ДИФФУЗИОННОЕ НАСЫЩЕНИЕ АЗОТОМ ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ КОНТАКТОВ ГЕРКОНОВ В ПУЛЬСИРУЮЩЕЙ ПЛАЗМЕ

К.А. Арушанов*, И.А. Зельцер**, С.М. Карабанов, д.т.н.**, Е.Б. Трунин, к.т.н.**
**** 390005, Россия, г. Рязань, ул. Гагарина, 59/1***
ФГБОУ ВПО «Рязанский государственный радиотехнический университет»
***** 390027, Россия, г. Рязань, ул. Новая, 51В, ОАО «РЗМКП»***

Показано, что толщина азотируемого слоя может быть оценена по формуле: $t = C(P_o - P_{ипо})$, где C – константа для данного типа герконов, P_o – давление газа в герконе после заварки, $P_{ипо}$ – давление газа в герконе после ионно-плазменной обработки. Установлено, что пульсирующий разряд в герконе, при ионно-плазменном азотировании контакт-деталей, способствует повышению, примерно в 3 раза, подвижности атомов азота в пермаллое по сравнению с обработкой в непрерывном тлеющем разряде.

It is shown that the thickness of nitrated layer can be evaluated using the following equation: $t = C(P_o - P_{ипо})$, where C is a constant for the given type of reed switches, P_o – gas pressure in reed switch after sealing, $P_{ипо}$ – gas pressure in reed switch after ion-plasma treatment. It has been found out that the pulsating discharge in a reed switch at ion-plasma nitriding allows to increase the mobility of the nitrogen atoms in permalloy approximately threefold as compared to the treatment in a continuous glow discharge.

1. Введение

Известно [1-3], что одним из наиболее перспективных способов повышения коррозионной и эрозионной устойчивости поверхности металлов является ионное азотирование в пульсирующей плазме тлеющего разряда. Идея применения этого метода для создания контактных поверхностей, альтернативных гальванопокрытиям из драгоценных металлов (золота, рутения, родия) герконов, впервые нашла свое экспериментальное подтверждение в работе [4]. Дальнейшее развитие она получила в цикле работ, перечень которых приведен в [5].

Целью данной работы является исследование процесса поглощения азота при проведении плазменной модификации в магнитоуправляемых герметизированных контактах (герконах).

2. Образцы и методы

Образцами являлись герконы МКА-14108, конструктивно выполненные на базе серийных приборов МКА-14103 [6]. Основная отличительная особенность конструкции этих герконов по сравнению с серийными приборами заключалась в отсутствии каких-либо специальных покрытий на пермаллоевых 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. Длительность одной обработки составляет 30 с.

Измерения напряжения пробоя герконов и испытания на безотказность проводились с помощью специализированного оборудования [6] по методикам, представленным в [6].

Состав и давление газового наполнения геркона (до и после ИПО) определялись с помощью магнитного масс-спектрометра МИ-1201 по стандартной методике [6].

3. Результаты и обсуждения

Величина суммарного коэффициента вторичной электронной эмиссии γ оценивалась по экспериментально полученным значениям давления и напряжения возникновения разряда (напряжения пробоя) с помощью закона Пашена [7]:

$$U = \frac{B\ p\ d}{\ln(A\ p\ d) - \ln(\ln(1 + 1/\gamma))}, \qquad (1)$$

где U – напряжение пробоя (В), p – давление газа (Торр); d – раствор (см).

Путем решения задачи на экстремум, из соотношения (1) можно определить координаты минимума кривой Пашена [7]:

$$(p\,d)_m = 2{,}718 \ln(1 + 1/\gamma)/A; \qquad U_m = B\,(p\,d)_m. \qquad (2); (3)$$

Результаты расчетов по формулам (2), (3) координат минимума кривой Пашена представлены в виде графиков на рис. 1. Здесь представлены также зависимости давления газового наполнения p, напряжения пробоя U, суммарного коэффициента вторичной электронной эмиссии γ от количества обработок n. Из рассмотрения полученных кривых видно, что давление в герконе после ИПО соответствует правой ветви кривой Пашена.

