

УДК 621.357

Л.В. Шишкина, С.М. Карбанов, О.Г. Локитанова

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ КОНТАКТНЫХ СИСТЕМ С ПРИМЕНЕНИЕМ БАРЬЕРНЫХ СЛОЕВ НА ОСНОВЕ СПЛАВОВ МЕДЬ-НИКЕЛЬ, КОБАЛЬТ-ВОЛЬФРАМ И НИКЕЛЬ-МОЛИБДЕН

Исследованы электролитические покрытия применительно к магнитоуправляемым контактам (герконам), содержащие барьерные антидиффузионные слои на основе сплавов Cu - Ni, Co-W и Ni-Mo, наносимые в качестве подслоя под золото, рутений и сплавы золота. Использование барьерных слоев позволило повысить антиэрозионные характеристики покрытия, увеличить мощность герконов при тех же габаритах. Применение барьерных слоев, не содержащих драгметаллы, привело к экономии золота в покрытиях на 60-90 % в зависимости от типа геркона.

Ключевые слова: геркон, барьерные слои, электролитические сплавы.

Введение. Развитие герконной техники привело к необходимости разработок новых типов и модернизации серийно выпускаемых герконов, рассчитанных на широкий диапазон коммутируемых токовых нагрузок.

До настоящего времени наиболее широко используемым в производстве герконов является рутениевое покрытие с подслоем золота [1]. 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 зависели 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 поверхности 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.

Серьезной проблемой в последние годы явилось значительное увеличение мировых цен на драгоценные металлы, в том числе на золото

и рутений, что создало угрозу резкого увеличения себестоимости герконовой продукции.

Основная часть. В связи с вышесказанным появилась необходимость ввести в конструкцию контактного покрытия барьерные антидиффузионные слои, не содержащие драгметаллы. При выборе контактного материала в качестве барьерного слоя в герконе были взяты за основу данные структуры и фазового состава покрытия. Были учтены физико-механические характеристики контактного материала (микротвердость и износостойчивость), температура кипения, плавления, электропроводность, коррозионная и химическая стойкость. Как показали исследования и испытания различных сплавов в качестве контактных покрытий, лучшие результаты по эрозионной стойкости обычно получались для тех сплавов, которые в исследуемом интервале составов были твердыми растворами. К таким сплавам относятся изученные в разное время в качестве контактного материала Cu-Ni (во всем интервале составов – непрерывный ряд твердых растворов), Co-W (~20% W), Au-Ni (~17 % Ni). Причиной хороших антиэрозионных свойств сплавов, представляющих собой твердые растворы, является то, что они обладают значительно более высокими механическими характеристиками (микротвердостью и износостойчивостью), чем исходные чистые металлы.

Поскольку твердые растворы являются однофазной системой, то они имеют высокую химическую и коррозионную стойкость. Атомы легирующего компонента, находящегося в узлах решетки основного материала, прочно там удерживаются при воздействии температуры и электрических коммутируемых нагрузок, тем самым обеспечивая стойкость против эрозии.

Первоначально выбор пал на использование в качестве барьерного слоя покрытия на основе меди, так как достаточно малы скорость диффузии железа сквозь медь и взаимная растворимость этих металлов друг в друге. Наиболее подходящим в качестве барьерного слоя в герконах и частичной замены золота оказался электролитический сплав медь-никель.

Большой интерес представляют сплавы, имеющие мелкодисперсную структуру, приближающуюся к аморфной. К ним относится электролитический сплав никель-молибден. Это покрытие практически беспористое, имеет плотную упаковку кристаллов. Данное свойство очень важно для использования покрытия в качестве барьерного слоя.

Как было установлено, из всех изученных вариантов контактных покрытий наиболее приемлемыми для использования в качестве барьерных слоев оказались сплавы: медь-никель, кобальт-вольфрам, никель-молибден.

Исследования механических характеристик показали, что микротвердость гальваноосадков Cu-Ni (~40% Ni) составляет $200 \div 400$ кгс/мм², Co-W (~20% W) – $200 \div 280$ кгс/мм², Ni-Mo (~20% Mo) – $550 \div 600$ кгс/мм².

Несмотря на то, что эти сплавы обладают хорошей эрозионной стойкостью, они не могут быть использованы в качестве самостоятельного покрытия в герконах из-за высокого по значению и нестабильного переходного сопротивления. Поэтому было предложено в качестве поверхностного слоя наносить золото-никелевое покрытие, содержащее 17% Ni (микротвердость – $160 \div 200$ кгс/мм²).

