

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ФИЗИКА И ХИМИЯ ОБРАБОТКИ МАТЕРИАЛОВ

(ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК)

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

1

МОСКВА • 1985

УДК 620.179.6:539.121.7

ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПУЧКАМИ ИОНОВ ПЛАТИНЫ, ЖЕЛЕЗА И НИКЕЛЯ

ПОШЛАВСКИЙ В. В., РАТНИКОВ Э. В., ТАШЛЫКОВ И. С.

Изучены изменения состава и электрохимического поведения поверхности графита и стеклоуглерода в результате обработки пучками ионов платины, железа и никеля. Выявлена высокая эффективность обработки, выражающаяся в изменении электрохимических свойств материалов и повышении их электрокаталитической активности в процессе выделения водорода. Отмечается технологичность процесса обработки при использовании ускорителей с искровыми ионными источниками и невысокими ускоряющими напряжениями.

Развитие работ по модификации поверхности конструкционных и электродных материалов ионными пучками с целью улучшения их механических и электрохимических свойств [1—3] требует разработки соответствующих технологических режимов обработки поверхностей. При этом определенное значение имеет создание установок для получения и ускорения прежде всего ионов металлов. Из всего разнообразия способов получения ионов наиболее доступным и универсальным с точки зрения возможности получения ионов любого металла является ионизация в вакуумном искровом разряде [4].

В настоящей работе проведено изучение эффективности имплантации ионов металлов, получаемых в искровом ионном источнике. Цель данного исследования — выяснение возможности изменения путем внедрения ионов платины, железа и никеля электрохимических свойств поверхности углеродных электродных материалов.

Методика. Обработка поверхности исследуемых материалов проводилась на ускорительной установке, работающей в импульсном режиме. Ионы получались в плазме вакуумного искрового разряда между двумя металлическими электродами, разделенными изолятором из ультрафарфора марки УФ-46. На разрядный промежуток подавалось пульсирующее напряжение с частотой 50 Гц с амплитудой 9 кВ. Расстояние между электродами составляло 0,1—0,2 мм. Получаемые ионы вытягивались из разрядного промежутка и ускорялись в направлении мишени напряжением в 9 или 16 кВ. В рабочей камере ускорителя с помощью паромасляного диффузионного насоса поддерживалось давление $1,3 \cdot 10^{-2}$ Па.

В качестве модифицируемых материалов выбраны графит марки МПГ-6 и стеклоуглерод СУ-2000. Образцы графита размером $10 \times 10 \times 1$ мм³ и стеклоуглерода размером $10 \times 10 \times 1,5$ мм³ имплантировались ионами платины, железа и никеля при комнатной температуре. Выбор объектов исследования обусловлен перспективностью их использования в качестве электродов в некоторых электрохимических процессах [5].

Электрохимическое поведение ионно-легированных материалов исследовалось в 0,5 М растворе серной кислоты при 298 К методом снятия с помощью потенциостата П—5827М циклических потенциодинамических кривых и поляризационных кривых выделения водорода. В качестве электрода сравнения использован хлорсеребряный электрод, в качестве противозэлектрода — графитовый.

Изучение элементного состава поверхности и распределения внедренных ионов в легированных материалах выполнено с применением метода резерфордского обратного рассеяния протонов и ионов гелия. Использовались H^+ и He^+ с энергией 700 кэВ, угол рассеяния — 160° . Спектры обратного рассеяния регистрировались поверхностно-барьерным кремниевым детектором с разрешением ~ 20 кэВ с выводом на 256-канальный

