

ИССЛЕДОВАНИЕ ИОННО-ПЛАЗМЕННОЙ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ЖЕЛЕЗОНИКЕЛЕВЫХ МАГНИТОУПРАВЛЯЕМЫХ КОНТАКТОВ МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

К.А. Арушанов, И.А. Зельцер**, С.М. Карабанов, д.т.н.**,
К.И. Маслаков, к.ф.-м.н.***, А.В. Наумкин, к.ф.-м.н.*****

** 390005, Россия, г. Рязань, ул. Гагарина, 59/1*

ФГБОУ ВПО «Рязанский государственный радиотехнический университет»

*** 390027, Россия, г. Рязань, ул. Новая, 51В, ОАО «РЗМКП»*

**** 123182, Россия, г. Москва, площадь Курчатова, 1*

Российский Национальный Центр "Курчатовский Институт"

***** 119991, Россия, г. Москва, ул. Вавилова, 28*

Институт Элементоорганических Соединений имени А.Н. Несмеянова РАН

Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, атомно-силовой микроскопии изучены железоникелевые контактные поверхности герконов после ионно-плазменной модификации. Показано, что коррозионная и эрозионная устойчивость модифицированных контактов связана с особенностями топографии поверхности и образованием нитридных слоев.

The iron-nickel contact surfaces of reed switches after ion-plasma modification have been studied using methods of X-ray photoelectron spectroscopy and atomic force microscopy. It was demonstrated that the corrosion stability and erosion resistance of the modified contacts is associated with the features of surface topography as well as with a formation of nitride layers.

1. Введение

Известно, что одним из наиболее перспективных способов повышения коррозионной и эрозионной устойчивости поверхности металлов является ионное азотирование в пульсирующей плазме тлеющего разряда [1]. Метод обеспечивает формирование на обрабатываемых деталях азотированного слоя с заданной структурой. Оптимизация свойств упрочняемой поверхности обеспечивается за счет необходимого сочетания нитридного и диффузионного слоев, которые вырастают в основной материал. В зависимости от химического состава нитридный слой является либо γ' - фазой (Fe_4N) либо ε -фазой (Fe_{2-3}N).

Идея применения этого метода для создания контактных поверхностей, альтернативных гальванопокрытиям из драгоценных металлов, впервые нашла свое экспериментальное подтверждение в работе [2]. Дальнейшее развитие она получила в цикле работ, перечень которых приведен в [3].

Целью данной работы является исследование процессов ионно-плазменной модификации и коммутации железоникелевых магнитоуправляемых контактов методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и атомно-силовой микроскопии (АСМ).

2. Материалы и методы

Образцами являлись герконы МКА-14108, конструктивно выполненные на базе серийных приборов МКА-14103. Основная отличительная особенность конструкции этих герконов по сравнению с серийными приборами заключалась в отсутствии каких-либо специальных покрытий на пермалловых контактах.

Ионно-плазменная обработка (ИПО) контактных поверхностей проводилась высоковольтными импульсными разрядами. Разряды инициировались на разомкнутых контактах геркона (с раствором $d = 20 - 30$ мкм) с помощью установки ионно-плазменной обработки [4]. Длительность однократной обработки составляет 30 с.

Измерения сопротивления, напряжения пробоя герконов и испытания на безотказность (в режимах $30 \text{ В} - 0,5 \text{ А} - 1,25 \cdot 10^6$ срабатываний при температуре 155°C , $1,25 \cdot 10^6$ срабатываний в нормальных условиях (н.у.) и $50 \text{ мВ} - 5 \text{ мкА} - 10^8$ срабатываний в н.у.) проводились с помощью специализированного оборудования [5] по методикам, представленным в [5].

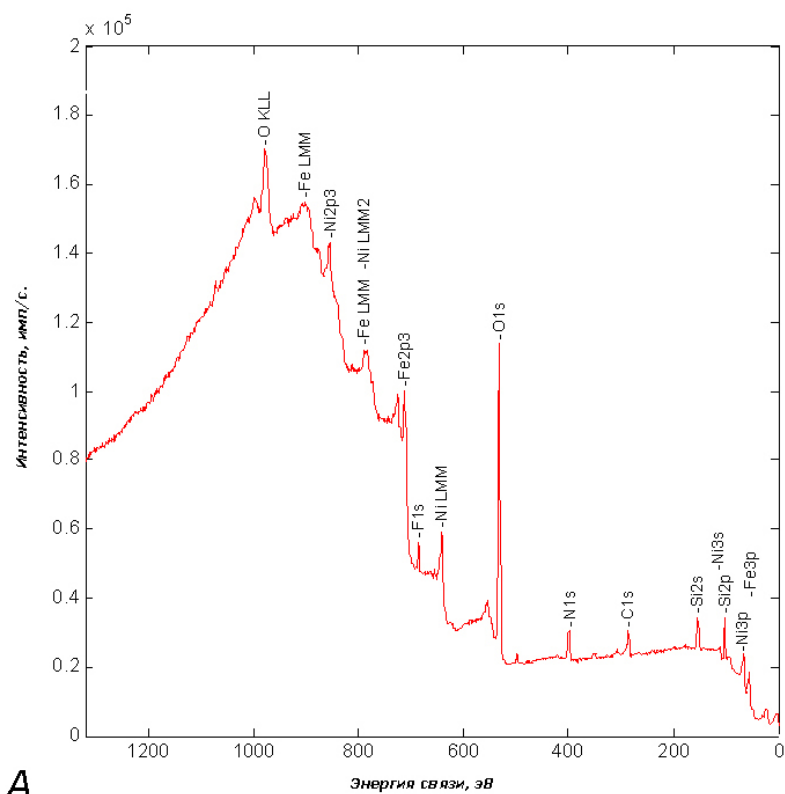
Анализ топографии осуществлялся после вскрытия герконов на воздухе с помощью атомно-силового микроскопа (зондовой нанолaborатории (ЗНЛ) NTEGRA производства компании NT-MDT, Зеленоград, Москва, Россия). Применялись Si-кантилеверы марки NSG10/W2C, с твердым токопроводящим покрытием W2C толщиной 30 нм, с работой выхода $\phi_{\text{фр}} = 4,902 \text{ эВ}$.