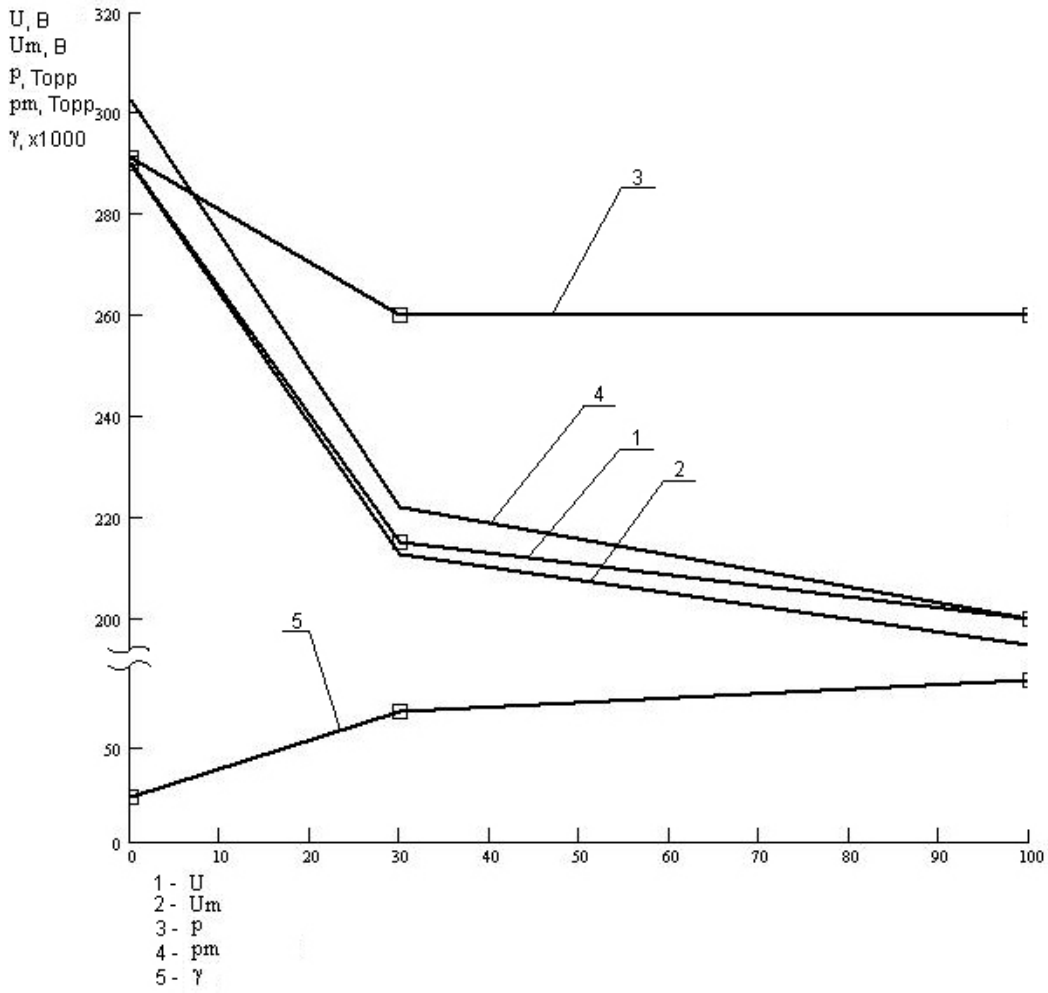

Рис. 1. Зависимости напряжения пробоя U -1, координата минимума кривой Пашена U_m - 2, давления газового наполнения P - 3, p_m - 4, суммарного коэффициента вторичной электронной эмиссии γ - 5, геркона МКА-14108 по медиане от количества обработок n

