

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В МАГНИТОУПРАВЛЯЕМЫХ КОНТАКТАХ (ГЕРКОНАХ)

*Л.В. Шишкина, О.Г. Локитанова, к.т.н., С.М. Карabanов, д.т.н.
390027, Россия, г. Рязань, ул. Новая, 51В, ОАО «РЗМКП»*

В работе исследованы электролитические покрытия применительно к магнитоуправляемым контактам (герконам). Приведены оптимальные параметры промышленных технологий нанесения покрытий на контакт-детали герконов. Оценены достоинства и недостатки различных покрытий, в том числе содержащих драгметаллы. Приведены результаты совершенствования технологии и конструкции контактного покрытия герконов.

The paper contains investigations of electroplated coatings with regard to the magnetically operated contacts (reed switches). Optimal parameters of the manufacturing technologies for plating of reed contacts are reviewed. Advantages and disadvantages of various coatings, including coatings containing precious metals are evaluated. Results of the advancement of technology and design of the contact plating of reed switches are shown.

Важнейшей составляющей конструкции геркона является покрытие, которое наносится на рабочую поверхность контактных пружин, обеспечивая необходимые значения электросопротивления и эрозионную стойкость геркона.

Технологические варианты нанесения контактных покрытий могут быть весьма разнообразными. Все же основным способом получения контактных покрытий герконов на сегодня остается гальванический. Достоинство данного метода нанесения – это, прежде всего, простота и удобство аппаратного оформления для массового производства, возможность получения многослойных осадков и регулируемых по составу и размерам покрытий. Это наиболее экономически выгодный метод по сравнению с электровакуумным напылением и др. Особенно это важно при использовании в качестве покрытий драгметаллов.

Развитие коммутационной техники, создание новых видов герконов потребовало поиска и разработки соответствующих покрытий, обладающих определенной структурой и набором необходимых физико-механических свойств. На практике гальванического осаждения отдельных металлов выбор состава электролита и режима электролиза обуславливается, главным образом, получением мелкокристаллических, плотных или, в некоторых случаях, блестящих осадков. При осаждении сплавов состав электролита и условия электролиза, помимо получения покрытий высокого качества, должны обеспечить осаждение сплава заданного состава, удовлетворяющего техническим требованиям, предъявляемым к покрытиям.

В последние годы наиболее распространенными покрытиями, используемыми за рубежом в производстве герконов, являются электролитические покрытия родием и рутением с подслоем золота и тугоплавкие металлы (вольфрам или молибден), наносимые электровакуумным способом [1-3].

В отечественном производстве в течение 15 лет (начиная с 70-х годов) успешно использовались родиевые покрытия с подслоем золота [4-5]. Электролитические родиевые покрытия наилучшего качества получали из электролита следующего состава (г/л):

родий (в пересчете на металл)	4-12;
серная кислота	50-150;
сульфаминовая кислота	10-20.
Осаждение проводилось в режиме:	
катодная плотность тока	0,2-1,0 А/дм ² ;
температура	40-50 °С.

Сульфатно-сульфаматный электролит показал себя стабильным в работе, со сроком службы более года эксплуатации, позволяющим получать покрытия высокого качества, без трещин при толщине до 5 мкм. Как контактный материал для герконов, используемых в коммутаторах или других схемах с низким уровнем нагрузки, родий очень хорош, но его недостатком является случайное повышение переходного электросопротивления на ранних стадиях срабатывания. Это вызвано, главным образом, явлениями поверхностной адсорбции на родии и катализа им органических соединений. В процессе коммутации каталитически и, благодаря энергии соударения, на поверхности контакт-деталей образуются органические полимерные пленки. Чтобы избежать случайного увеличения переходного сопротивления в герконах с родиевым покрытием, неотъемлемой частью технологического процесса является окислительно-восстановительный отжиг деталей с покрытием.

В начале 90-х годов, в связи со сложной экономической ситуацией и резким удорожанием родия, остро встал вопрос о замене последнего на более дешевый контактный материал без ухудшения качества продукции. Единственным таким материалом оказался рутений, который по значению переходного электросопротивления и физико-механическим свойствам практически не уступает родию, однако по цене рутений значительно дешевле.