Анализ элементного и химического состава поверхности контактов (до и после обработки, коммутации) осуществлялся на сканирующем рентгеновском фотоэлектронном микронзонде PHI Quantera SMX (производство Physical Electronics, Inc., США-Япония).

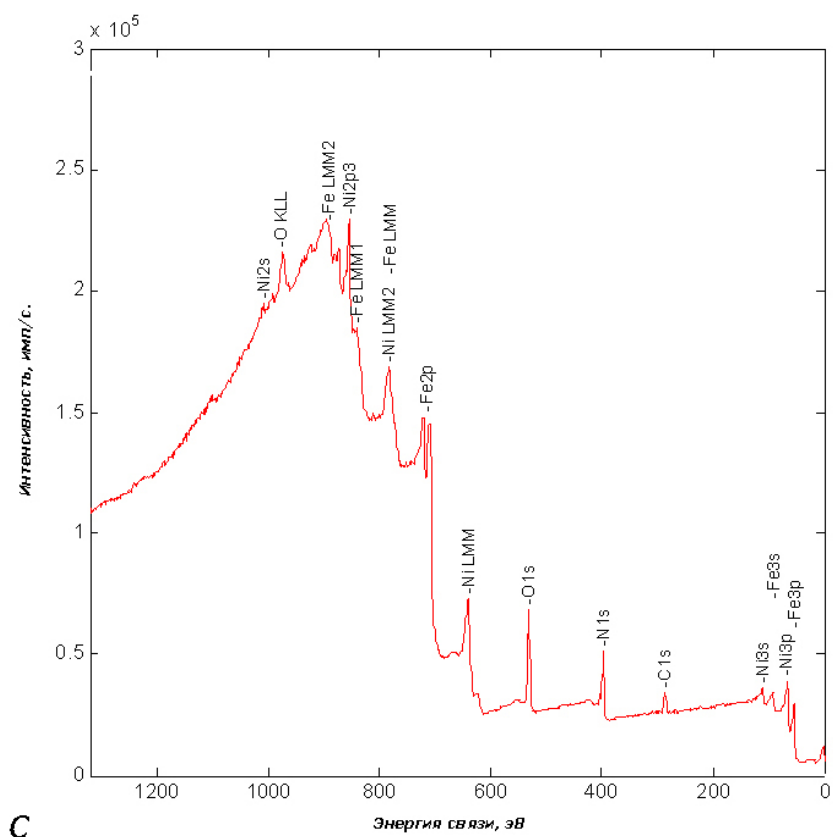
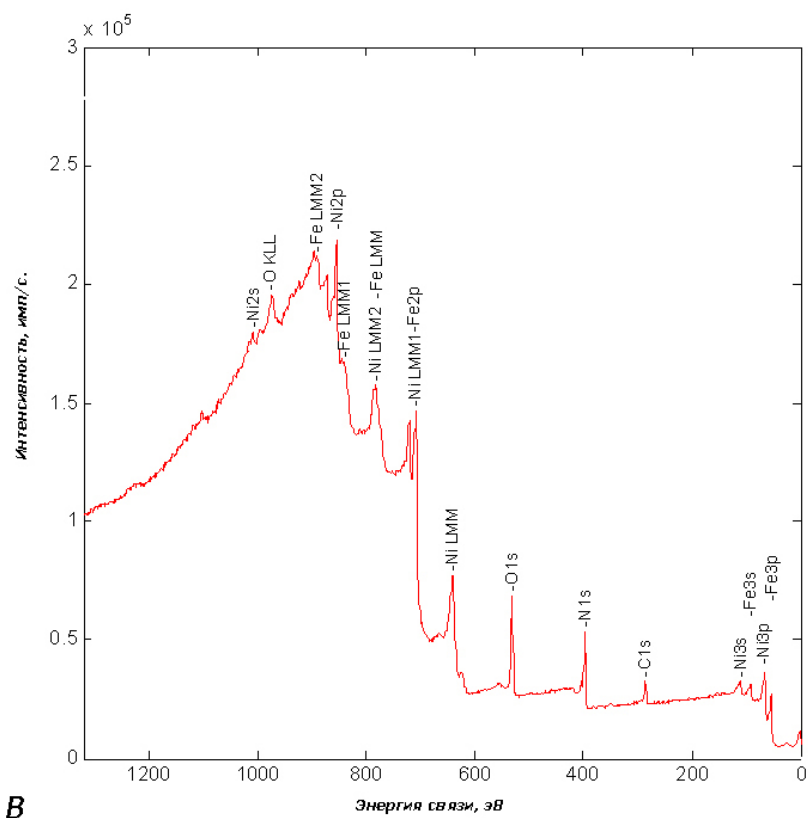
Все измерения (анализ элементного и химического) проводились в вакууме 1×10^{-8} Па для устранения эффектов электронно-стимулированной адсорбции молекул остаточных газов на исследуемых поверхностях. Ионная очистка не проводилась. Зондирование поверхности производилось в зоне перекрытия контакт-деталей геркона рентгеновским пучком диаметром около 7 мкм. Использовалось излучение от алюминиевого анода - $\text{Al K}\alpha$, $1486,6 \text{ эВ}$.