Ионно-плазменное азотирование поверхности контакт-деталей геркона происходит непосредственно внутри герметизированного баллона геркона, заполненного азотом [4, 5]. Парциальное давление азота, согласно закону сохранения материи, уменьшается. Часть атомов газообразного азота при такой обработке диффундирует в приповерхностную область контакт-деталей с образованием нитридов железа и никеля. В предположении, что расход азота связан только с формированием на контакт-деталях нитридных слоев, не сложно показать, что в этом случае толщина азотируемого слоя может быть оценена по формуле:

$$t = C(P_o - P_{ипо}), \qquad (4)$$

где $C = N_a V_г T_o a^3 / V_a P_a T_к S$ – константа для данного типа герконов,

N_a – число Авогадро,

$V_г$ – объем газа в герконе (внутренний объем баллона геркона),

V_a = 22,4 л – молярный объем газа,

P_o – давление газа в герконе после заварки,

P_a = 760 мм рт.ст. – атмосферное давление,

$P_{ипо}$ – давление газа в герконе после ИПО,

a – постоянная решетки сплава внедрения,

S – площадь азотируемой поверхности контакт-детали (площадь перекрытия),

T_o = 273К (0 °С),

$T_к$ = 293К (20 °С), температура геркона при измерении напряжения пробоя.

Согласно закону Авогадро, один моль любого газа при одинаковых условиях занимает одинаковый объем. В частности, при нормальных условиях, т.е. при 0 °С (273 К) и 101,3 кПа, объем 1 моля газа равен 22,4 л. Этот объем называют молярным объемом газа V_a. Пересчитать эту величину на другие температуру $T_к$ и давление P_o можно с помощью уравнения Менделеева-Клапейрона:

$$V = V_a P_a T_к / T_o P_o . \qquad (5)$$

Тогда количества молекул азота в объеме геркона при P = Po, T = Тк будет

$$No = V_г N_a / V = P_o V_г T_o N_a / P_a V_a T_к. \qquad (6)$$

При ионно-плазменной обработке контакт-деталей геркона происходит диффузионное насыщение ионами азота приповерхностных слоев контакт-деталей в области их перекрытия с образованием нитридных слоев [4, 5]. При этом, согласно закону сохранения материи, количество молекул азота, находящегося в газообразном состоянии в герконе, уменьшится пропорционально уменьшению давления. Доля молекул азота (от общего их числа в герконе), расходуемых на азотирование первой контакт-детали, равна:

$$б = (P_o - P_{ипо}) / 2P_o. \qquad (7)$$

Количество атомов азота в азотируемом слое контакт-детали

$$N_{к-д} = 2б\, N_o \qquad (8)$$

или

$$N_{к-д} = V_г T_o N_a (P_o - P_{ипо}) / P_a V_a T_к . \qquad (9)$$

Количество слоев атомов азота в приповерхностной области контакт-детали будет, соответственно,

$$N_c = N_{к\text{-}д}\, a^2 / S. \qquad (10)$$

Тогда толщина азотированного слоя

$$t = N_a V_г T_o a^3 (P_o - P_{ипо}) / V_a P_a\, T_к\, S \qquad (11)$$

или

$$t = C(P_o - P_{ипо}), \qquad (12)$$

где

$$C = N_a V_г T_o a^3 / V_a P_a\, T_к\, S\,. \qquad (13)$$

Исходные данные и результаты расчетов толщины азотированного слоя по формулам (12), (13) и коэффициента диффузии азота в пермаллое при ИПО по формуле

$$D = t^2/\tau \qquad (14)$$

приведены в табл. 1.

Таблица 1

Исходные данные и результаты расчетов толщины азотированного слоя и коэффициента диффузии азота

№ п/п	**Наименование**	**Обозначение, размерность**	**Значение параметра**
1	Число Авогадро	N_a, моль$^{-1}$	$6\cdot10^{23}$
2	Объем газа в герконе (внутренний объем баллона геркона)	$V_г$, м^3	$29{,}6\cdot10^{-9}$
3	Давление газа в герконе после заварки	P_o, мм рт.ст.	280
4	Температура	T_o, К	273
5	Постоянная решетки сплава внедрения	a, Å	3,8 [8]
6	Молярный объем газа	V_a, м^3	$22{,}4\cdot10^{-3}$
7	Атмосферное давление	P_a, мм рт.ст.	760
8	Температура геркона при измерении напряжения пробоя	$T_к$, К	293
9	Площадь азотируемой поверхности контакт-детали (площадь перекрытия)	S, м^2	$0{,}34\cdot10^{-6}$
10	Константа для данного типа герконов	C, м/мм рт.ст.	$156.87\cdot10^{-9}$
11	Толщина азотированного слоя	t, нм	4706
12	Продолжительность обработки	τ, с	900 (30 кратная обработка по 30 с)
13	Коэффициент диффузии азота в пермаллое при ИПО	D, см^2/с	$2{,}46\cdot10^{-10}$

