

РАЗРАБОТКА КОНТАКТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ТУГОПЛАВКОГО СПЛАВА Co-W

О.Г. Локштанова – к.х.н., А.Н. Быков – к.х.н.
390027, ул. Новая, 51В, Рязань, Россия, ОАО «РЗМКП»

Контактные покрытия на основе тугоплавких металлов, имея высокую температуру плавления и кипения, хорошо противостоят эрозии и переносу металла, не свариваются в процессе коммутаций.

Наиболее экономичным является электролитический способ нанесения этих покрытий в виде сплавов с металлами группы железа (кобальтом, никелем, железом). Эти покрытия более гладкие и пластичные, по сравнению с вольфрамом, нанесенным напылением. Наилучшими свойствами в отношении износостойкости, химической стойкости и наименьшим электрическим сопротивлением обладает сплав Co-W.

Contact coatings on basis of refractory metals, having a high fusion and boiling point, withstand erosion and metal transfer, do not weld during switching.

The most efficient is an electroplating in the form of metal alloys of iron group (cobalt, nickel, iron). These coatings are more smooth and plastic, in comparison with the sprayed tungsten. Co-W alloy has the best properties concerning endurance, chemical durability and the lowest electric resistance.

Вольфрам, имея наибольшую температуру плавления и кипения среди металлов, применяемых для контактов, хорошо противостоит эрозии и переносу металла, не сваривается в процессе коммутаций. Однако применение вакуумно-плазменной технологии в производстве герконов требует очень высоких затрат, связанных с неизбежными значительными потерями контактного материала при напылении. К тому же получаемое этим методом чисто вольфрамовое покрытие имеет высокую шероховатость и обладает повышенной хрупкостью, что способствует механическому износу за счет выкрашивания покрытия на контакте, который является катодом в коммутационном элементе. Гальванический способ нанесения покрытий более экономичен и позволяет получать покрытия, содержащие тугоплавкие металлы в виде сплавов с другими элементами, в частности с металлами группы железа: кобальтом, никелем, железом. Эти покрытия более гладкие и пластичные по сравнению с вольфрамом, полученным напылением.

В ходе сравнительных испытаний сплавов вольфрама было установлено, что наилучшими свойствами в отношении износостойкости, химической стойкости и наименьшим электрическим сопротивлением обладает сплав Co-W. Поэтому на ОАО «РЗМКП» был проведен большой комплекс исследований по разработке промышленной технологии нанесения сплава Co-W электрохимическим способом. Хотя в литературе имелись сведения о самом сплаве и электролитах для его получения, все они имели разрозненный характер, а иногда противоречили друг другу.

Был опробован целый ряд электролитов как щелочных, так и кислых. Проблема сцепления покрытия с поверхностью пермаллоевых деталей была решена путем катодной обработки в никель-хлористом электролите при $t = 55-65^{\circ}\text{C}$ и плотности тока $i = 6-10 \text{ А/дм}^2$. В результате проведенных исследований был разработан новый электролит, оптимальный состав которого и режим осаждения следующие:

Вольфрам (в виде вольфрамата натрия)	5-15 г/л
Кобальт (в виде сернокислой соли)	12-15 г/л
Калий-натрий виннокислый (сегнетова соль)	210-250 г/л
Аммиак	50 г/л
pH = 10÷11	
$i_k = 2-5 \text{ А/дм}^2$	
$t = 50-65^{\circ}\text{C}$	

Данный электролит обладает наилучшей рассеивающей способностью, позволяющей одновременно обрабатывать более 1000 деталей на площади 1 дм^2 . На рис. 1 представлены зависимости скорости электроосаждения сплава Co-W от катодной плотности тока i_k и температуры.