3. Результаты и их обсуждение

Получены обзорные РФЭС-спектры (рис. 1) и фотоэлектронные спектры линий C 1s, O 1s, Ni 2p, Fe 2p, N 1s, Si 2p (рис. 2).



А



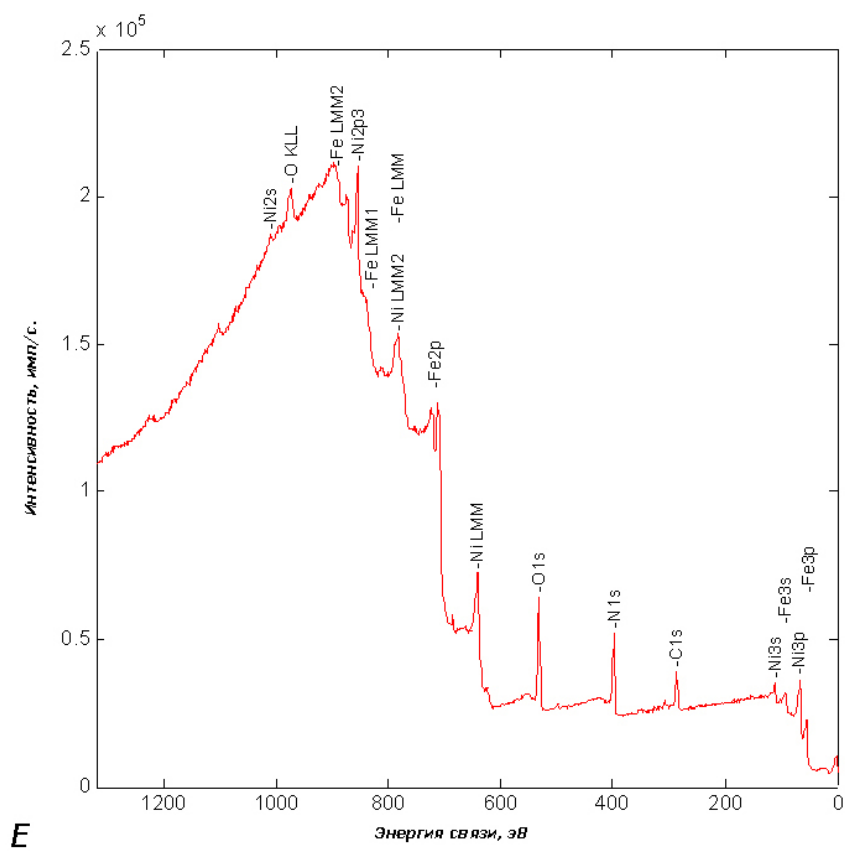