Значение толщины азотированного слоя $t \approx 157$ нм (для $\tau = 30$ с), полученное расчетным путем по формуле (4), соответствует значению толщины азотированного слоя, измеренной в [5] методом послойного оже-спектрального анализа (рис. 2, 3).

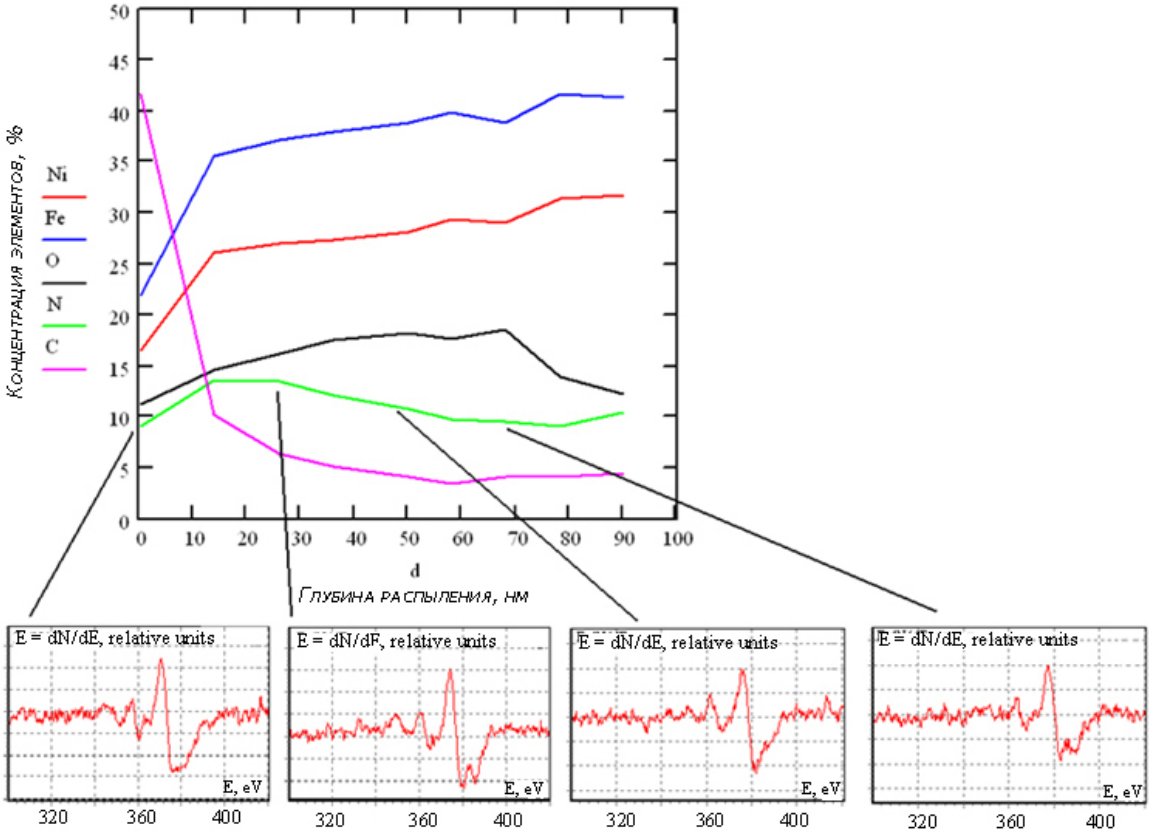

Рис. 2. Профиль распределения концентраций элементов в приповерхностной области геркона, прошедшего 1-кратную ионно-плазменную обработку и форма оже-линии азота, характерная для нитридной фазы (E – кинетическая энергия электронов, N – количество электронов с энергией E) [5]

