

Метод имплантации, как регулирование процесса нанесения ртутной пленки на поверхность электродных материалов

Г. А. Кальменова, А. С. Мусина*, Н. А. Мухамединова*,
Г. А. Байташева*

ТОО Научно-производственное объединение "Ана Жер", Алматы,
Казахстан, e-mail: galia-almat@mail.ru

*Казахский государственный женский педагогический университет,
Алматы, e-mail: mussina_as@mail.ru

Установлено, что использование ионной имплантации дает возможность регулировать процесс нанесения ртутной пленки — создавать условия смачивания и несмачивания ртутью поверхности материалов, применяемых для индикаторных микроэлектродов с ртутно-пленочным покрытием для проведения экологического контроля объектов окружающей среды.

Ключевые слова: имплантация, ртутная пленка, амальгамирование, микроэлектрод.

В настоящее время в электронной промышленности имплантация наиболее широко применяется для ионного легирования металлов при изготовлении контакт-деталей коммутирующих приборов и различного рода индикаторных микроэлектродов для электрохимических методов анализа. Ионная имплантация заключается во внедрении в кристаллы ионизированных атомов с энергией, достаточной для проникновения в поверхностные области материалов [1, 2], что обеспечивает возможность управления их свойствами. В частности, этим методом можно создавать поверхностные слои, имеющие различное сродство к ртути. В связи с отсутствием в литературе такого рода сведений относительно материалов, используемых в качестве основы различного рода микроэлектродов, нами проведены исследования по амальгамированию ряда металлов и сплавов, поверхность которых подвергнута ионной имплантации [3].

Свойства поверхности имплантированных материалов могут быть использованы для регулирования процесса амальгамирования поверхности большого числа металлов и сплавов, что очень важно при создании ртутно-пленочных индикаторных электродов и различного рода полупроводниковых приборов. Методом имплантации, который заключается в ионной бомбардировке исследуемых материалов, можно создавать поверхностные слои, имеющие различное сродство к ртути.

Проведению таких работ должен предшествовать процесс качественной предварительной подготовки поверхности исследуемых образцов. Как известно, при обработке металлов и сплавов на стадиях химической подготовки их поверхности перед нанесением металлических, в частности

ртутных, покрытий происходит изменение состава и микрорельефа их поверхностного слоя. В связи с этим исследовали поведение стали 36НХТЮ и сплавов 79НМ, 50Н в процессе химической подготовки с целью выяснения характера и глубины коррозионного воздействия травильного и полировального растворов и дальнейшего нанесения на их поверхность устойчивых ртутных покрытий. Основное внимание было уделено подбору оптимальных условий проведения процесса химической подготовки и выяснению особенностей коррозионного воздействия растворов на изучаемые материалы.

Как известно, в процессе травления поверхность материалов освобождается от слоя оксидов, остатков жира и других посторонних веществ; при полировании выравниваются микроскопические неровности поверхности, сглаживание ее доводится до размеров небольших рубцов [4, 5].

При изучении процессов коррозии для определения содержания металлов использован метод инверсионной вольтамперометрии [5]. По количеству выявленных металлов, входящих в состав сплавов и стали, рассчитывали их соотношение при переходе в раствор и толщину снятого слоя. Химическую подготовку поверхности образцов стали 36НХТЮ и сплавов 79НМ, 50Н осуществляли индивидуально, подбирая различные составы травильного и полировального растворов и режим проведения операций. Концентрации компонентов исследуемых материалов, перешедших в растворы, и толщины δ снятых слоев приведены в табл. 1. Как следует из табл. 1, в процессе травления сплава 79НМ коррозия идет только по железу и никелю, а при полировании поверхность сплава становится блестящей за счет снятия значительного слоя материала ($1 \cdot 10^{-3}$ см), причем концентрация металлов соответствует исходному составу сплава (рис. 1, а). Оптимальные условия травления и полирования сплава 79НМ: травление при 70 °С в течение 30 мин в растворе состава $H_2SO_4 : HCl : H_2O$, взятом в соотношении 2 : 1 : 2; полирование при 70 °С, $t = 1$ мин, в растворе $HNO_3 : CH_3COOH : HCl$ с соотношением 30 : 7 : 1 (% (об.)).