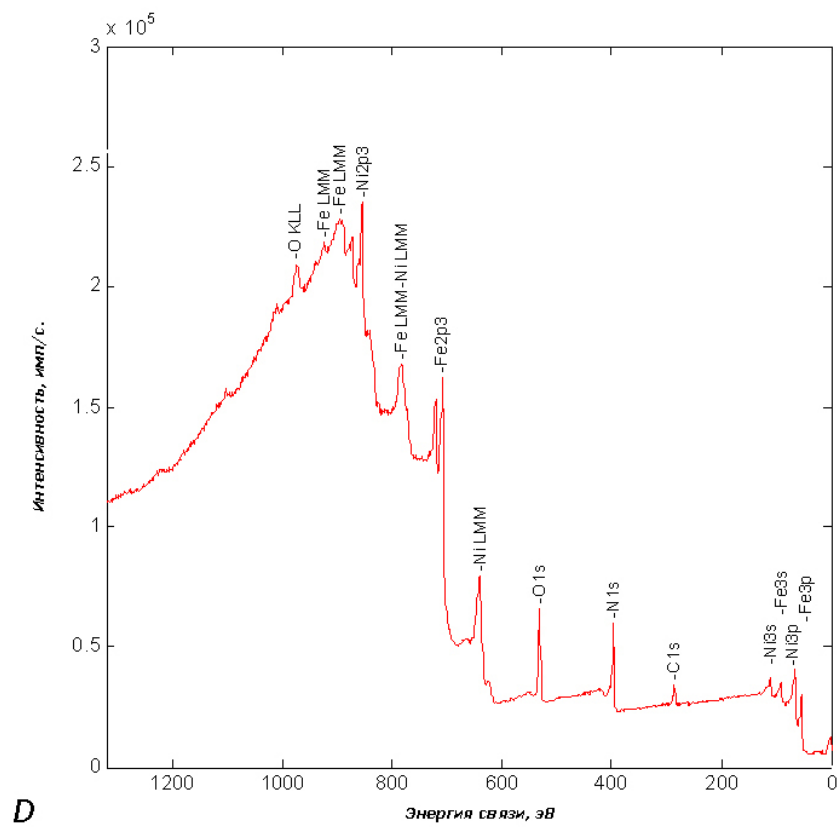
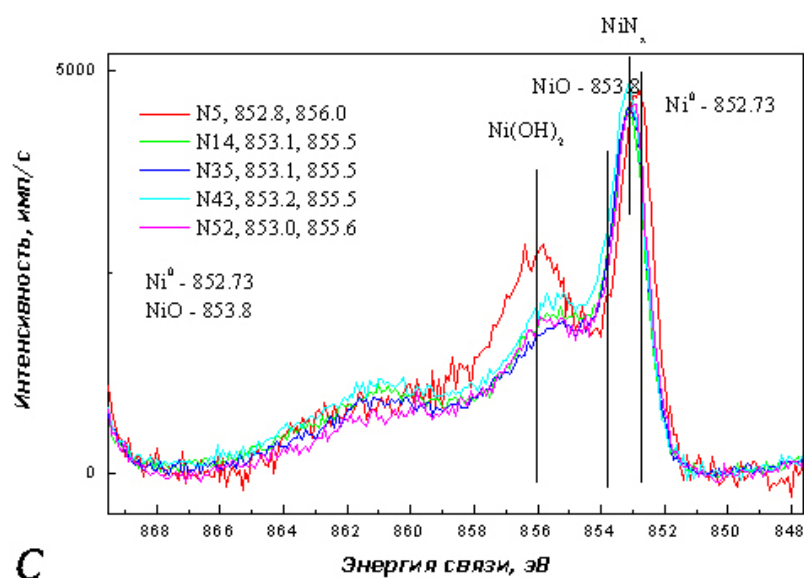
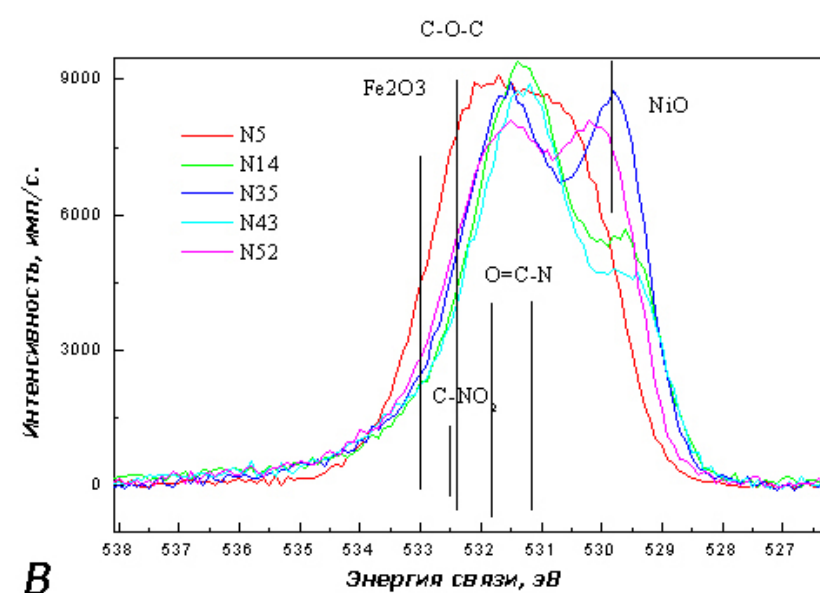
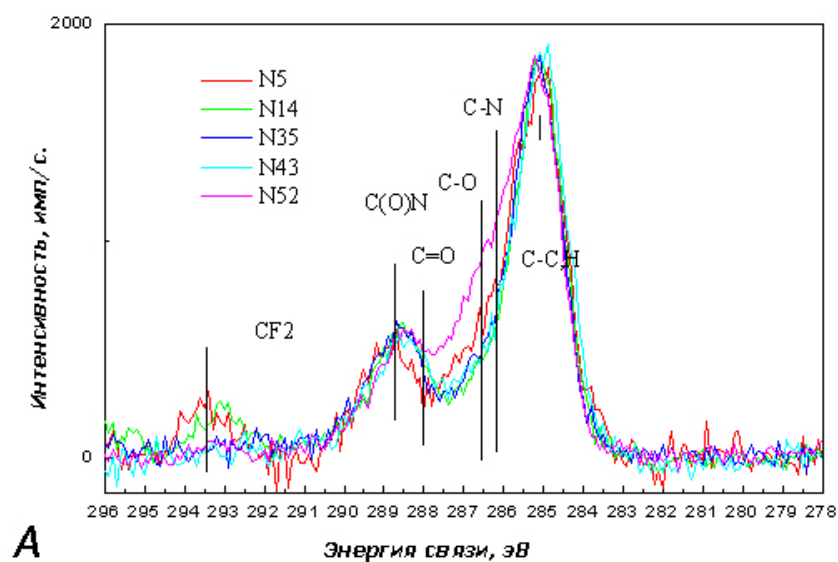