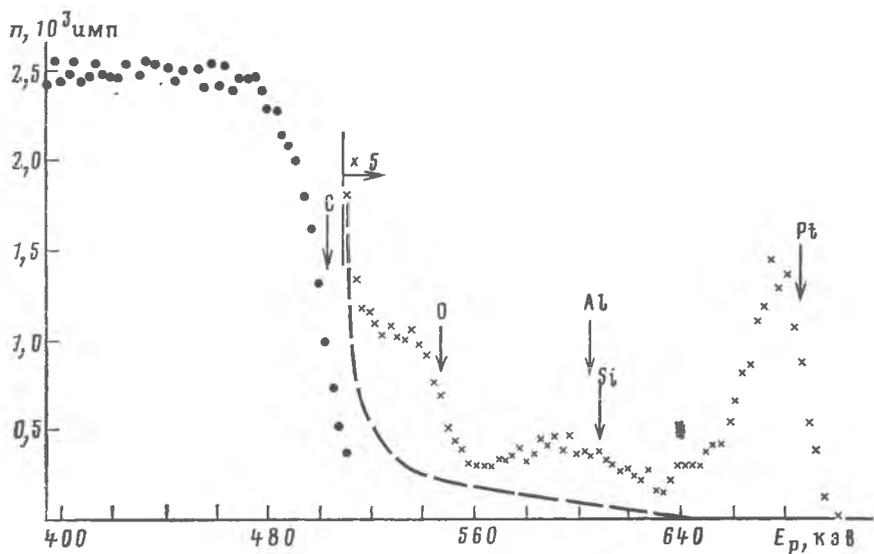


Рис. 1. Спектр обратного рассеяния протонов на стеклоглереде, легированном ионами платины: точки — число импульсов в канале анализатора n соответствует масштабу, указанному на оси, крестики — число импульсов, увел. в 5 или 10 раз

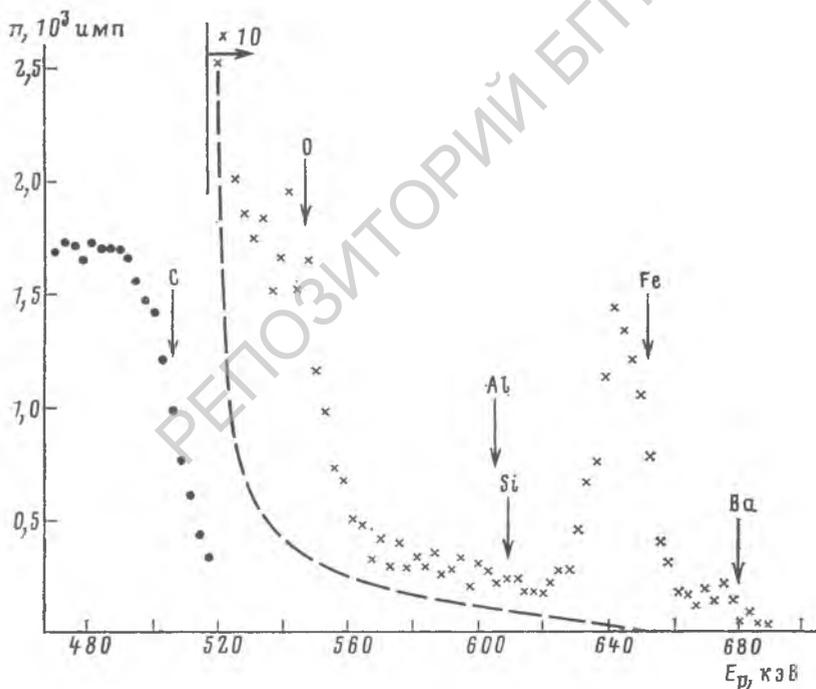


Рис. 2. Спектр обратного рассеяния протонов на стеклоглереде, легированном ионами железа

анализатор импульсов. Методика обработки спектров изложена в работе [6]. Шкала глубин определялась в линейном приближении.

Результаты и обсуждение. Типичные спектры обратного рассеяния протонов поверхностью ионно-легированных материалов представлены на рис. 1–3. В числе примесей, находящихся в поверхностном слое исследуемых материалов, на спектрах идентифицируются: имплантируемый металл, а также примеси кислорода, бария, алюминия и кремния (на спектрах Al и Si неразличимы), входящих в состав изоляционной керамики