К достоинствам рутения следует отнести отсутствие необходимости проведения окислительно-восстановительного отжига деталей (в отличие от родия), поскольку в процессе электроосаждения на поверхности рутениевого гальваноосадка образуется защитный окисный слой, препятствующий образованию органических полимерных пленок с диэлектрическими свойствами. Несмотря на привлекательность рутения в качестве контактного материала, технологии электролитического рутенирования на тот момент в стране не было. Потребовалось проведение комплекса исследований и разработки промышленной технологии нанесения рутениевого покрытия на контакт-детали герконов [7-10]. Осаждение велось из электролита следующего состава (г/л):

аммоний μ -нитридо-бис[тетрахлоракварутенат (IV)] (в пересчете на металл)	10-15
сульфамат аммония	30-80
pH	не более 2
Режим осаждения:	
катодная плотность тока	1-5 А/дм ²
температура	65-70 °С

Трудность разработки стабильного, пригодного для массового производства электролита рутенирования состояла в очень сложном химическом и комплексном его составе и в очень сложном управлении такого типа электролитами в процессе промышленного электролиза. Это связано со способностью рутения (в отличие от родия) находиться в электролитах в восьми различных валентностях и, как следствие, наличием широкого набора комплексов рутения. В основе разработанной технологии рутенирования лежит использование биядерного азотно-мостикового анионного комплекса рутения $[\text{Ru}_2\text{N}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_8]^{3-}$. Его получают путем реакции хлорида рутения с сульфаминовой кислотой [11]. Разработанный сульфаматный электролит рутенирования является достаточно стабильным при длительной эксплуатации в условиях промышленного производства герконов.

До настоящего времени наиболее широко используемым в производстве герконов являлось рутениевое покрытие с подслоем золота. Наилучшим электролитом, применяемым

в производстве магнитоуправляемых контактов для нанесения золотого подслоя под родиевое и рутениевое покрытия, является электролит низкопористого золочения с добавкой таллия [12-13] следующего состава (г/л):

дициано-(1)-аурат калия (в пересчете на металл)	8-12
калий фосфорнокислый двузамещенный 3-х водный	112-240
калий фосфорнокислый однозамещенный	28-60
калий лимоннокислый 1-водный	42-90
таллий (1) фосфорнокислый однозамещенный (в пересчете на металл)	0,1-0,5
рН	5,5-6,5
Режим осаждения:	
катодная плотность тока	0,1-0,25 А/дм ²
температура	50-60 °С

Электролит низкопористого золочения имеет комбинированный буфер, куда входят фосфаты и цитраты. Ионы таллия в данном случае являются неорганической блескообразующей добавкой, мало влияющей на микротвердость золотого покрытия. Электролиты золочения, используемые в производстве герконов, отличаются стабильностью, срок их службы составляет около 1,5 – 2 лет. Обязательным условием использования данного покрытия является предварительное нанесение подслоя золота из лимоннокислого электролита предзолочения следующего состава (г/л):

дициано-(1)-аурат калия (в пересчете на металл)	1-3
калий лимоннокислый 1-водный	100-185
кислота лимонная	100-185
рН	3,2-4,5
Режим осаждения:	
катодная плотность тока	0,8-1 А/дм ²
температура	50-60 °С

Предзолочение необходимо для улучшения сцепления золота с пермаллоем за счет зарождения при высокой плотности тока большого количества центров кристаллизации. Данный электролит «поглощает» то возможное количество примесей компонентов пермаллоя, которое попадает в раствор в момент погружения деталей в электролит.

В зависимости от конструкции геркона и его назначения толщины золотого и рутениевого слоев варьировались. Основную антиэрозионную нагрузку в герконе обычно несло рутениевое покрытие. Золотой подслоем обеспечивал хорошее сцепление рутения с нижележащими слоями покрытия, в том числе и с пермаллоем. От качества и толщины золотого подслоя зависела пористость и напряженность последующего слоя – рутения. Наиболее важную роль играл золотой подслоем в качестве антидиффузионного барьера при термовоздействиях: заварке и отжиге герконов.

Анализ причин отказов герконов при работе и испытаниях показал, что в большинстве случаев рост переходного электросопротивления, его нестабильность, и, в конечном итоге, эрозия покрытия происходят в тех случаях, когда на поверхность контактных пружин в зоне контактирования за счет диффузии выходят из материала основы – пермаллоя (соединения железа и никеля). Золотой подслоем, даже при максимальных толщинах, которые позволяет конструкция герконов, не является достаточно надежным антидиффузионным барьером. Необходимы гораздо большие толщины золота, что не является целесообразным ни с технической, ни с экономической точки зрения.