Рис. 1. Обзорные РФЭС-спектры: (А) - геркон 5, (В) - геркон 14, (С) - геркон 35, (D) - геркон 43, (Е) - геркон 52



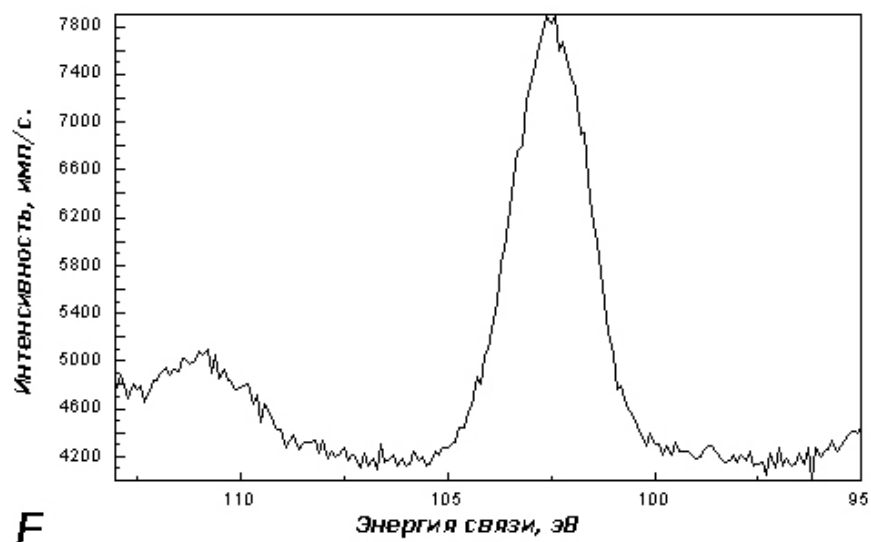
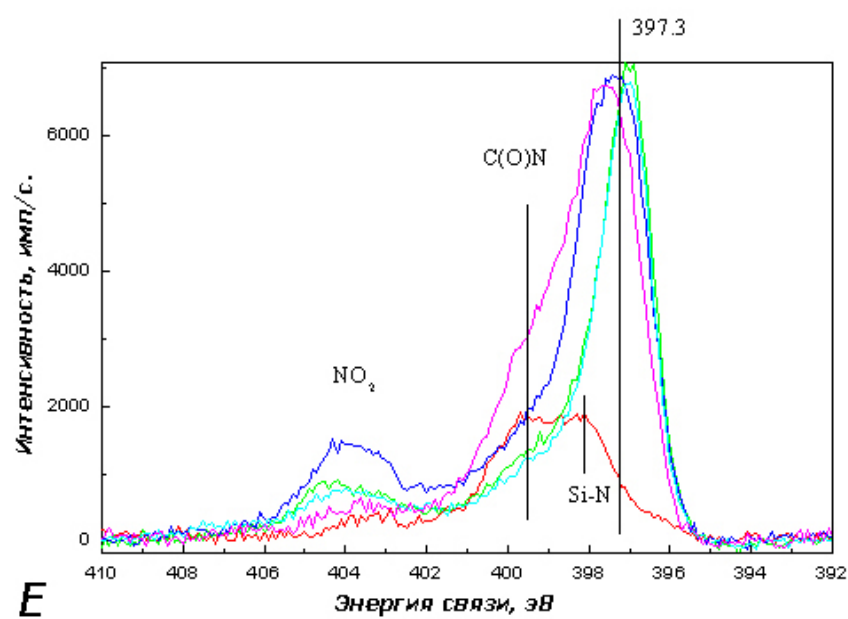
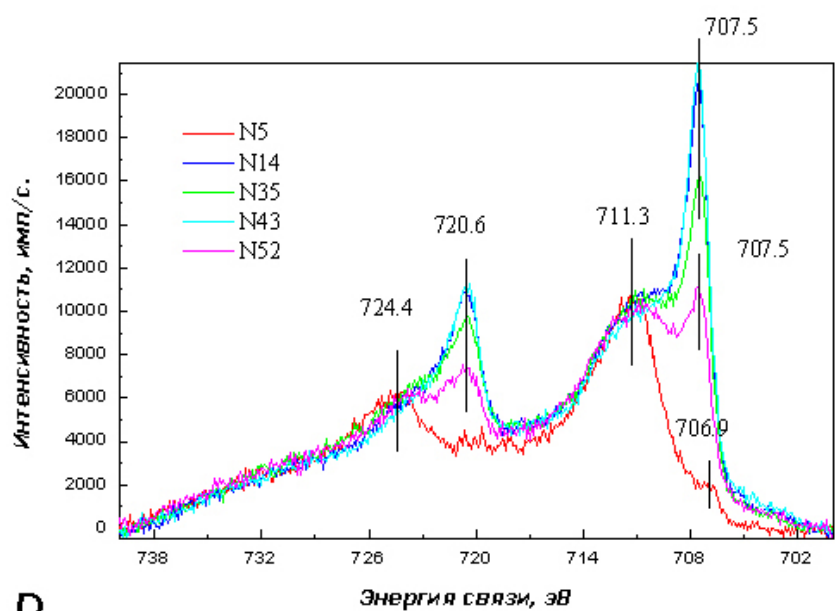


Рис. 2. Фотоэлектронные спектры: (A) - C 1s, (B) - O 1s, (C) - Ni 2p_{3/2}, (D) - Fe 2p, (E) - N 1s, (F) - Si 2p

Результаты обработки обзорных РФЭС-спектров контактных поверхностей и измерений сопротивления и напряжения пробоя герконов после ИПО представлены в табл. 1.

Таблица 1

Режимы ИПО и коммутации, сопротивление герконов R, напряжение пробоя U, концентрация элементов на контактных поверхностях образцов № 5, 43, 35, 14, 52

№ образца	Режим ИПО	Режим коммутации	R, Ом	U, В	C1s, ат. %	N1s, ат. %	O1s, ат. %	Fe2p, ат. %	Ni2p, ат. %	F1s, ат. %	Si2p, ат. %
35	200 В - 30 с - 100раз	Без коммутации	0,08	210	13,5	29,2	27,6	17,8	11,9	-	-
43	200 В - 30 с - 30раз	Без коммутации	0,09	200	13,4	31,6	22,4	18,5	14,1	-	-
52	200 В - 30 с - 30раз	30 В – 0.5 А - $1,25 \cdot 10^6$ сраб. при 155 °С - $1,25 \cdot 10^6$ сраб. в н.у.	0,09	250	22,4	27,6	26,0	13,9	10,1	-	-
14	200 В - 30 с - 30раз	50 мВ - 5 мкА - 10^8 сраб. в н.у.	0,09	220	14,5	30,5	24,7	16,8	13,5	-	-
5	Без ИПО	Без коммутации	0,22	290	9,3	8,7	53,5	8,3	4,6	3,3	12,5

Ниже проводится анализ результатов этих исследований.