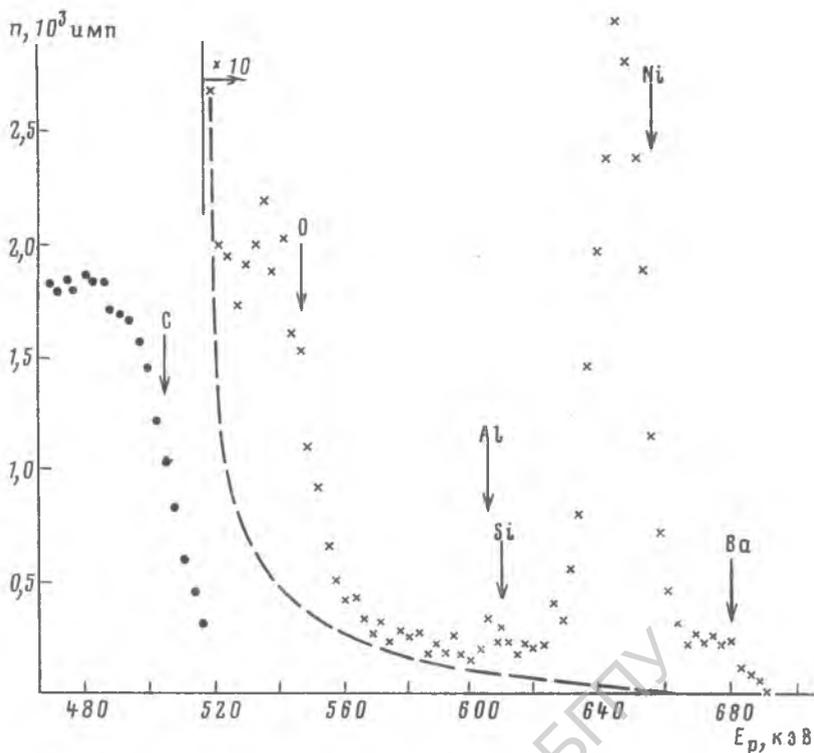


Рис. 3. Спектр обратного рассеяния протонов на стеклогуглероде, легированном ионами никеля

УФ-46 [7]. Наличие примесей обусловлено спецификой используемого ионного источника, поскольку в плазме вакуумного искрового разряда с неизбежностью присутствуют ионы газов, адсорбированных на поверхности электродов, и элементов, входящих в состав изоляционной керамики [8]. На ускорителе не применялась масс-сепарация ионов, что связано с существенным упрощением конструкции самой установки, а также технологии обработки материалов. Добавим, что имеющийся опыт ионно-лучевой обработки металлов на ускорителях с масс-сепарацией свидетельствует о наличии все еще значительных количеств технологических примесей в модифицированном материале [9].

Экспериментальные результаты о слоевом содержании примесей в исследованных образцах представлены в таблице. Образцы объединены в группы по имплантируемому металлу, образцы стеклогуглерода размещены внутри групп в порядке возрастания интегрального потока ионов. При обработке спектров обратного рассеяния в качестве фоновой линии брался спектр исследуемого материала, не подвергнутого обработке, и допускалось, что пик в интервале энергий протонов E_p 560–625 кэВ соответствует алюминию и кремнию в атомном соотношении 1 : 1 (Al+Si).

Из данных таблицы следует, что с увеличением интегрального потока ионов растет общее содержание введенных примесей, а также содержание каждой из примесей. Наибольшая доля в составе примесей приходится на кислород. Существенно влияют на состав ионного пучка условия ионизации в искровом разряде, зависящие прежде всего от природы электродов. Так, содержание имплантируемого металла в составе внедренных примесей составляет в случае платины ~1%, а в случае никеля ~10%. На окончательное распределение примесей существенное влияние оказывает и структура самого материала. После обработки ионным пучком в одних и тех же условиях в графите содержится значительно меньшее количество примесей, чем в стеклогуглероде; особенно существенно снижается доля кислорода (ср. образцы 4 и 2, 7 и 6 соответственно).