Как известно из литературы [2], золото-никелевое покрытие обладает низким и стабильным электросопротивлением, близким к золоту, и износостойкостью, превосходящей в 2÷3 раза золотые покрытия. К тому же сплав Au-Ni (~17% Ni) в отличие от золота не способствует так называемому «залипанию» герконов. К преимуществам золото-никелевого покрытия следует отнести то, что нанесенное даже в очень тонких слоях (в виде «смазки») на подслои из благородных металлов или сплавов с высоким переходным электросопротивлением, оно снижает и стабилизирует последнее.

Таким образом, каждое из предполагаемых покрытий в отдельности не дает желаемый эффект, только сочетание слоев: барьерного (Cu-Ni, Co-W, Ni-Mo) и последующих (Au-Ni или Au+Ru) с разной толщиной покрытия для каждого типа герконов позволяет достичь требуемых технических параметров и необходимого экономического эффекта за счет экономии драгметаллов.

Проблему составляло технологическое обеспечение процессов нанесения барьерных слоев на основе сплавов медь-никель, кобальт-вольфрам и никель-молибден.

Из литературы [3] известна технология нанесения медно-никелевого сплава из пирофосфатного электролита. Данный электролит прост в эксплуатации и достаточно стабилен.

Другим наиболее применяемым в качестве барьерного слоя вариантом покрытия является электролитический сплав кобальт-вольфрам с содержанием вольфрама 15÷30%. Из-за входящего в его состав тугоплавкого металла это покрытие обладает тугоплавкостью и эрозионной стойкостью, может быть использовано в качестве покрытия в мощных герконах [4]. Применение сплава Co-W в качестве подслоя помимо придания антидиффузионных свойств покрытию в целом позволяет улучшить его стойкость к эрозии в мощных режимах, расширяя диапазон коммутируемых нагрузок в сторону повышения мощности геркона, остающегося в тех же габаритах. Для осаждения покрытия Co-W был разработан тарtrato-аммонийный электролит, пригодный для промышленного производства герконов.

Указанные барьерные слои Cu-Ni и Co-W, несмотря на все преимущества их использования в ряде типов герконов, не смогли обеспечить повышенными противозерозионными характеристиками весь типоразмерный ряд герконов.

Последнего удалось достигнуть с помощью применения барьерного слоя Ni-Mo. Этот сплав представляет собой мелкодисперсное аморфное образование, имеет высокую механическую прочность и износостойчивость. По своим физическим характеристикам и эрозионной стойкости сплав Ni-Mo близок к рутению. Технология нанесения сплава Ni-Mo менее трудоемка, чем технология нанесения рутения. За основу был выбран аммиачно-цитратный электролит [5], который не требует использования дорогостоящих и дефицитных материалов. Никель-молибденовое покрытие имеет, в отличие от рутения, невысокую напряженность.

Были разработаны несколько вариантов конструкций контактных покрытий герконов: двухслойный, трехслойный и четырехслойный, где в качестве барьерных слоев выступали покрытия Cu-Ni, Co-W или Ni-Mo с последующими слоями Au-Ni, Au+Ru или Au + Ru + Au-Ni [6–8].

В зависимости от типа геркона и диапазона коммутируемых нагрузок выбирались тот или иной барьерный слой и толщины всех последующих слоев контактного покрытия. Основными критериями оценки необходимости введения барьерных слоев и правильности подбора толщин всех последующих слоев покрытия являются

ся сравнительные испытания герконов с выбранной для данного типа конструкцией покрытия в заданных режимах коммутации.

В качестве примера в таблицах 1–3 приводятся результаты испытаний герконов с покрытиями, в состав которых входят барьерные слои, состоящие из сплавов медь-никель, кобальт-вольфрам и никель-молибден с поверхностными слоями золото-никель, золото + рутений и др.

Для сравнения приводятся ранее применяемые в герконах покрытия на основе драгметаллов золото + рутений.

