'$ – углы двойникования при пластической деформации кристаллитов графита.

Ионно-индуцированное гофрирование волокна ВМН-4 однонаправленного композита КУП-ВМ при высокодозном облучении ионами N_2^+ с энергией 30 кэВ зафиксировано в интервале температур от 100 до 600 °С. С ростом температуры углы наклона граней гофров монотонно возрастают и при температурах $T > 275$ °С достигают максимальных значений $\beta_1 = \beta_2 > 40^\circ$. Период гофрированной структуры, составляет 1 и 0.6 мкм в интервалах температур облучения (100 - 275 °С) и (275 - 600 °С), соответственно.

Глава 6. Ионно-лучевые методы модифицирования и исследования материалов на основе углерода и кремния

Приводятся результаты исследования структуры и состава образцов углерод-керамического композита ФЕБУС с карбидокремниевой матрицей и армирующим углеродным волокном на основе вискозы и его передельческих полуфабрикатов (разработки «НИИГрафит»), силицированного графита марки СГ-П-0.1 (производство НИИГрафит), состав которого: 75 % – SiC, 10% – Si, 15 % – углерод.

Показано, что органическая составляющая в препреге композита ФЕБУС проявляется в наличии азота в спектрах ядерного обратного рассеяния с концентрацией около 30 ат. %, рисунок 14. Карбонизация с конечной температурой обработки 800°С приводит к удалению органической составляющей в преформе композита. Пропитка преформы композита расплавом кремния не приводит к силицированию армирующего волокна. Электронный микроанализ подтверждает, что подавление силицирования обеспечивается карбидообразующей обработкой преформы УККМ с осаждением карбидокремниевое покрытие. По данным спектрометрии ЯОР средняя концентрация кремния в композите ФЕБУС составляет ~30 ат.%. С учетом стехиометрии SiC доля карбидной составляющей в материале ~40%. Остальная доля – ~60% приходится на углеродную составляющую.

Высокодозное ионное облучение приводит к структурным изменениям поверхностного слоя углерод-керамических композиционных материалов. Мониторинг ионно-индуцированных структурных изменений в силицированном графите с помощью измерения температурной зависимости коэффициента ионно-электронной эмиссии показывает наличие скачка выхода электронов при температуре динамического отжига радиационных повреждений $T_a \sim 340^\circ\text{C}$. Для минимизации влияния радиационных нарушений ионно-лучевое травление для выявления микроструктуры необходимо

осуществлять при температуре образца выше температуры T_a динамического отжига радиационных повреждений.

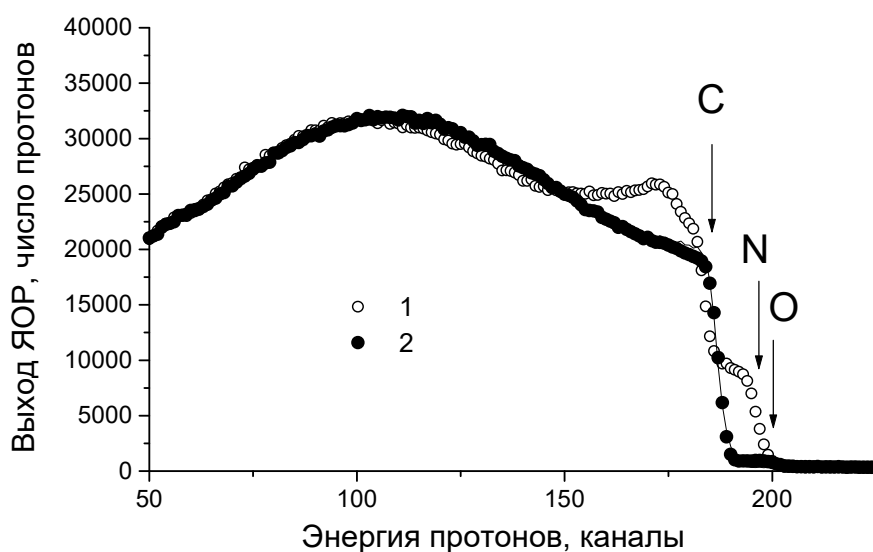


Рисунок 14. Спектры ЯОР для препрега на основе ткани ТГН-2М (1), преформы после карбонизации препрега (2) и поликристаллического графита РОСО-АХФ-5Q (сплошная линия).

Найдено, что высокодозная имплантация азота в углерод-керамический композит СГ-П-0.1 при комнатной температуре приводит к образованию азотированного слоя толщиной, близкой к проективному пробегу ионов азота, с концентрацией азота до 50 ат.%. Имплантация азота происходит, в основном, в составляющие композита, содержащие кремний.