Слоевое содержание и состав ионно-внедренных примесей в поверхностном слое исследуемых образцов

| Номер образца | Материал | Импла-тируемый металл | Ускоряю-щее на-пряжение, кВ | Плотность ионного тока, 10^{-2} А/м ² | Время обра-ботки, 10 ³ с | Слоевое содержание примесей, ат/м ² ×10 ¹⁹ | | | | Состав примеси, ат. % | | | |
|---------------|----------|-----------------------|-----------------------------|--|-------------------------------------|--|----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|----------|-------|
| | | | | | | имплан-тируемый металл | кислород | Al+Si | барий | общее | имплан-тируемый металл | кислород | Al+Si |
| 1 | CU | Pt | 9 | 20 | 3,3 | 4,38 | 8,82·10 ¹ | 2,26·10 ¹ | — | 1,12·10 ² | 4,23 | 78,62 | 20,15 |
| 2 | CU | Pt | 9 | 20 | 5,4 | 1,71 | 9,99·10 ¹ | 2,26·10 ¹ | | 1,24·10 ² | 4,38 | 80,42 | 18,20 |
| 3 | CU | Pt | 16 | 15 | 7,2 | 1,71 | 4,11·10 | 2,62·10 ¹ | | 1,39·10 ² | 4,23 | 79,91 | 18,86 |
| 4 | МНГ | Pt | 9 | 20 | 5,4 | 1,48 | 2,45·10 ¹ | 1,86·10 ¹ | | 4,46·10 ¹ | 3,33 | 54,95 | 41,72 |
| 5 | CU | Fe | 9 | 3 | 10,8 | 1,43 | 6,06·10 ¹ | 5,47 | 0,65·10 ⁻¹ | 6,77·10 ¹ | 2,11 | 89,55 | 8,08 |
| 6 | CU | Fe | 9 | 3 | 21,6 | 7,86 | 1,13·10 | 7,42 | 1,78·10 ⁻¹ | 1,28·10 ² | 6,13 | 87,91 | 5,79 |
| 7 | МНГ | Fe | 9 | 3 | 21,6 | 3,13 | 3,40·10 ¹ | 2,24·10 ¹ | 0,30·10 ⁻¹ | 5,96·10 ¹ | 5,26 | 57,08 | 37,61 |
| 8 | CU | Ni | 9 | 5 | 3,6 | 1,07 | 7,23 | 2,49 | 0,44·10 ⁻¹ | 1,08·10 ¹ | 9,88 | 66,76 | 22,99 |
| 9 | CU | Ni | 9 | 5 | 7,2 | 1,96 | 9,19 | 4,23 | 0,71·10 ⁻¹ | 1,55·10 ¹ | 12,69 | 59,48 | 27,38 |
| 10 | CU | Ni | 9 | 20 | 7,2 | 4,31 | 1,11·10 ² | 4,93 | 2,79·10 ⁻¹ | 1,29·10 ² | 10,43 | 85,98 | 3,81 |

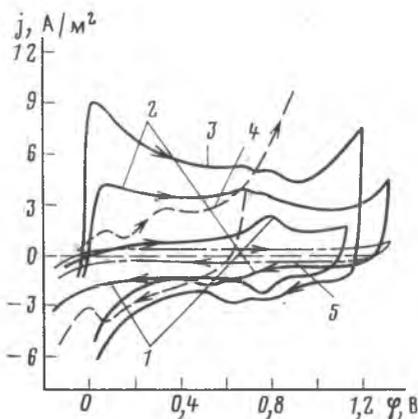


Рис. 4

Рис. 4. Циклические потенциодинамические кривые для графита исходного (1) и легированного ионами металлов в количествах (10^{19} ат/м²): 2 — Pt 1,48; 3 — Pt 2,03; 4 — Fe 3,13; 5 — Ni 7,29

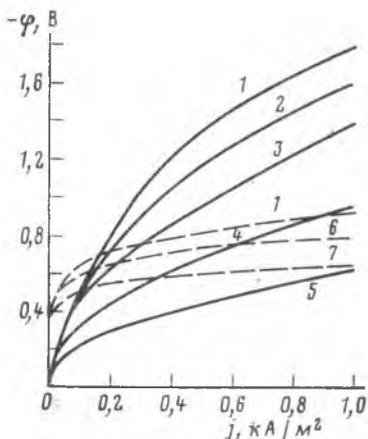


Рис. 5

Рис. 5. Поляризационные кривые выделения водорода на стеклоуглероде (сплошная линия) и графите (штриховая линия), исходных (1) и легированных ионами платины в количествах (10^{19} ат/м²): 2 — 0,96; 3 — 1,12; 4 — 1,71; 5 — 2,25; 6 — 1,05; 7 — 2,03