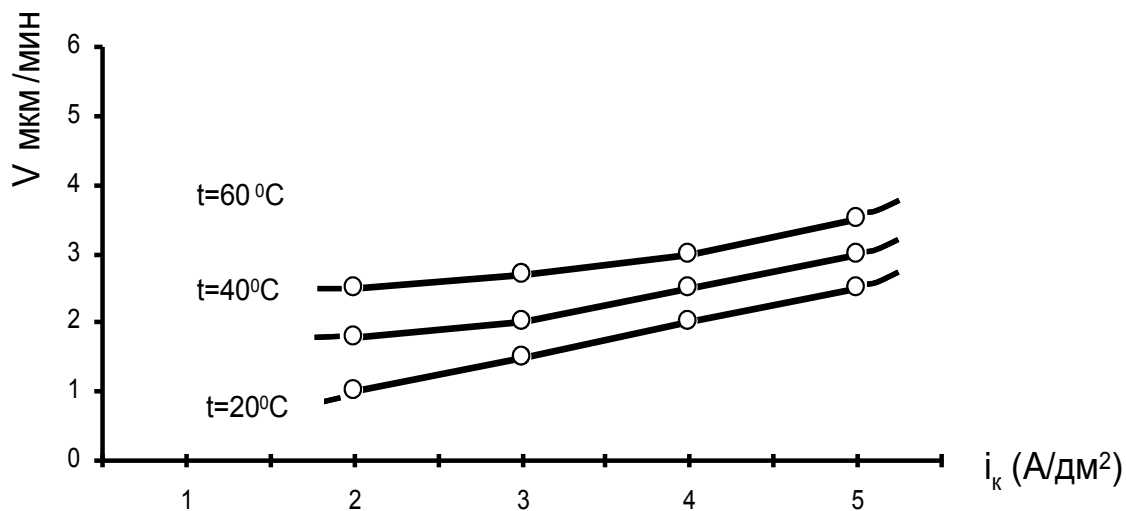


Рис. 1. Зависимость скорости электроосаждения v сплава Co-W от катодной плотности i_k при различной температуре.

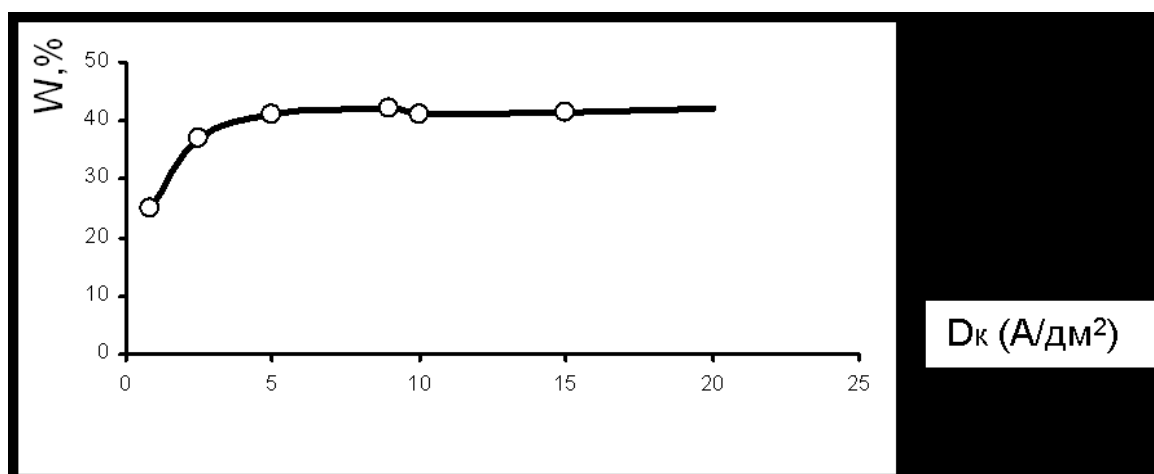


Рис. 2. Влияние содержания вольфрама в сплаве от плотности тока.