Экспериментально измерен коэффициент распыления углерод-керамического композита — силицированного графита СГ-П-0.1 при высокодозном облучении ионами аргона энергии 30 кэВ, рисунок 15. Сравнение данных компьютерного моделирования по программе OKSANA показало, что при нормальном падении экспериментально полученные значения коэффициента распыления в 3 раза превышают значения, полученные при моделировании распыления гладкой поверхности. Путем компьютерного моделирования получена также угловая зависимость коэффициента распыления графита, количественно описывающая экспериментальные данные в широкой области углов падения ионов аргона на мишень. Показано, что более сильная, чем в эксперименте, угловая зависимость связана с влиянием поверхностного нанорельефа. Проведенные компьютерные расчеты позволили уточнить значения коэффициентов распыления Si, C и SiC, что может быть использовано при анализе эрозионной стойкости композиционных керамических материалов, создаваемых на основе кремния и углерода.

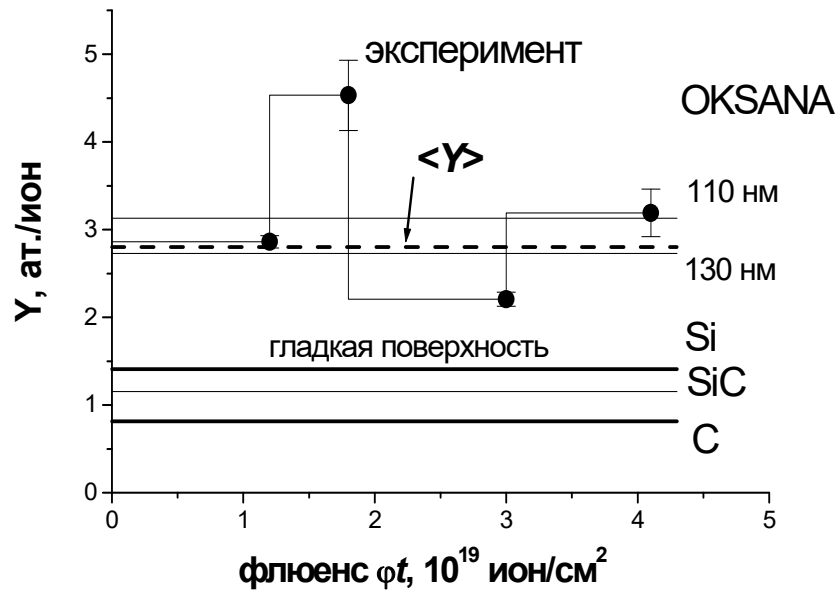


Рисунок 15. Коэффициенты распыления образца СГ-П-0.1, полученные в четырех последовательных циклах облучения (●). Пунктир – среднее значение коэффициента распыления. Сплошные линии – результаты моделирования распыления гладкой поверхности Si, C и SiC и распыления поверхности SiC с двумя различными нанорельефами высотой 110 и 130 нм.

Обработка оптических деталей из стеклокерамики с начальной шероховатостью $R_a = 0.9 - 1.2$ нм (рисунок 16) пучком ионов аргона с энергиями 10 - 30 кэВ показала, что при скользящем облучении на поверхности ситалла формируется волнообразный рельеф с характерической длиной волны от 30 до 100 нм в зависимости от условий облучения.

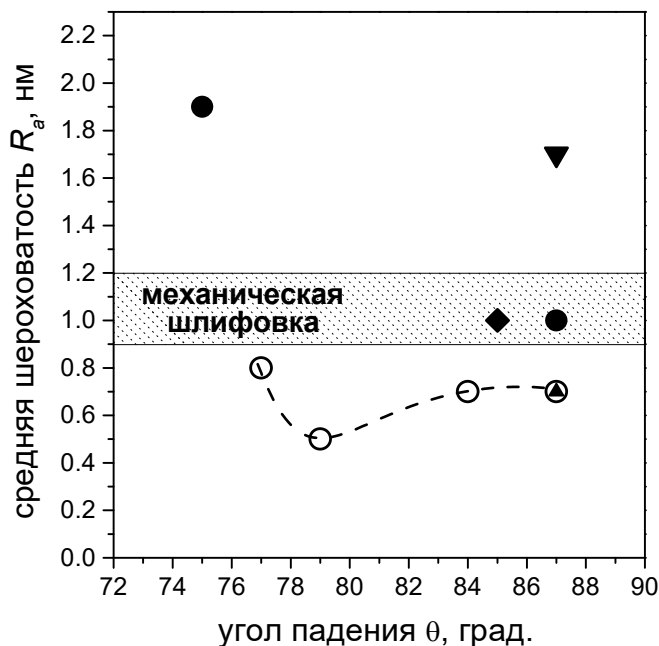


Рисунок 16. Зависимость средней шероховатости поверхности оптического ситалла от угла падения ионов на образец. Параметры облучения:

- (○) 30 кэВ, $T \sim 200^\circ\text{C}$, $t \sim 6$ мин.,
- (▲) 30 кэВ, $T \sim 200^\circ\text{C}$, $t \sim 30$ мин.,
- (▼) 30 кэВ, $t \sim 30$ мин.,
- (●) 20 кэВ, $t \sim 6$ мин.,
- (◆) 10 кэВ, $t \sim 60$ мин.