Вид кривых распределения внедренных металлов в поверхностных слоях материалов во всех случаях является характерным с точки зрения физических закономерностей ионной имплантации, т. е. кривые обладают четко выраженным максимумом. Примерно таков же характер распределения кислорода и Al+Si в стеклоуглероде. Кривые же распределения этих примесей в графите не имеют максимума, и предельная глубина залегания кислорода в графите оказывается на 30% меньше, чем в стеклоуглероде. Последнее обстоятельство и факт уменьшения доли кислорода в графите, обладающем значительной степенью пористости (10–15%) [10], по-видимому, могут быть объяснены уходом части кислорода по порам.

Результаты изучения электрохимического поведения обработанных материалов свидетельствуют об эффективности используемой технологии.

На рис. 4 представлены циклические потенциодинамические кривые, снятые для ионно-легированных графитовых электродов со скоростью развертки потенциала 40 мВ/с; значения потенциалов указаны относительно нормального водородного электрода. Несмотря на наличие в поверхностном слое сопутствующих примесей, прослеживается зависимость электрохимических свойств электродов от природы внедренного металла. Потенциодинамические кривые для электродов, легированных ионами платины (кривые 2, 3), имеют характерный для платины пик тока, соответствующий ионизации десорбирующегося водорода, и обнаруживают сходство с кривыми, снятыми для графитовых электродов с электролитической нанесенной платиной. Имплантация железа приводит к сильному возрастанию анодного тока при потенциалах выше 0,6 В, обусловленному, по-видимому, активным растворением железа (кривая 4). Внедрение никеля приводит к пассивации поверхности электродов в изученном интервале потенциалов (кривая 5). Аналогично поведение электродов из стеклоуглерода.

В результате ионно-лучевой обработки также повышается электрокаталитическая активность углеродных материалов в процессе выделения водорода. Особенно значителен эффект при имплантации ионов платины. При этом удается снизить перенапряжение выделения водорода при плотности тока $j=1$ кА/м² на графите с 1,00 до 0,65 В, а на стеклоуглероде с 1,80 до 0,62 В (рис. 5), что по величине приближается к значению, характерному для платинированного графита. Необходимо отметить, что эффект

достигается при внедрении мизерных количеств платины (меньше 1 мкг/см^2).

Заключение. 1. Показана высокая эффективность ионно-лучевой обработки в модификации электрохимических свойств поверхности углеродных электродных материалов.

2. Применение ускорителя с искровым ионным источником и невысоким ускоряющим напряжением существенно повышает технологичность обработки поверхностей и, несомненно, может быть рекомендовано для модификации механических и электрохимических свойств поверхности конструкционных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гусева М. И. Ионная имплантация в металлах — Поверхность. Физика, химия, механика, 1982, № 4, с. 27—50.
2. Wolf G. K. Chemical effects of ion bombardment.— Top. Curr. Chem., 1979, v. 85, p. 1—88.
3. Пранявичус Л., Дудонис Ю. Модификация свойств твердых тел ионными пучками. Вильнюс: Мокслас, 1980.
4. Габович М. Д. Физика и техника плазменных источников ионов. М.: Атомиздат, 1972.
5. Гарасевич М. Р. Электрокатализ углеродистыми материалами.— Итоги науки и техники. Электрохимия, 1983, т. 19, с. 171—243.
6. Ion Beam Handbook for Materials Analysis / Ed. Mayer J. W., Rimini E. N. Y.: Acad. Press, 1977.
7. Богородицкий Н. П., Пасынков В. В. Материалы радиоэлектронной техники. М.: Высш. школа, 1969.
8. Сливков И. Н. Электроизоляция и разряд в вакууме. М.: Атомиздат, 1972.
9. Белый И. М. Исследование структурных изменений и электрофизических свойств тонких слоев металлов, облученных большими потоками ионов: Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Киев: 1980.
10. Лаврухин П. Ф., Фроловская В. Е. Высокопрочные конструкционные графиты.— В кн.: Графиты и их применение в промышленности. Материалы семинара. М.: Общество «Знание» РСФСР, 1974, с. 101—103.

Минск

Поступила в редакцию
5.V.1983