3.1. Заварка

На обзорном фотоэлектронном спектре, снятом в области перекрытия контакт-деталей геркона № 5 (рис. 1, а, табл. 1) после заварки, кроме линий железа и никеля присутствуют линии кислорода, углерода, кремния, фтора и азота. РФЭС-спектры линий O 1s, Ni 2p, Fe 2p (рис. 2 b, c, d) указывают, что в исходном образце (в герконе после заварки) Fe и Ni находятся в окисленном состоянии. На наличие на контактной поверхности различных углеродосодержащих групп указывает спектр C 1s (рис. 2, а). Положение основного пика в спектре C 1s (285,0 эВ) показывает хорошую проводимость и небольшую толщину слоя поверхностных загрязнений. Фотоэлектронные спектры N 1s (рис. 2, e) дают состояния N в опытных образцах. Основной пик с энергией около 397,3 эВ соответствует нитриднему состоянию. Видно, что в исходном образце № 5 присутствует Si₃N₄, что также следует из энергии связи пика Si 2p (102,5 эВ) (рис. 2, f).

Поэтому можно предположить, что рост сопротивления геркона после заварки связан с окислением контактной поверхности, адсорбцией паров масла с последующим образованием полимерных пленок, а также с попаданием на контакты нанокapель стекла, продуктов термического разложения стекла (K, Na) и остатков технологических сред. Например, остатков плавиковой HF и соляной HCl кислот, применяемых при изготовлении стеклобаллонов герконов.

3.2. Ионно-плазменная модификация (азотирование)

После проведения 30-кратной обработки высоковольтными импульсными разрядами сопротивление герконов МКА-14108 уменьшилось и стало соответствовать сопротивлению серийных приборов МКА-14103.

На обзорном РФЭС-спектре, полученном от геркона № 43 после его 30-кратной ИПО (рис. 1, *d*), так же, как на спектре от необработанной в газовом разряде поверхности контакта образца № 5 (рис. 1, *a*), видны линии железа, никеля, кислорода, углерода и азота. Однако после ИПО ситуация существенно изменяется. Линии кремния, фтора отсутствуют, интенсивность линии кислорода уменьшилась, а линии железа, никеля, азота и углерода стали более интенсивными. Наблюдаемое на практике изменение состава поверхности, уменьшение сопротивления и напряжения пробоя после ИПО напрямую связано с распылением ионами азота полимерных пленок и паразитных покрытий (из оксида кремния, оксидов железа и никеля), повышающих сопротивление геркона, а также с процессами азотирования и газопоглощения.

На фотоэлектронных спектрах Ni 2p (рис. 2, *c*) сдвиг основного пика в сторону больших энергий связи указывает на образование связи с N. Присутствие NiO в первую очередь следует из спектра O 1s (рис. 2, *b*). Не исключено образование оксинитридной фазы. Состояние с энергией 707,5 эВ на фотоэлектронном спектре Fe 2p (рис. 2, *d*), как и в случае с Ni, следует отнести к связи с N. Основной пик с энергией около 397,3 эВ на фотоэлектронном спектре N 1s (рис. 2, *e*) также соответствует нитридному состоянию поверхности геркона № 43.

После проведения 100-кратной обработки высоковольтными импульсными разрядами сопротивление герконов МКА-14108 по медиане стало также соответствовать сопротивлению серийных приборов МКА-14103.

На обзорном РФЭС-спектре, полученном от геркона № 35 после его 100-кратной ИПО (рис. 1, *c*), так же, как на спектре образца после 30-кратной ИПО (рис. 1, *d*), видны линии железа, никеля, кислорода, углерода и азота. По спектру видно, после 100-кратной ИПО ситуация существенно не изменилась. Линии кремния, фтора также отсутствуют, интенсивность линии углерода и кислорода несколько увеличилась (C на 0,1 ат. %, O на 5,2 ат. %), а интенсивность линий железа, никеля, азота, наоборот, уменьшилась (Fe на 0,7 ат. %, Ni на 2,2 ат. %, N на 2,4 ат. %).

3.3. Коммутация

При сравнении РФЭС-спектров от образцов № 43, 14 и 52 (рис. 1 *b, d, e*), снятых до и после испытаний на безотказность, обнаруживается та же тенденция, что и при 100-кратной обработке. После проведения испытаний в микрорежиме (50 мВ - 5 мкА - 10^8 срабатываний в н.у.) интенсивность линий углерода и кислорода увеличилась (C на 1,1 ат. %, O на 2,3 ат. %), а интенсивность линий железа, никеля, азота, наоборот, уменьшилась (Fe на 1,6 ат. %, Ni на 0,7 ат. %, N на 2,4 ат. %). В мощном режиме (30 В – 0,5 А - $1,25 \cdot 10^6$ срабатываний при 155 °С – $1,25 \cdot 10^6$ срабатываний в н.у.) эта тенденция более явно выражена. Интенсивность линий углерода и кислорода значительно возросла (C на 9 ат. %, O на 3,6 ат. %), а интенсивность линий железа, никеля, азота, наоборот, существенно уменьшилась (Fe на 4,6 ат. %, Ni на 4,0 ат. %, N на 4,0 ат. %).