Азимутальное вращение и нагрев облучаемой мишени приводит к подавлению развития волнообразной структуры на поверхности и дают эффект полировки, см. рисунок 16.

Глава 7. Ионно-плазменные методы модифицирования и исследования углеродных и композиционных материалов

Приведены результаты испытаний механических свойств и описаны способы получения модифицированного ионным облучением высококомодульного углеродного волокна. Детально описан способ модифицирования путем изменения топографии и удельной поверхности, когда облучение проводят ионами инертных газов (неона, аргона), молекулярного азота, с флюенсом облучения не менее 10^{18} ион/см² и температуре от 150°C до 250°C (Патент РФ № 2560362), при непрерывном транспортировании через камеру облучения в вакууме $\sim 10^{-4}$ Па со скоростью, определяемой по эмпирической формуле $V = 6 I/d$, где V – скорость транспортирования, см/с; I – ток ионного пучка, А; d – диаметр ионного пучка.

Показано, что ионная обработка увеличивает более чем на два порядка удельную поверхность волокна с высокой термической стойкостью модифицированной структуры.

Проведены эксперименты по моделированию радиационного воздействия и сделаны оценки радиационной стойкости углеродного волокна из вискозы. Экспериментально показано, что при температурах, близких к комнатной, значения коэффициента ионно-электронной эмиссии γ при высоких флюенсах ионного облучения преформы композита «ФЭБУС» ионами аргона энергии 10 – 30 кэВ близки к значениям для композита КУП-ВМ, соответствующим аморфизированному состоянию поверхности волокон. При увеличении температуры наблюдается постепенный рост выхода вторичных электронов. Согласно проведенным оценкам уровень начала графитации волокон из вискозы 80 США, примерно в полтора раза выше уровня радиационных нарушений, приводящего к гофрированию углеродных волокон из ПАН, рисунок 17.

Научно обоснован и экспериментально подтвержден эффект гофрирования углеродных волокон на основе полиакрилонитрила при высокодозном облучении ионами гелия с энергией 1 – 3 кэВ.

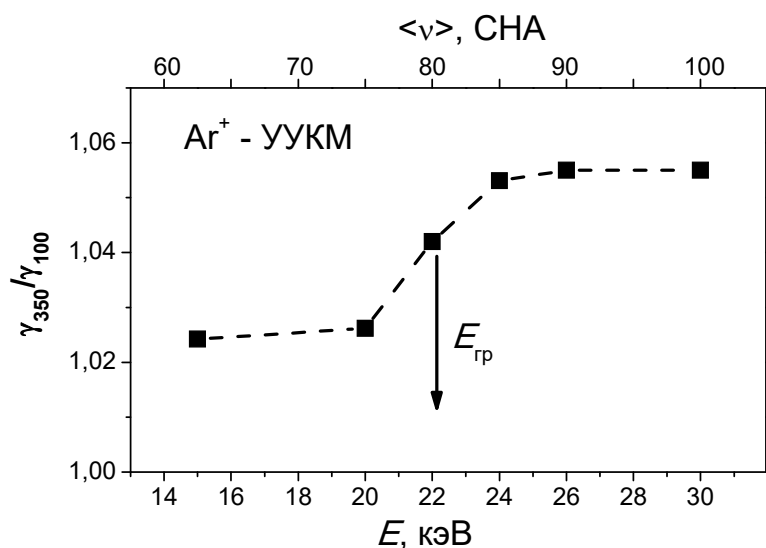


Рисунок 17. Энергетические зависимости отношения коэффициентов ионно-электронной эмиссии при различных температурах облучения преформы УККМ «ФЭБУС» ионами аргона.

Теоретически показано, что облучение ионами гелия с более высокими энергиями является нецелесообразным, поскольку значительная доля энергии ионов будет расходоваться на нагрев поверхности волокна и не производить требуемое количество радиационных нарушений, необходимое для процесса гофрирования. Предложен и апробирован высокопроизводительный способ ионно-индуцированного модифицирования поверхности высокомодульных углеродных волокнистых наполнителей композитов с применением технологических плазменных ускорителей ионов гелия (Патент РФ № 2689584).

Заключение содержит перечень основных результатов и выводов, полученных в диссертации:

1. Разработана и теоретически обоснована методика оценки радиационной стойкости углеродных материалов на основе анализа температурных и энергетических изменений коэффициента ионно-электронной эмиссии при высокодозном облучении ионами с энергией 10 – 30 кэВ. Определены пороговые уровни первичных радиационных нарушений в числе смещений на атом, приводящих к аморфизации образцов графита, стеклоуглерода и углеродных композитов. Меньший порог радиационных нарушений 40 СНА при облучении графита МПГ-8 ионами азота по сравнению с порогом 60 СНА при облучении ионами инертных газов связывается с созданием химических связей С-N, препятствующих диффузионным процессам при отжиге дефектов.