Таблица 1 – Сравнительные испытания герконов МКА – 14 с барьерным слоем Cu-Ni

Вид покр.	Rпер, Ом	Режимы испытаний				
		5 В 0,01 А 100 Гц	10 В 0,01 А 50 Гц	24 В 0,4 А 100 Гц	50 В 0,05 А 100 Гц	100 В 0,1 А 100 Гц
Au Ru	0,07 ÷ 0,09	10 ⁶ ср	10 ⁶ ср	5·10 ⁵ ср	5·10 ⁵ ср	5·10 ⁵ ср
Cu - Ni Au Ru	0,07 ÷ 0,09	9,5·10 ⁷ ср	4,7·10 ⁷ ср	4,5·10 ⁶ ср	1,3·10 ⁶ ср	2,7·10 ⁶ ср
Cu - Ni Au - Ni	0,07 ÷ 0,09	10 ⁷ ср		4·10 ⁶ ср		

Результаты испытаний герконов, содержащих барьерные слои на основе сплавов Cu-Ni, Co-W и Ni-Mo, показали практически во всех режимах увеличение ресурса наработок от 2^x раз до 1÷2 порядков. Переходное электросопротивление находилось в пределах 0,07÷0,09 Ом. При этом толщины применяемых поверхностных слоев (золота и рутения) были в несколько раз меньше, чем в ранее применявшихся конструкциях покрытий герконов, сплав Au-Ni использовался только в виде так называемой «смазки», т.е. толщиной не более 0,05 мкм.

Таблица 2 – Сравнительные испытания герконов МКС – 14 с барьерным слоем Co-W

Вид покр.	Rпер, Ом	Режимы испытаний					
		0,05 В 5·10 ⁻⁶ А	30 В 0,25 А пост	30 В 0,25 А пер	30 В 0,5 А пост	30 В 0,5 А пер	30 В 0,1 А акт-инд
Au Ru	0,07 ÷ 0,09	2·10 ⁶ ср	10 ⁶ ср	5·10 ⁵ ср	10 ⁴ ср	10 ³ ср	10 ³ ср
Co-W Au Ru	0,07 ÷ 0,09	1,5·10 ⁸ ср	1,8·10 ⁶ ср	4·10 ⁶ ср	3·10 ⁵ ср	1,3·10 ³ ср	1,5·10 ⁵ ср

Таблица 3 – Сравнительные испытания герконов

КЭМ – 3 с барьерным слоем Ni-Mo

Вид покрытия	Rпер, Ом	Режимы испытаний	
		30 В 0,25 А 20 Гц	20 В 0,2 А 50 Гц
Au Ru	0,07 ÷ 0,09	1·10 ⁶ сраб	4·10 ³ сраб
Ni-Mo Au Ru	0,07 ÷ 0,09	2·10 ⁶ сраб	8·10 ³ сраб

Заключение. Введение барьерных слоев на основе электролитических сплавов медь-никель, кобальт-вольфрам и никель-молибден позволило:

- расширить диапазон коммутируемых нагрузок от микрорежима до мощности 250 Вт, охватив практически весь типоразмерный ряд герконов;
- повысить эрозионную стойкость герконов в заданных режимах;
- снизить себестоимость герконов, исключив полностью или частично драгметаллы (золото и рутений);
- снизить трудоемкость процесса нанесения покрытий, используя унифицированные и упрощенные технологии.

Библиографический список

1. Патент № 1568095 РФ. Контактные покрытия для магнитоуправляемых контактов / И.З. Губайдулин, С.М. Рябко, В.В. Карнаухова и др.
2. Федотьев Н.П., Вячеславов П.М., Локштанова О.Г. Технология электроосаждения и физико-химические свойства сплава золото-никель. – Л.: ЖПХ, 1967. Т15, №10. –С. 2253.
3. Вячеславов П.М. Электролитическое осаждение сплавов. – Л.: Машиностроение, 1971. – С. 294. Патент №2215342 РФ. Контактные покрытия мощных магнитоуправляемых контактов / С.М. Карабанов, А.Н. Быков, О.Г. Локштанова и др.
5. Васько А.Т. Электрохимия молибдена и вольфрама. – Киев: Наукова думка, 1977. – С. 120.
6. Патент № 2279149 РФ. Контактные покрытия магнитоуправляемых контактов / С.М. Карабанов, А.Н. Быков, О.Г. Локштанова и др.
7. Патент № 66109 РФ. Высоковольтный вакуумный магнитоуправляемый контакт / С.М. Карабанов, Ю.Г. Иванов, Р.М. Майзельс и др.
8. Патент № 50714 РФ. Магнитоуправляемый контакт / С.М. Карабанов, А.Н. Быков, О.Г. Локштанова и др.