Травление сплава 50Н, также как и полирование, приводит к большему выходу в раствор никеля, чем железа, причем толщина снятого слоя на первой стадии обработки составляет $(3-6) \cdot 10^{-4}$ см, а на второй — в 2—3 раза больше. Поверхность образца после травления теряет блеск,

Т а б л и ц а 1. Концентрация (% (мас.)) металлов в слоях, удаленных с исследуемых сплавов в процессе травления и полирования

Материал	$S, \text{ см}^2$	Травление						Толщина снятого слоя $\delta \cdot 10^3, \text{ см}$	Полирование				Толщина снятого слоя $\delta \cdot 10^3, \text{ см}$
		Fe	Ni	Cr	Mn	Ti	Al		Fe	Ni	Mo	Mn	
36НХТЮ	1,08	45,0	37,4	14,3	—	2,5	0,8	1,94	Ниже чувствительности определения				$\leq 0,2$
	1,04	46,2	38,5	11,9	—	2,6	0,8	1,97					
	1,3	43,5	41,8	11,6	—	2,4	0,7	1,45					
	1,61	44,7	39,9	11,9	—	2,7	0,8	1,23					
79НМ	0,70	46,2	53,8	—	—	—	—	0,01	14,9	78,8	5,6	0,7	1,27
	1,36	43,8	56,2	—	—	—	—	0,016	14,9	79,6	4,5	1,0	1,29
	0,84	—	—	—	—	—	—	0,013	17,9	76,0	4,9	1,2	0,9
50Н	0,96	8,5	91,5	—	—	—	—	0,32	8,3	91,7	—	—	0,77
	0,72	7,8	92,8	—	—	—	—	0,66	10,1	89,9	—	—	1,16
	0,72	—	—	—	—	—	—	—	7,1	92,9	—	—	1,16

становится серой (рис. 1, б, *справа*), тогда как полирование делает поверхность зеркально-блестящей (рис. 1, б, *слева*). Для травления подобраны следующие условия: 20—25 °С, $t = 15—20$ с, раствор состава $H_2SO_4 : HNO_3 : HCl : H_2O$ с соотношением 12 : 35 : 6 : 47 (% (об.)).

Полирование осуществляли при 20—25 °С, $t = 30—60$ с в растворе $HCl : CH_3COOH : H_2O_2 : H_2O$ с соотношением 10 : 20 : 10 : 60 (% (об.)).

Для материала 36НХТЮ также специально разработан состав электролита на основании данных о характере действия различных кислот на стали. Травление проводили при 60—70 °С 10 мин в растворе $HNO_3 : HCl : H_2O$ с соотношением 5 : 45 : 50 (мл), процесс полирования — при 50—60 °С 6 мин в растворе $HNO_3 : K_2CrO_7 : H_2O$ с соотношением 10 : 50 : 40 (мл) (рис. 2).

Качество ртутной пленки на образцах исследуемых материалов оценивали по толщине жидкометаллического покрытия и устойчивости его на воздухе. Амальгамирование поверхностей исследуемых образцов стали 36НХТЮ и сплавов 50Н и 79НМ после предварительной подготовки осуществляли электролитическим способом [5]: время электролиза — 1—1,5 ч, сила тока — 120—280 мА. Наблюдение за поверхностью образцов проводили с помощью микроскопа при 140-кратном увеличении с фиксацией на фотопленке. Результаты исследования представлены в табл. 2, а также на рис. 1, 2. Как следует из табл. 2, наибольшая толщина δ ртутной пленки после амальгамирования зафиксирована на образце 36НХТЮ. При амальгамировании сплавов 50Н и 79НМ толщина ртутного