2. Впервые экспериментально и с использованием компьютерного моделирования исследовано распыление высокоориентированного пиролитического графита УПВ-1Т, углерод-углеродного композиционного материала КУП-ВМ и Десна-4, углерод-керамического композиционного материала СГ-П-0.1 при высоких флюенсах облучения ионами Ar^+ в интервале температур от комнатной до 400 °С. Полученные данные позволяют прогнозировать и обеспечивать ионно-лучевую эрозионную стойкость материалов. Установлено, что двукратно повышенный коэффициент распыления высокоориентированного пиролитического графита при температурах 300 – 400 °С, по сравнению с облучением при температуре, ниже температуры ионно-индуцированного текстурного перехода (150 °С), обусловлен кардинальным различием динамически равновесного рельефа поверхности: наноразмерного рельефа с отношением амплитуды к половине его периода < 0.4 и микрорельефа при температурах ниже и выше температуры текстурного перехода.

3. Исследовано влияние радиационных нарушений на микроструктуру и ионно-электронную эмиссию пиролитических графитов при высокодозном ионном и нейтронном облучении. Выявлено сходство процесса накопления радиационных повреждений в объеме при нейтронном облучении и в поверхностном слое при ионном облучении, показано, что ионно-индуцированная текстурная перестройка в поверхностном слое высокоориентированного пирографита аналогична происходящей в объеме при нейтронном облучении.

4. Показано, что высокодозное ионное облучение наиболее близкого к монокристаллическому графиту высокоориентированного пирографита может приводить к эффектам глубокого модифицирования, зависящим от температуры облучения и заключающимся как в структурных, так и в морфологических изменениях на глубину до 1000 нм, что более чем на порядок превышает проективный пробег ионов. Доказано, что гистерезис температурных зависимостей ионно-электронной эмиссии при высокодозном ионном облучении обусловлен эффектами глубокого модифицирования. Проведены оценки критического уровня первичных радиационных нарушений, вызывающих эффекты глубокого модифицирования высокоориентированного пирографита.

5. Показано, что ионное облучение стеклоуглеродов может приводить в зависимости от температуры облучения к разупорядочению их наноглобулярной структуры при температурах, близких к комнатной,

нанокристаллической структуре при температурах 140 – 250 °С с развивающейся при температурах выше 140 °С наностеночной морфологией, проявляющей низковольтные автоэмиссионные свойства. Показано также, что образование новых структур имеет пороговый характер по уровню первичных радиационных нарушений.

6. Экспериментально исследовано модифицирование грани (111) синтетического алмаза при высокодозном облучении ионами Ag^+ энергии 30 кэВ. С помощью метода КРС показано, что ионное облучение при температуре 400 °С приводит к появлению проводящего графитоподобного слоя, сравнимого по глубине с проективным пробегом ионов. Высокодозное ионное облучение приводит к подавлению исходной фотолюминесценции алмаза и к появлению слабой фотолюминесценции со спектром, характерным для ювелирных алмазов.

7. Впервые проведены систематические экспериментальные исследования эмиссионных процессов, структуры и морфологии и углерод-углеродных композиционных материалов КУП-ВМ (1D) и Десна (4D), армированных углеродными волокнами из полиакрилонитрила при облучении ионами с энергией 10 – 30 кэВ при углах падения ионов в диапазоне 0 – 82°. Показано, что особенности высокодозной ионно-индуцированной модификации как высокотекстурированных графитов, так и слабо графитизированного стеклоуглерода обуславливают особенности модификации углерод-углеродных композиционных материалов, у которых оболочка углеродных волокон является текстурированной, а ядро по своей структуре близко к стеклоуглероду.

8. Установлено, что модифицирование углеродного волокна с текстурированной оболочкой при высокодозном облучении ионами аргона, неона и азота с энергией 10 – 30 кэВ приводит к её аморфизации при нагреве ниже температуры динамического отжига радиационных нарушений или рекристаллизации при нагреве выше этой температуры и сопровождается формированием изотропной структуры. Показано, что в процессе рекристаллизации происходит деформация поверхности углеродных волокон с образованием «гофров». Явление гофрирования проявляет пороговый характер по уровню первичных радиационных нарушений.

9. Установлена связь явления ионно-лучевого гофрирования углеродных волокон с радиационными размерными изменениями углеродных материалов при нейтронном облучении. Предложен и экспериментально подтвержден механизм процесса гофрирования за счет релаксации ионно-индуцированных механических напряжений в оболочке волокна и

пластической деформации двойникованием. Обнаруженное различие процесса гофрирования при облучении ионами инертных газов и азота связывается с анизотропными пластическими процессами в модифицированном слое, содержащем C-N соединения.