Технологии нанесения данных покрытий за многие годы эксплуатации были хорошо отработаны, однако не все технологические проблемы были решены. Установлено, например, что рутениевые покрытия невозможно получить без трещин при толщинах более 1 мкм. Кроме того, было выяснено, что не во всех режимах работы герконов вариант конструкции

покрытия золото + рутений показал оптимальные наработки. Однако самым существенным недостатком, который проявился особенно в последние годы, оказался факт повышения цен на драгоценные металлы, что создало угрозу резкого увеличения себестоимости герконовой продукции.

Поэтому перед разработчиками герконов стояла задача найти такой материал покрытия, который позволил бы до минимума сократить расход золота и рутения и сохранил бы при этом, а может даже и улучшил, технические характеристики герконов. Из всех известных вариантов контактных покрытий наиболее подходящими в качестве замены благородных металлов оказались сплавы медь-никель (содержащий 20-40 % никеля), кобальт-вольфрам (содержащий 20-25 % вольфрама) и никель-молибден (содержащий 20-25 % молибдена). Благодаря своим структурным особенностям, физико-механическим свойствам, антикоррозионным характеристикам эти сплавы играют роль барьерных слоев в конструкции контактного покрытия герконов [14]. Исследование механических характеристик показало, что значения микротвердости гальваноосадков Cu-Ni (~40% Ni) находятся в пределах 200 – 400 кГс/мм², Co-W (~20% W) – 200 – 280кГс/мм², Ni-Mo (~20 % Mo) – 550 – 600 кГс/мм².

Проблему составляла разработка промышленных технологий электроосаждения вышеуказанных сплавов на контакт-детали герконов.

Для нанесения:

- медь-никелевых покрытий был разработан пирофосфатно-аммиачный электролит состава (г/л):

медь (II) серноокислая 5-водная (в пересчете на металл)	1,5-2,5
никель (II) серноокислый 7-водный (в пересчете на металл)	8-12
калий фосфорнокислый пиро (общий)	180-220
калий-натрий виннокислый	20-30
pH	8,5-9,5

Режим осаждения:

катодная плотность тока	1-2 А/дм ²
температура	55-65 °С

- кобальт-вольфрамовых покрытий — тартратно-аммонийный электролит состава (г/л):

натрий вольфрамвокислый 2-водный (в пересчете на металл)	10-15
кобальт хлористый 6-водный (в пересчете на металл)	12-15
аммоний серноокислый	45-55
калий-натрий виннокислый	200-250
pH	9-11

Режим осаждения:

катодная плотность тока	1-3 А/дм ²
температура	50-70 °С

- никель-молибденовых покрытий — аммиачно-цитратный электролит состава (г/л):

натрий молибденовокислый (в пересчете на металл)	3,0-4,5
никель серноокислый (в пересчете на металл)	4,5-5,5
никель хлористый (в пересчете на металл)	4,0-6,0
калий лимоннокислый 1-водный	55-100
аммиак	60-80 мл/л
pH	9,5-11,5

Режим осаждения:

катодная плотность тока	2,5-5 А/дм ²
температура	30-45 °С

Несмотря на то, что эти сплавы обладают хорошей эрозионной стойкостью, они не могут использоваться в качестве самостоятельного покрытия в герконе из-за высокого значения и нестабильности переходного электросопротивления. Поэтому было предложено в качестве поверхностного слоя наносить золотоникелевое покрытие, содержащее до 17 % никеля, микротвердость которого составляет 160-200 кГс/мм². Это покрытие, нанесенное

даже в очень тонких слоях (в виде «смазки») на подслое из неблагородных металлов или сплавов с высоким переходным электросопротивлением, снижает и стабилизирует последнее. Осаждение велось из электролита состава (г/л):

дициано-(1)-аурат калия (в пересчете на металл)	2,0-2,6
никель (II) серноокислый 7-водный (в пересчете на металл)	1,0-1,8
калий фосфорнокислый пиро	50-100
калий – натрий виннокислый	50-100
pH	6,5-7,5
Режим осаждения:	
катодная плотность тока	0,6-0,7 А/дм ²
температура	30-35 °С

Таким образом, каждое из предлагаемых покрытий в отдельности не дает желаемого эффекта. Только сочетание барьерного (Cu-Ni, Co-W, Ni-Mo) и последующих (Au+Ru, Au-Ni) слоев с разной толщиной покрытия для каждого типа герконов позволяет достичь требуемых технических параметров и необходимого экономического эффекта за счет экономии драгметаллов. Результаты испытаний герконов, содержащих барьерные слои на основе сплавов Cu-Ni, Co-W и Ni-Mo, показали в некоторых режимах увеличение ресурса наработок в два и более раза.