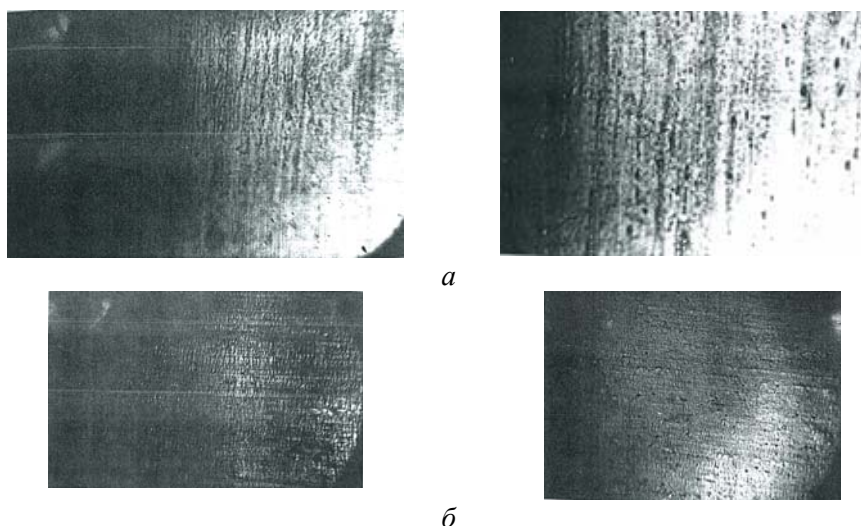


Рис. 1. Поверхности образцов сплавов 79НМ (а) и 50Н (б) после травления (*слева*) и полирования (*справа*).

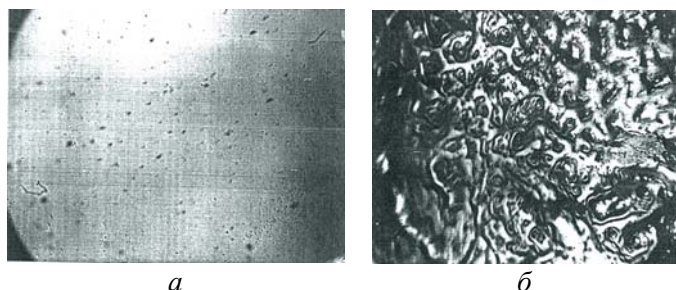


Рис. 2. Поверхность образца стали 36НХТЮ после амальгамирования (а) и центрифугирования (б).

Т а б л и ц а 2. Результаты амальгирования исследуемых материалов (пластины $d = 0,1—0,5$ мм)

Материал	$S, \text{ см}^2$	Толщина ртутного покрытия $\delta \cdot 10^3, \text{ см}$	
		после электролиза	после центрифугирования
36НХТЮ	1,08	3,78	—
	1,04	5,85	1,61
	1,30	3,29	1,90
	1,61	3,03	1,67
50Н	0,96	4,85	1,69
	0,72	—	2,00
	0,72	5,36	1,65
	0,72	4,57	1,73
79НМ	0,84	2,96	0,32
	0,75	1,17	0,34

покрытия примерно такая же, как и для стали, причем наблюдается ее значительное колебание — $\delta = (4—6) \cdot 10^{-3}—(1—3) \cdot 10^{-3}$ см. Толщина слоя после центрифугирования стабилизируется: для сплава 50Н — $\delta = (1,6—2) \cdot 10^{-3}$ см, а для 79НМ $\delta = 3 \cdot 10^{-3}$ см.

На всех образцах изученных материалов в процессе электролиза образуется сплошная ртутная пленка, хорошо сохраняющаяся в течение 1—3 ч пребывания на воздухе. После центрифугирования, когда удаляется избыточная ртуть, на поверхности остается блестящий слой ртути, прочно сцепленный с поверхностью материала и устойчиво сохраняющийся на воздухе также в течение 1—3 ч. Таким образом, максимальная толщина полученных ртутных пленок после амальгирования колеблется в широких пределах, что определяется силой сцепления (адгезией) ртути с поверхностью материала, обеспечивающей определенную толщину пленочного покрытия. По мере удаления от твердой поверхности сила сцепления ртути уменьшается. Соответственно, толщина ртутной пленки становится довольно чувствительной к воздействию механических сил, в частности к центрифугированию.

На следующем этапе изучали возможность регулирования процесса нанесения ртутной пленки за счет предварительной модификации поверхностей изучаемых материалов путем использования метода имплантации.