Это связано с тем, что в мощном режиме возникает плазменная дуга размыкания [1]. За счет теплового действия дуги в контактных микропятнах происходит разогрев поверхности выше температуры кипения, что приводит к интенсивному испарению металла [1]. В результате, как видно по АСМ-изображениям (рис. 3), на поверхности контакт-деталей образуются конусоподобные кратеры (сфалеритные образования) диаметром около 2000 нм и глубиной около 120 нм.

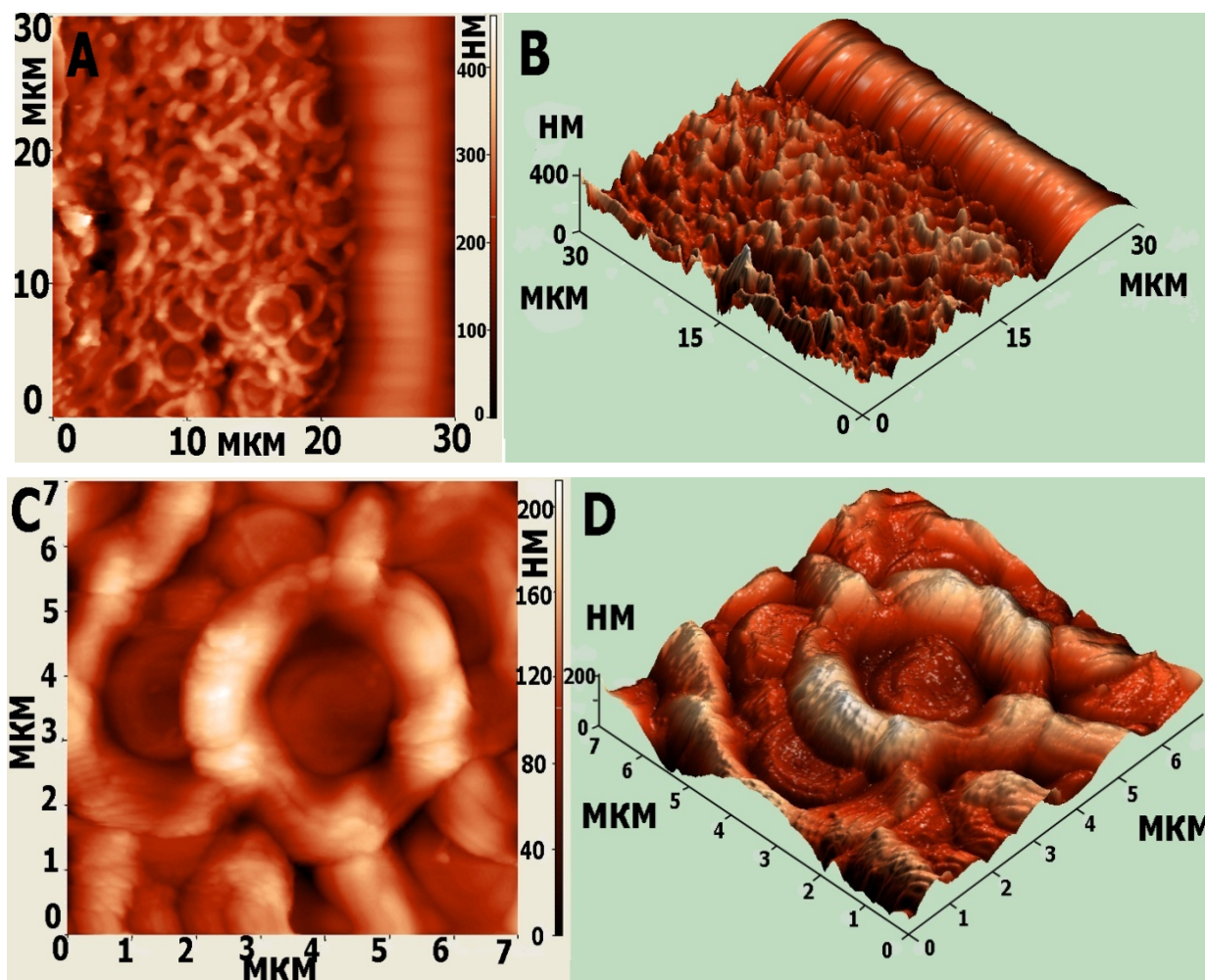


Рис. 3. АСМ-изображение контактной поверхности образца № 52 (после ИПО и последующей коммутации в режиме 30 В – 0,5 А - $1,25 \cdot 10^6$ сраб. при 155 °С - $1,25 \cdot 10^6$ сраб. в н.у.): (А), (В) - 30 x 30 мкм; (С), (D) - 7 x 7 мкм

Одновременно активизируется диффузионный вынос углерода и кислорода на поверхность с образованием, по данным масс-спектральных исследований, углекислого газа. За счет теплового действия дуги, в контактных микропятнах также происходит разложение нитридов с выделением азота. При этом наблюдается увеличение на 50 В напряжения пробоя геркона. Это увеличение связано с ростом давления газа в герконе, так как произведение ($p \cdot d$) при постоянном растворе геркона соответствует правой ветви кривой Пашена (рис. 4).