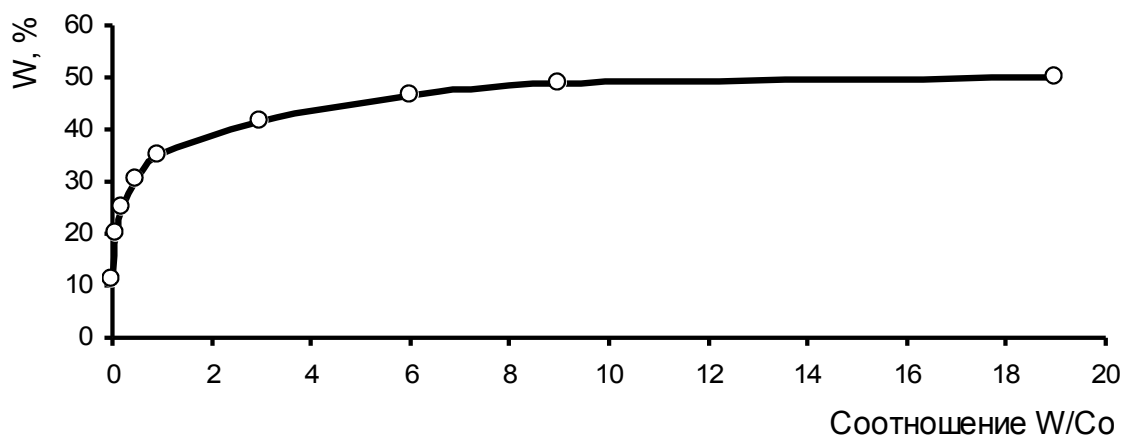


Рис. 3. Влияние содержания вольфрама в сплаве от соотношения W/Co в электролите Co-W.

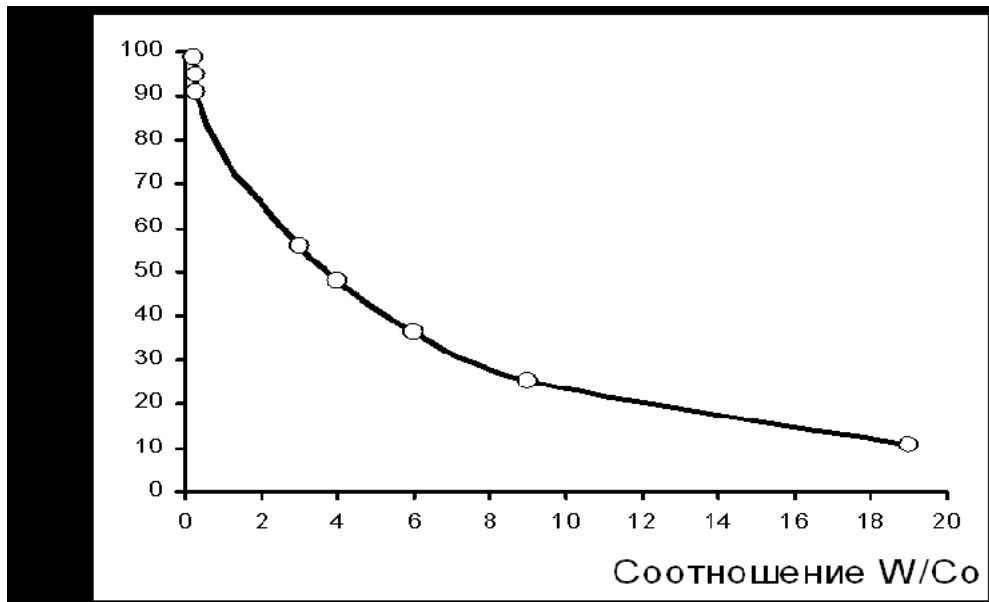


Рис. 4. Зависимость выхода по току от соотношения W/Co в электролите.

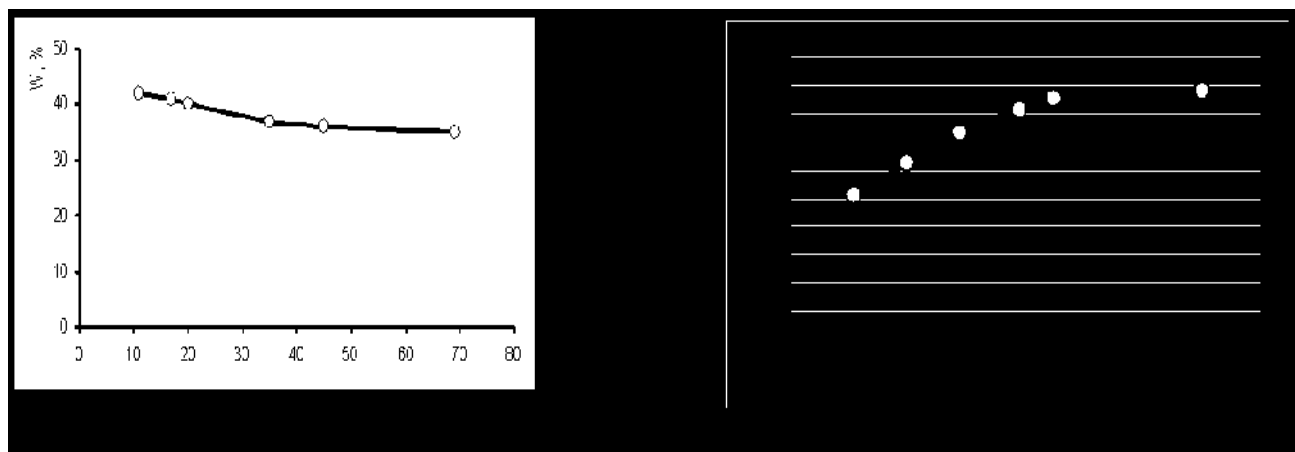


Рис. 5. Влияние суммарной концентрации металлов в электролите на содержание вольфрама в сплаве и выход по току.