10. Впервые проведены эксперименты по моделированию нейтронного воздействия и оценке радиационной стойкости углеродного волокна на основе вискозы в углерод-углеродных и углерод-керамических композитах при ионном облучении и установлены возможности ионно-индуцированной графитизации углеродного волокна на основе вискозы. Оцененный уровень графитизации волокон на основе вискозы в полтора раза выше уровня радиационных нарушений, ответственного за гофрирование углеродных волокон на основе ПАН-волокон.

11. Проведены исследования ионно-индуцированной морфологии поверхности оптических деталей из стеклокерамики с начальной шероховатостью $R_a = 0.9 - 1.2$ нм после воздействия пучком ионов аргона с энергиями 10 – 30 кэВ. Показано, что при скользящем облучении на поверхности ситалла формируется волнообразный рельеф с характеристической длиной волны от 30 до 100 нм в зависимости от условий облучения. Азимутальное вращение и нагрев облучаемой мишени приводит к подавлению развития волнообразной структуры на поверхности и дают эффект полировки. Разработаны режимы ионно-лучевой полировки оптических деталей из стеклокерамики, обеспечивающие шероховатость $R_a = 0.5$ нм.

12. Предложен способ ионно-лучевого модифицирования поверхности углеродного высокомодульного волокна, характеризующийся гребневидными образованиями, для технологии получения углерод-углеродных и углерод-керамических композитов. Облучение волокна проводится ионами инертных газов неона, аргона и молекулярного азота с энергией от 10 кэВ до 30 кэВ, с флюенсом облучения не менее 10^{18} ион/см² (Патент РФ № 2560362). Показано, что ионная обработка увеличивает более чем на два порядка удельную поверхность волокна с высокой термической стойкостью модифицированной структуры.

13. Теоретически обоснован и экспериментально подтвержден эффект гофрирования углеродных волокон на основе полиакрилонитрила при высокодозном облучении ионами гелия с энергией 1 – 3 кэВ (Патент РФ № 2689584). Предложена методика модифицирования поверхности высокомодульных углеродных волокнистых наполнителей композитов, обеспечивающая высокопроизводительное получение волокна с гофрированной

поверхностью.

Основные публикации по теме диссертации

1. Андрианова, Н.Н. Распыление высокоориентированного пирографита ионами аргона энергии 30 кэВ / Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Машкова Е.С. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исслед. – 2009. – № 4. – С.77-81. ; Andrianova, N.N. Sputtering of Highly Oriented Pyrolytic Graphite with 30 keV Argon Ions / Andrianova N.N., Borisov A.M., Mashkova E.S. // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2009. – V. 3, No. 2. – P. 322-325.

2. Andrianova, N.N. Ion-induced electron emission monitoring the structure and morphology evolution in HOPG / Andrianova N.N., Borisov A.M., Mashkova E.S., Parilis E.C., Virgiliev Yu.S. // Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res. – 2009. – V. 267. – P. 2761-2764.

3. Andrianova, N.N. The morphology and structure of one-dimensional carbon-carbon composite under high fluence ion irradiation / Andrianova N.N., Borisov A.M., Mashkova E.S., Virgiliev Yu.S. // Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res. B. – 2009. – V. 267. – P. 2778-2781.

4. Авилкина, В.С. Высокодозовое распыление и ионно-электронная эмиссия однонаправленного углерод-углеродного композита при облучении ионами аргона / Авилкина В.С., Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Виргильев Ю.С., Машкова Е.С., Питиримова Е.А., Тимофеев М.А. // Физика и химия обработки материалов. 2009. №5. С.21-25.

5. Андрианова, Н.Н. Влияние радиационных нарушений на микроструктуру и ионно-электронную эмиссию пиролитических графитов / Андрианова Н.Н., Бецофен С.Я., Борисов А.М., Виргильев Ю.С., Машкова Е.С., Питиримова Е.А., Семенова Н.Л. // Поверхность. – 2010. – №6. – С. 49-54. ; Andrianova, N.N. The Effect of Radiation Damage on Microstructure and Ion Electron Emission of Pyrolytic Graphites / Andrianova N.N., Betsofen S.Y., Borisov A.M., Virgilyev Yu.S., Mashkova E.S., Pitirimova E.A., Semenova N.L. // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2010. V. 4, No. 3. P. 502-506.

6. Andrianova, N.N. Monitoring the structure-phase changes in graphites using temperature regularities of ion-induced electron emission / Andrianova N.N., Borisov A.M., Mashkova E.S., Parilis E.S., Pitirimova E.A., Timofeev M.A. // Vacuum. – 2010. – V.84. – P. 1033–1037.