Исследовано влияние на степень амальгирования ряда материалов доз облучения при имплантации ионами углерода. При этом ожидалось, что внедрение в поверхность ионов углерода будет способствовать созданию условий для несмачиваемости ртутью. Образцы материалов в виде пластин помещали в держатель из листовой меди и с одной стороны подвергали облучению при следующих условиях: $U = 42 \text{ КУ}$, $I = 27 \text{ мкА}$, доза облучения — $1 \cdot 10^{16}—1,1 \cdot 10^{18} \text{ Д/см}^2$. Облученные образцы проходили стадии химической обработки, затем их амальгировали электролитическим способом. В этих условиях получено качественное ртутное покрытие. Результаты анализа ртутных покрытий приведены в табл. 3.

Т а б л и ц а 3. Влияние дозы облучения У на степень покрытия ртутью поверхности исследуемых материалов

Материал	Степень покрытия образцов ртутью при дозе облучения (Д/см ²)			
	1·10 ¹⁶	3·10 ¹⁶	3·10 ¹⁷	1,1·10 ¹⁸
50Н	100%, покрытие устойчиво не более 10 дней	100%, покрытие устойчиво не более 10 дней	100%, покрытие устойчиво не более 10 дней	80%, отдельные участки, покрытые ртутью
36НХТЮ	70%, ртуть в виде мелких капель	30%, отдельные участки, покрытые ртутью	10%, несколько капель	10%, несколько капель
79НМ	50%, отдельные участки, покрытые ртутью	15%, ртуть в виде мелких капель	0%	0%

Для сплава 50Н имплантация не устраняет процесс амальгирования и только при максимальной дозе облучения отдельные участки поверхности не смачиваются ртутью. В большой мере влияние внедрения ионов углерода наблюдается на образцах стали 36НХТЮ, причем при наименьшей дозе облучения ртуть на поверхности образца закрепляется отдельными каплями, расположенными в строго геометрическом порядке — в виде сетки. С увеличением дозы облучения резко уменьшается доля поверхности, занятой ртутью, однако даже при максимальном облучении не удается достигнуть полного несмачивания. Анализ ртутных покрытий показал, что наибольший эффект влияния имплантации наблюдается на образце 79НМ при дозе облучения $3 \cdot 10^{17}$ Д/см².

Метод ионной имплантации позволяет регулировать смачивание ртутью поверхности электродных материалов. Полученные результаты полезны при разработке электродных материалов с ртутно-пленочным покрытием для проведения экологического контроля объектов окружающей среды.

1. *Справочное руководство по гальванотехнике*. Ч. 1. — М. : Металлургия, 1992. — 272 с.
2. *Мусина А. С.* Теоретические и технологические основы создания жидкометаллических герконов и индикаторных электродов из новых материалов: Дис. ... д-ра техн. наук. — Алматы, 2003. — 256 с.
3. *Мусина А. С.* О поведении труднорастворимых металлов и сплавов в ртути / А. С. Мусина, С. П. Бухман. — Алматы, 2004. — 187с.
4. *Рассел Х.* Ионная имплантация / Х. Рассел, И. Руге. — М. : Наука, 1983. — 360 с.
5. *Комутбаева Г. А.* Разработка новых материалов для индикаторных электродов: Дис. ... канд. техн. наук. — Алматы, 2001. — 142 с.

Метод імплантації як регулювання процесу нанесення ртутної плівки на поверхню електродних матеріалів

Г. А. Кальменова, А. С. Мусина, Н. А. Мухамединова, Г. А. Байташева

Встановлено, що використання іонної імплантації дозволяє регулювати процес нанесення ртутної плівки — створювати умови змочування і незмочування

ртуттю поверхні електродних матеріалів, які застосовуються для індикаторних мікроелектродів з ртутно-плівковим покриттям для проведення екологічного контролю об'єктів навколишнього середовища.

Ключові слова: імплантація, ртутна плівка, амальгамування, мікроелектрод.

Methods of implantation, as the process of managing application of mercury film on the surface of electrode materials

G. A. Kalmenova, A. S. Musina, N. A. Muhametshina, G. A. Baytasheva

It is established that use of a method of ionic implantation gives the chance to regulate process of drawing a mercury film — to create a condition of wetting and not wetting by mercury of a surface of the electrode materials used at development of indicator microelectrodes with a mercury and film covering for carrying out environmental control of objects of environment.

Keywords: implantation, mercury film, amalgamation, microelectrode.