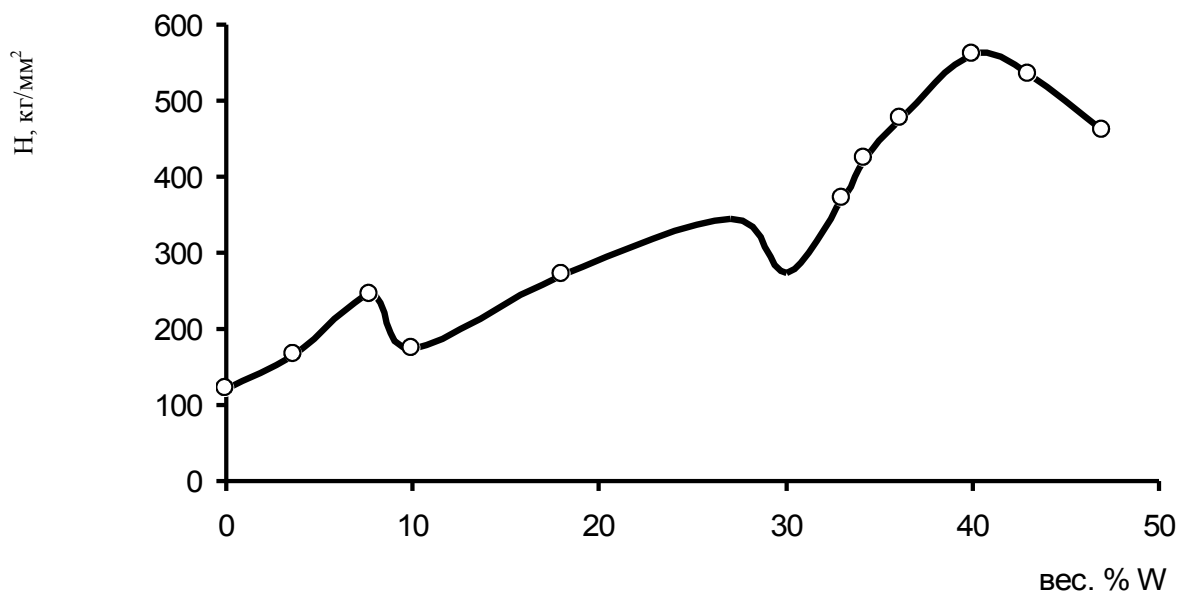


Рис. 6. Микротвердость сплава Co-W в зависимости от содержания вольфрама в сплаве.