7. Авилкина, В.С. Применение ионных пучков для исследования углерод-керамического композита / Авилкина В.С., Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Виргильев Ю.С., Куликаускас В.С., Машкова Е.С., Тимофеев М.А. // Физика и химия обработки материалов. – 2010. – №6. – С.10-14.
8. Andrianova, N.N. Erosion of Carbon-Based Materials under High-Fluence Heavy Ion Irradiation / Andrianova N.N., Borisov A.M., Mashkova E.S., Virgiliev Yu.S. // J. Spacecraft and Rockets. – 2011. – V. 48. – P. 45-52.
9. Авилкина, В.С. Температурные эффекты в ионно-электронной эмиссии квазикристалла графита / Авилкина В.С., Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Виргильев Ю.С., Куликаускас В.С., Машкова Е.С., Питиримова Е.А. // Поверхность. – 2011. – №3. – С. 18-22. ; Avilkina, V.S. Temperature Effects in Ion_Electron Emission of Graphite Quasicrystal / Avilkina V. S., Andrianova N. N., Borisov A. M., Virgiliev Yu. S., Kulikauskas V. S., Mashkova E. S., and Pitirimova E. A. // Journal of Surface Investigation. X_ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2011. – Vol. 5. – No. 2. – P. 221–224.
10. Andrianova, N.N. Erosion of carbon fiber composites under high-fluence heavy ion irradiation / Andrianova N.N., Borisov A.M., Mashkova E.S., Virgiliev Yu.S. // Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res. B. – 2011. – V. 269. – P. 861-864.
11. Avilkina, V.S. Energy and temperature dependences of ion-induced electron emission from polycrystalline graphite / Avilkina V.S., Andrianova N.N., Borisov A.M., Mashkova E.S., Parilis E.S. // Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res. B. – 2011. – V. 269. – P. 995-998.
12. Andrianova, N.N. Temperature effects in high fluence ion modification of HOPG / Andrianova N.N., Avilkina V.S., Borisov A.M., Mashkova E.S. // Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res. B. – 2012. – V.273. – P.58-60.
13. Андрианова, Н.Н. Исследование процесса ионно-лучевой полировки поверхности оптических деталей приборов / Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Боровская В.В., Машкова Е.С. // Прикладная физика. – 2012. – № 2. – С. 36-39.
14. Авилкина, В.С. Исследование физического распыления углерод-керамического композита ионной бомбардировкой / Авилкина В.С., Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Виргильев Ю.С., Машкова Е.С., Шульга В.И. // Поверхность. – 2012. – №3. – С. 24-28. ; Avilkina, V. S. Study of the Physical Sputtering of a Carbon Ceramic Composite by Ion Bombardment / V. S. Avilkina, N. N. Andrianova, A. M. Borisov, Yu. S. Virgiliev, E. S. Mashkova, and V. I. Shulga // Journal of Surface Investigation. X ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2012. – V. 6. – No. 2. – P. 212–216.

15. Авилкина, В.С. Методы и результаты расчетов уровня первичных радиационных нарушений (числа смещений на атом) с учетом распыления поверхности / Авилкина В.С., Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Машкова Е.С. // Известия РАН. Серия физическая. – 2012. – Т. 76. – №5. – С.586-588. ; Avilkina, V. S. Calculations of the level of primary radiation defects (displacements per atom) taking into account surface sputtering / V. S. Avilkina, N. N. Andrianova, A. M. Borisov, and E. S. Mashkova // Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics. – 2012. – V. 76. – No. 5. – P. 520–522.
16. Авилкина, В.С. Исследование ионно-индуцированного гофрирования волокон углерод-углеродных композитов / Авилкина В.С., Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Виргильев Ю.С., Машкова Е.С. // Поверхность. – 2012 – №8. – С. 3-7. ; V. S. Avilkina, N. N. Andrianova, A. M. Borisov, Yu. S. Virgil'ev, and E. S. Mashkova // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2012. – V. 6. – No. 4. – P. 631–634.
17. Andrianova N.N. The study of graphite disordering using the temperature dependence of ion induced electron emission / Andrianova N.N., Avilkina V.S., Borisov A.M., Mashkova E.S., Parilis E.S. // Vacuum – 2012. – V.86. – P. 1630-1633.
18. Андрианова, Н.Н. Влияние температуры на физическое распыление высокоориентированного пиролитического графита / Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Виргильев Ю.С., Машкова Е.С., Севостьянова В.С., Шульга В.И. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2013. – №3. – С.103-108. ; Andrianova, N.N. Effect of Temperature on the Physical Sputtering of Highly Oriented Pyrolytic Graphite / Andrianova N.N., Borisov A.M., Virgiliev Yu.S., Mashkova E.S., Sevostyanova V.S., Shulga V.I. // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2013. – V. 7. – No. 2. – P. 290–294.
19. Андрианова, Н.Н. Влияние ионной бомбардировки на автоэлектронную эмиссию углеродных материалов /Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Борисов В.В., Виргильев Ю.С., Машкова Е.С., Севостьянова В.С., Тимофеев М.А. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2013. – №4. – С. 5-8. ; Andrianova, N.N. Effect of Ion Bombardment on the Field Emission of Graphite Materials / Andrianova N.N., Borisov A.M., Borisov V.V., Vergil'ev Yu.S., Mashkova E.S., Sevost'yanova V.S., Timofeev M.A. // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2013. – V. 7. – No. 2. – P. 299–302.