Данная работа над совершенствованием технологии и конструкции контактного покрытия герконов позволила:

- расширить диапазон коммутируемых нагрузок;
- повысить эрозионную стойкость герконов;
- снизить себестоимость герконов, исключив (полностью или частично) драгметаллы (золото, рутений).

Литература

1. Локштанова О.Г., Буркат Г.К., Вячеславов П.М. О применимости покрытий электролитическими сплавами серебра в герметизированных магнитоуправляемых контактах (МК) // Теория и практика применения защитно-декоративных покрытий металлами и сплавами. – К.: Общество «Знание» Укр.ССР, Сб. докладов, 1974.- С.30-32.
2. Вячеславов П.М., Локштанова О.Г., Буркат Г.К., Евдокимова Н.В. О применении сплавов благородных металлов и их заменителей в производстве магнитоуправляемых контактов // Сб. ст.: Сплавы благородных металлов и их заменители. – М.: Наука, 1977. С.118-120.
3. Локштанова О.Г., Вячеславов П.М., Буркат Г.К. и др. Перспективные покрытия в производстве магнитоуправляемых контактов (МК) // Сб. Электронная техника. – М.: ЦНИИ «Электроника», 1976.- Сер. 7, Вып. 8. С. 27-31.
4. Локштанова О.Г., Евдокимова Н.В. Технология родирования магнитоуправляемых контактов (МК) // Сб. Электронная техника. – М.: ЦНИИ «Электроника», 1976. -Сер. 4. Вып. 6 С. 63-64.
5. Евдокимова Н.В., Локштанова О.Г. Технология электроосаждения сплавов родия в производстве магнитоуправляемых контактов // Улучшение качества изделий приборостроения путем применения современных химических и электрохимических покрытий. – Л.: ЛДНТП, сб. докладов. 1977. – С. 128-131.
6. Локштанова О.Г., Евдокимова Н.В. и др. Исследование применимости родиевых покрытий в магнитоуправляемых контактах // Электрохимическое осаждение и применение покрытий драгоценными и редкими металлами. – Харьков, ВСНТО, Сб. докладов. 1972.- С.107-109.

7. Карабанов С.М., Быков А.Н., Локштанова О.Г., Ясевич А.Н. Контактное покрытие магнитоуправляемых контактов: пат 2279149 Рос. Федерация. № 204136476; заявл. 14.12.2004, опубл. 27.06.2006. Бюлл. № 18.
8. Карабанов С.М., Быков А.Н. Опыт использования рутениевого гальванопокрытия в производстве герконов // Электронная промышленность. – М.: 2003. - № 4.- С. 37-39.
9. Быков А.Н., Локштанова О.Г. Использование рутениевого гальванопокрытия в производстве герконов. Особенности технологии // Сб. трудов 1-ой Международной научно-практической конференции «Магнитоуправляемые контакты (герконы) и изделия на их основе». – Рязань. – 11-14.10, 2005. - С. 42-47.
10. Карабанов С.М., Быков А.Н., Локштанова О.Г., Рябко С.М., Родимов В.А. Способ регенерации рутениевых электролитов: пат. 2205253 Рос. Федерация. № 2001114173; заявл. 23.05.2001, опубл. 27.05.2003. Бюлл. № 15.
11. Карабанов С.М., Локштанова О.Г. Исследование комплексного состава сульфатных электролитов рутенирования // ЖПХ.-2008. – Т. 18, вып. 6. - С.961-964.
12. Локштанова О.Г., Налитова Г.П. и др. Электролит низкопористого золочения // Электронная техника. – М.: ТОПО, 1980. – сер. 7, в. 5(102). - С. 3-5.
13. Локштанова О.Г., Кадышева Г.Д. и др. Сравнительная характеристика электролитов, применяемых в производстве магнитоуправляемых контактов и методы их контроля // Электронная техника. – М.: ТОПО, 1980.- сер. 7, в. 5(102). - С.21-23.
14. Шишкина Л.В., Карабанов С.М., Локштанова О.Г. Электролитические покрытия контактных систем с применением барьерных слоев на основе сплавов медь-никель, кобальт-вольфрам и никель-молибден // Вестник РГРТУ № 3 (вып. 29), 2009.- С.85-88.