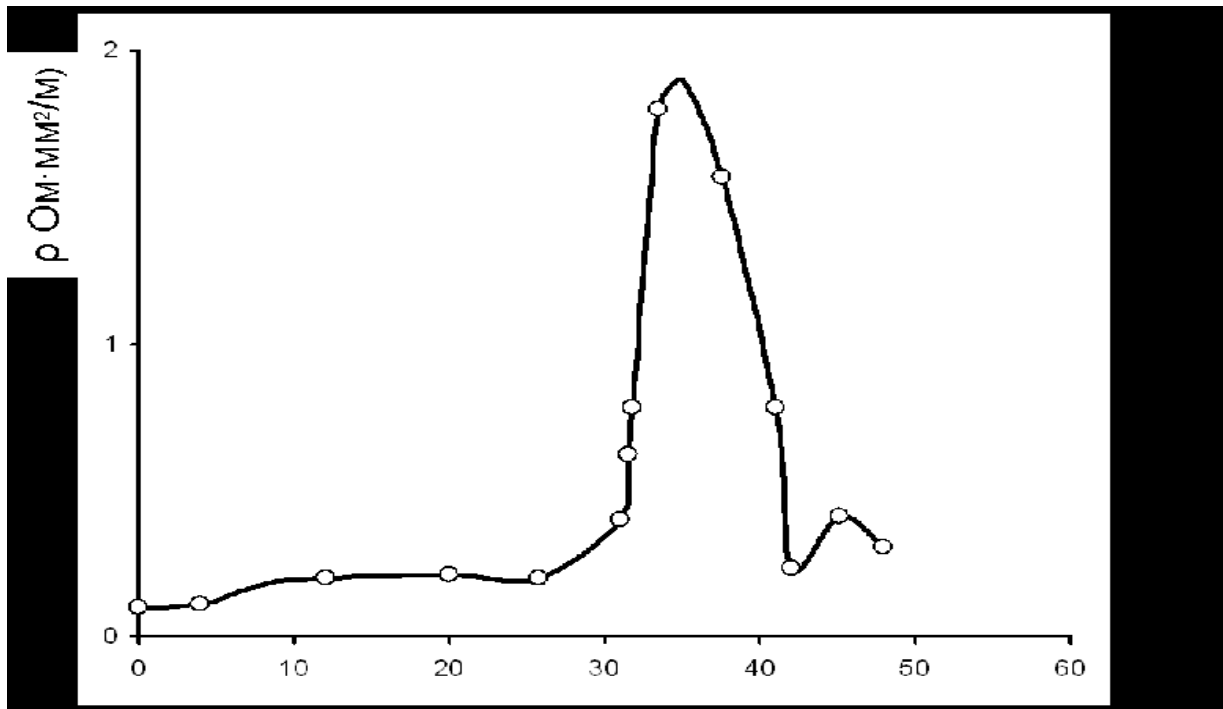


Рис. 7. Зависимость удельного электрического сопротивления сплава Co-W от содержания вольфрама в сплаве.