20. Andrianova, N.N. Ion-Induced Modification and Crimping of Carbon Composite Fibers / N.N. Andrianova, A.M. Borisov, E.S. Mashkova, E.S. Parilis and Yu.S. Virgiliev // Horizons in World Physics / Ed.: Albert Reimer. – New-York: Nova Science Publishers, Inc., 2013. – ISBN 978-1-62417-322-6 (eBook). – Volume 280. – Chapter 5. – P. 171-190.
21. Андрианова, Н.Н. Исследование радиационного разупорядочения графита при высоких флюенсах ионного облучения / Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Виргильев Ю.С., Машкова Е.С. // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Техническая физика и автоматизация. – 2013. – Вып. 67. – Ч.1. – С. 119-125.
22. Andrianova, N.N. Ion-induced Modification of Glassy Carbon Structure and Morphology / Andrianova N.N., Borisov A.M., Mashkova E.S., Virgiliev Yu.S. // Nucl. Instrum.Methods in Phys.Res. B. – 2013. – V.315. – P. 240-243.
23. Andrianova, N.N. Anomalous Deep Ion-induced Modification of HOPG / Andrianova N.N., Borisov A.M., Mashkova E.S., Sevostyanova V.S., Virgiliev Yu.S. // Nucl. Instrum.Methods in Phys.Res. B. – 2013. – V.315. – P.117-120.
24. Андрианова, Н.Н. Исследование структуры углерод-керамического композита методами энергодисперсионного анализа и обратного ядерного рассеяния / Андрианова Н.Н., Бейлина Н.Ю., Борисов А.М., Востриков В.Г., Машкова Е.С., Петров Д.А., Ткаченко Н.В., Черненко Д.Н., Черненко Н.М. // Физика и химия обработки материалов. – 2014. – №1. – С. 62–66. ; Andrianova, N.N. Investigation of the Structure of Carbon-Ceramic Composite using of Electron Microscopy and Nuclear Backscattering Spectrometry / Andrianova N. N., Beilina N. Yu., Borisov A. M., Vostrikov V. G., Mashkova E. S., Petrov D. V., Tkachenko N. V., Chernenko D. N., Chernenko N. M. // Inorganic Materials: Applied Research. – 2015. – V. 6. – No. 3. – P. 255–258.
25. Андрианова, Н.Н. Исследование радиационной стойкости углеродного волокна на основе вискозы в углерод-углеродных и углерод-керамических композитах / Андрианова Н.Н., Бейлина Н.Ю., Борисов А.М., Е.С. Машкова, Черненко Д.Н., Черненко Н.М. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2014. – №3. – С. 15 – 19. ; Andrianova, N.N. Study of the Radiation Resistance of a Carbon Fiber Based on Viscose in Carbon–Carbon and Carbon–Ceramic Composites / Andrianova N.N., Beylina N.Yu., Borisov A.M., Mashkova E.S., Chernenko D.N., Chernenko N.M. // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2014. – V. 8. – No. 2. – P. 211–215.

26. Андрианова, Н.Н. Ионно-лучевая эрозия углеродных волокон композитов / Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Виргильев Ю.С., Машкова Е.С., Петров Д.В. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2014. – №6. – С. 6-11. ; Andrianova, N.N. On the Ion-Beam Erosion of Carbon Fibers in Composites / Andrianova N.N., Borisov A.M., Virgil'ev Yu.S., Mashkova E.S., Petrov D.V. // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2014. – V. 8. – No. 3. – P. 513–518.
27. Андрианова, Н.Н. Эффекты глубокого ионно-индуцированного модифицирования высокоориентированного пиролитического графита / Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Виргильев Ю.С., Машкова Е.С., Севостьянова В.С. // Известия РАН. Серия физическая. – 2014. – Т. 78. – № 6. – С.723-728. ; Andrianova, N.N. Effects of the Deep Ion-Induced Modification of Highly Oriented Pyrolytic Graphite / Andrianova N.N., Borisov A.M., Virgil'ev Yu.S., Mashkova E.S., Sevost'yanova V.S. // Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics. – 2014. – V. 78. – No. 6. – P. 520–525.
28. Andrianova, N.N. Relief evolution of HOPG under high-fluence 30 keV argon ion irradiation / Andrianova N.N., Borisov A.M., Mashkova E.S., Shemukhin A.A., Shulga V.I., Virgiliev Yu.S. // Nucl. Instrum. Methods in Phys.Res. B. – 2015. – V.354. – P.146-150.
29. Андрианова, Н.Н. Применение спектроскопических методов для изучения процессов карбонизации и графитации при получении углеродного волокна / Андрианова Н.Н., Бейлина Н.Ю., Богомоллова Л.Д., Борисов А.М., Казаков В.А., Красильникова Н.А., Машкова Е.С., Семенова Н.Л., Черненко Д.Н., Черненко Н.М. // Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Техническая физика и автоматизация. – 2015. – Вып. 71. – С. 129-136.
30. Андрианова, Н.Н. Влияние гофрирования поверхности на распыление углеродных материалов при высокодозной ионной бомбардировке / Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Машкова Е.С., Шульга В.И. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2016. – №4. – С.51-55. ; Andrianova, N.N. Influence of Surface Corrugation on the Sputtering of Carbon Materials under High-Fluence Ion Bombardment / Andrianova N. N., Borisov A. M., Mashkova E. S., Shulga V. I. // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2016. – V. 10. – No. 2. – P. 412–416.
31. Андрианова, Н.Н. Графитизация поверхности алмаза при высокодозной ионной бомбардировке / Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Казаков В.А., Машкова Е.С., Пальянов Ю.Н., Питиримова Е.А., Попов В.П., Ризаханов Р.Н., Сигалаев С.К. // Известия РАН. Серия физическая. – 2016. –