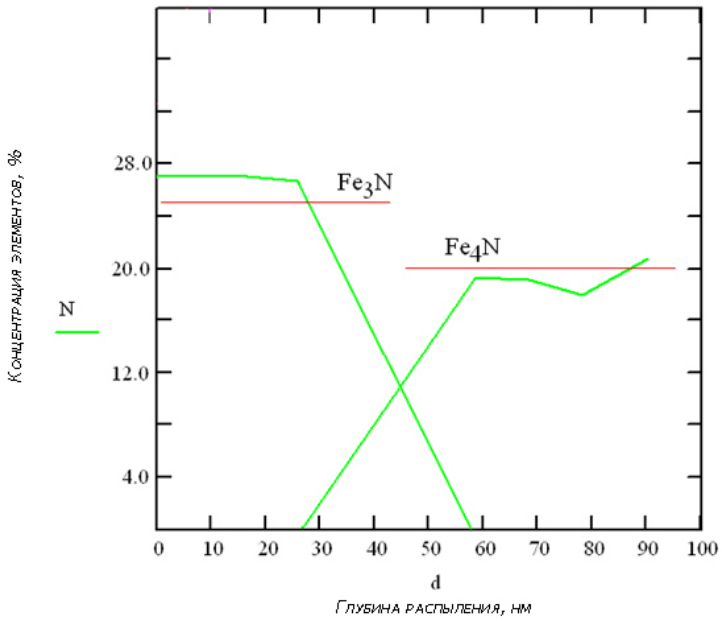

Рис. 3. Восстановленный профиль распределения фаз по глубине с указанием концентрации азота в стехиометричных соединениях Fe_3N и Fe_4N [5]

Расчетное значение коэффициента диффузии азота в пермаллое D при ИПО равно $2{,}46 \cdot 10^{-10}$ см^2/с и тоже согласуется с экспериментом [2]. Расчет коэффициентов диффузии азота в стали по экспериментальным концентрационным профилям показал, что в предварительно закаленных, отпущенных и обработанных в пульсирующей плазме образцах стали D составляет $(4 – 6) \cdot 10^{-10}$ см^2/с [2].

4. Заключение

Сравнение полученного расчетным путем значения коэффициента диффузии D = $2{,}46 \cdot 10^{-10}$ $см^2/с$ с подвижностью атомов азота в железе при обработке в непрерывном тлеющем разряде [3] показало, что пульсирующий разряд в герконе способствует повышению подвижности примерно в 3 раза.

Литература

1. Чаттерджи-Фишер Р., Эйзелл Ф.-В. / Под ред. Супова А.В. Азотирование и карбонитрирование. – М.: Металлургия, 1990. – 280 с.
2. Лященко Б.А., Мироненко В.И., Радько О.В., Бобырь С.А. Особенности азотирования стали 30ХГСА в пульсирующем разряде. Вісник Чекаського національного університету. 2007. - Вип.117. - Сер. «Фізіко-математичні науки». С.107.
3. Герцрикен Д.С., Тышкевич В.М. Тлеющий разряд и инертные газы в металлах. – Киев: Академпериодика, 2006. – 280 с.
4. Зельцер И.А., Карабанов С.М., Майзельс Р.М., Моос Е.Н., Саблин В.А. // Сборник трудов второй Международной научно-практической конференции «Магнитоуправляемые контакты (герконы) и изделия на их основе», – Рязань: Полиграф, 2009. – С. 174.
5. Karabanov S.M., Zeltser I.A., Maizels R.M., Moos E.N. Arushanov K.A. Journal of Physics: Conference Series, 2011. V. 291. № 01 2020. P. 1.
6. Карабанов С.М., Майзельс Р.М., Шоффа В.Н. Магнитоуправляемые герметизированные контакты (герконы) и изделия на их основе. – М.: Интеллект, 2011. – 408 с.
7. Энгель А. Ионизованные газы. – М.: Физико-математическая литература, 1959. – 332 с.
8. Гольдшмидт Х. Дж. Сплавы внедрения. – М.: Мир, 1971, Вып.1. – 424 с.