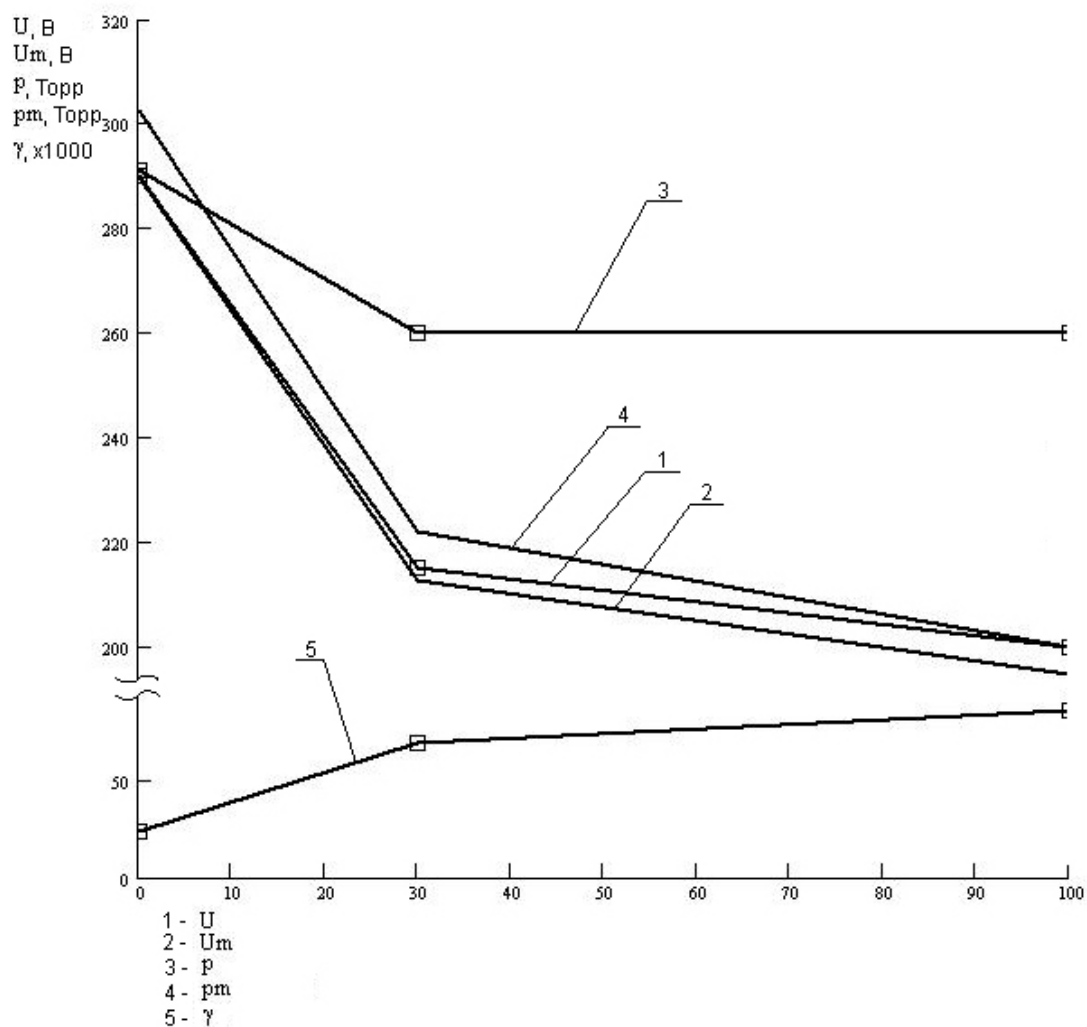


Рис. 4. Зависимости напряжения пробоя U - 1, давления газового наполнения P - 3, координат минимума кривой Пашена U_m - 2, p_m - 4, суммарного коэффициента вторичной электронной эмиссии γ - 5 геркона МКА-14108 по медиане от количества обработок n

Однако, несмотря на частичное разрушение (в меньшей степени - микрорежим или в большей - мощный режим) приповерхностных нитридных слоев при коммутации, отказы у испытуемых образцов не наблюдались.

4. Заключение

Таким образом, проведенные исследования показали, что коррозионная и эрозионная устойчивость ионно-модифицированных контактов связана с особенностями топографии поверхности и образованием нитридных слоев.

Литература

1. Арзамасов Б.Н., Братухин А.Г., Елисеев Ю.С., Панайоти Т.А. Ионная химико-термическая обработка сплавов в газовой среде. – М: Изд. МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1999.
2. Зельцер И.А., Карабанов С.М., Майзельс Р.М., Моос Е.Н., Саблин В.А. Модификации поверхности герметизированных магнитоуправляемых пермалловых контактов импульсными разрядами. // Сборник трудов второй Международной научно-

практической конференции «Магнитоуправляемые контакты (герконы) и изделия на их основе», – Рязань: Полиграф, 2009. – С. 174-177.

3. Karabanov S.M., Zeltser I.A., Maizels R.M., Moos E.N., Arushanov K.A. Creation of Principally New Generation of Switching Technique Elements (Reed Switches) with Nanostructured Contact Surfaces. Journal of Physics: Conference Series, 2011, v. 291, No. 01 2020, pp. 1-17.
4. Карпов А.С., Майзельс Р.М., Шишкина Л.В., Шкутенко Л.Н. Установка для автоматической ионно-плазменной обработки герконов. // Сборник трудов второй Международной научно-практической конференции «Магнитоуправляемые контакты (герконы) и изделия на их основе», Рязань: Полиграф, 2009. – С. 169-173.
5. Карабанов С.М., Майзельс Р.М., Шоффа В.Н. Магнитоуправляемые контакты (герконы) и изделия на их основе. – М.: Интеллект, 2011.