T.80. – №2. – С. 175 – 180. ; Andrianova, N.N. Graphitization of a Diamond Surface upon High-Dose Ion Bombardment / Andrianova N. N., Borisov A. M., Kazakov V. A., Mashkova E. S., Palyanov Yu. N., Pitirimova E. A., Popov V. P., Rizakhanov R. N., Sigalaev S. K. // Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics. – 2016. – V. 80. – No. 2. – P. 156 – 160.

32. Andrianova, N.N. Modification of polyacrylonitrile carbon fibers by high-fluence ion irradiation / Andrianova N.N., Borisov A.M., Kazakov V.A., Mashkova E.S., Ovchinnikov M.A., Savushkina S.V., Chernenko N.M. // J. Phys.: Conf. Ser. – 2017. – V. 941. – P. 012028 (1-6).

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

34. Андрианова, Н.Н. Изменение структуры и морфологии поверхности углеродного волокна при распылении ионами инертных газов / Андрианова Н.Н., Аникин В.А. Борисов А.М., Машкова Е.С., Казаков В.А., Овчинников М.А., Савушкина С.В. // Известия РАН. Серия физическая. – 2018. – Т. 82. – № 2. – С. 140-145. ; Andrianova, N.N. Structural and morphological changes of carbon fiber surfaces, produced via sputtering by noble gas ions / Andrianova N.N., Anikin V.A., Borisov A.M., Kazakov V.A., Mashkova E.S., Ovchinnikov M.A., Savushkina S.V. // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2018. – V. 82. – No. 2. – P. 122–126.

35. Andrianova, N.N. Surface corrugation of carbon fiber via high-fluence nitrogen ion irradiation / Andrianova N.N., Borisov A.M., Makunin A.V., Mashkova E.S., Ovchinnikov M.A. Umarov F.F. // Journal of Physics: Conf. Series. – 2018. – V. 1121. – P. 012002.

36. Андрианова, Н.Н. Модифицирование наноглобулярной структуры стеклоуглерода при термообработке и ионном облучении / Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Казаков В.А., Макунин А.В., Машкова Е.С., Овчинников М.А. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2019. – № 9. – С. 20 – 27. ; Andrianova, N.N. Modification of the nanoglobular structure of glassy carbon by heat treatment and ion irradiation / Andrianova N.N., Borisov A.M., Kazakov V.A., Makunin A.V., Mashkova E.S., Ovchinnikov M.A. // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2019. – V. 13. – No. 5. – P. 802 – 808.

37. Andrianova, N.N. Modifying the carbon fiber surface by helium ions bombardment / Andrianova N.N., Anikin V.A., Borisov A.M., Gorina V.A., Makunin

A.V., Mashkova E.S., Ovchinnikov M.A., Cheblakova E.G., Sleptsov V.V. // Journal of Physics: Conf. Series. – 2019. – V.1313. – Art № 012001 (4 pp.).

Патенты

1. Патент № 2560362 Российская Федерация, МПК D01F 9/12 (2006.01). Углеродное высокомодульное волокно с модифицированной поверхностью для армирования композитов и способ ее модификации : № 2014116089 : заявл. 23.04.2014. : опубл. 20.08.2015. : Бюл. № 23./ Черненко Н.М., Черненко Д.Н., Бейлина Н.Ю., Елизаров П.Г., Борисов А.М., Машкова Е.С., Андрианова Н.Н. – 12 с.

2. Патент РФ № 2689584 Российская Федерация, МПК D01F 9/12 (2006.01), D01F 11/16 (2006.01). Способ модифицирования поверхности высокомодульного углеродного волокнистого материала : № 2018135270 : заявл. 08.10.2018. : опубл. 28.05.2019. : Бюл. № 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. – 8 с.