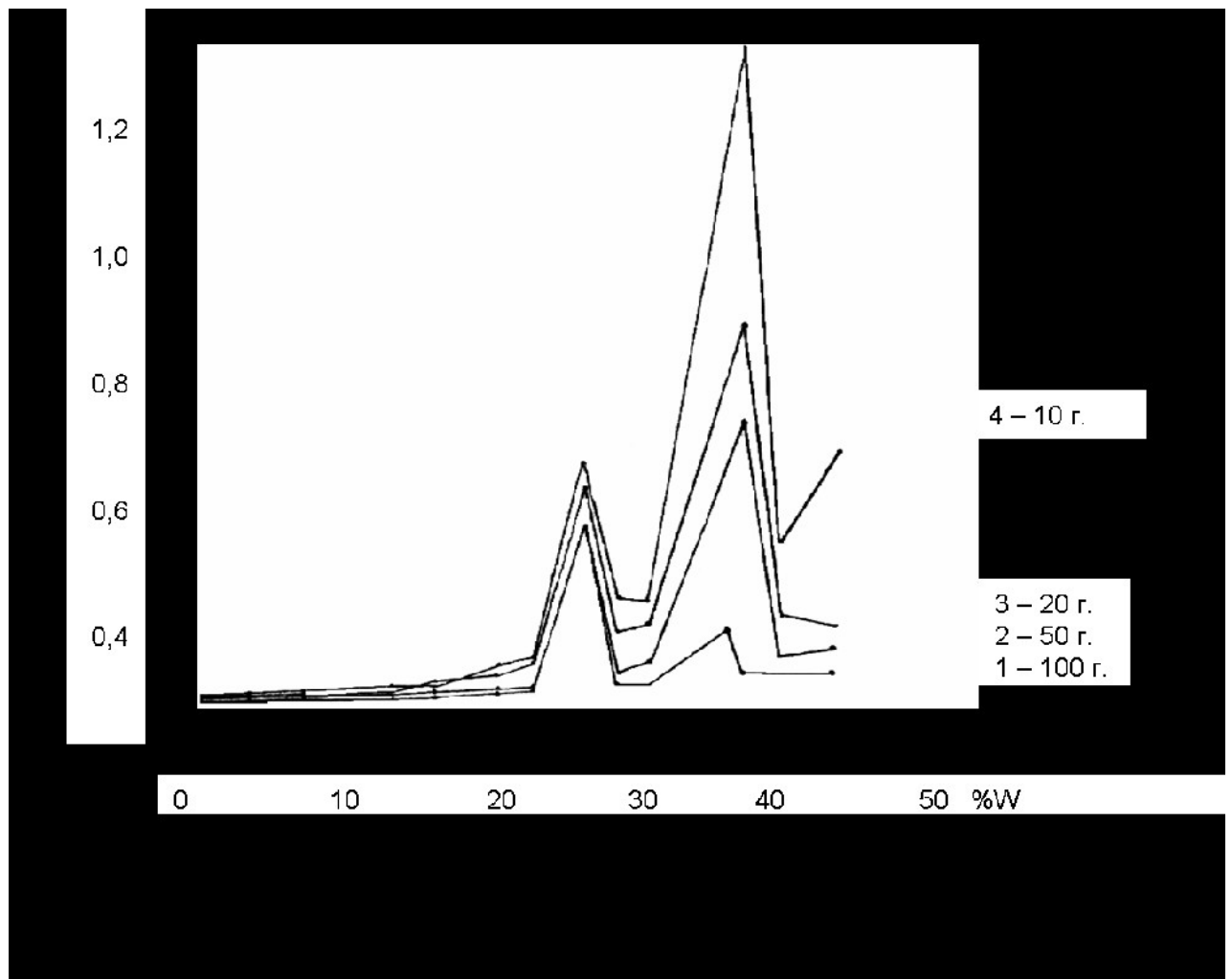


Рис. 8. Зависимость переходного электрического сопротивления сплава Co-W от содержания вольфрама в сплаве.

Были изучены основные технологические зависимости, позволившие в дальнейшем успешно управлять процессом электроосаждения сплава кобальт-вольфрам. К ним относятся кривые влияния на состав сплава и выход по току:

- плотности тока (рис. 1-2);
- соотношения металлов в электролите (рис. 3-4);
- суммарной концентрации металлов в электролите (рис. 5).

Были сняты кривые зависимостей некоторых «структурочувствительных» свойств от состава сплава:

- микротвердости (рис. 6);
- удельного электросопротивления (рис. 7);
- переходного электросопротивления (рис. 8).

Было проведено рентгенографическое исследование фазового состава осадков кобальт-вольфрам с содержанием вольфрама 3, 10, 20, 30, 35, 40 и 48 вес. %.

Результаты фазового анализа приведены в таблице № 1.

Как следует из таблицы, осадки сплава Co-W с содержанием вольфрама больше 35 вес. % сразу после электролиза рентгеноаморфны. После отжига в вакууме при 400°C в течение 1 часа эти осадки остались рентгеноаморфными.

При содержании вольфрама от 3 до 30 вес. % сплав по фазовому составу представляет собой твердый раствор вольфрама в гексагональном кобальте.

При содержании 35 вес. % вольфрама в сплаве, кроме твердого раствора, появляется новая фаза – γ -фаза – интерметаллическое соединение Co_3W .

В процессе эксплуатации этого электролита были отработаны условия корректирования состава электролита и покрытия в заданных пределах, определены причины возникновения основных браков и способы их устранения.

Для стабильной во время длительной эксплуатации электролита работы ванны необходимо использовать двойную анодную систему, которая восполняет убыль вольфрама в растворе. Кроме того, поскольку раствор концентрированный, то во время остановки ванны всегда есть вероятность попадания взвеси солей в рабочую зону при ее запуске. Поэтому была разработана оригинальная конструкция электролизера для получения сплава Co-W, принципиальная схема которого показана на рис. 9.

Таблица 1

Состав сплава				Фаза	Примечание
Вольфрам		Кобальт			
вес. %	ат. %	вес. %	ат. %		
3,5	1,15	96,5	98,85	Твердый раствор W в α -кобальте	
10,7	3,7	89,3	89,3	-//-	
20,0	7,4	80,0	92,6	-//-	
30,6	12,4	69,4	87,6	-//-	
35,4	14,9	64,6	85,1	Твердый раствор W в α -кобальте и фаза Co_3W	
40,6	18,0	59,4	82,0	Рентгеноаморфный осадок	После отжига в вакууме при $T=400^\circ C$ в течение 1 часа осадки остались рентгеноаморфными
48,2	22,9	51,8	77,1	-//-	

Тонкофильтрующая мембрана 2 максимально приближена к обрабатываемым деталям. С помощью делителя тока 4 были подобраны режимы работы, при которых концентрация вольфрама в растворе и сплаве удерживается в заданных пределах.

Покрытие из вольфрама быстро окисляется на воздухе и поэтому начальное контактное сопротивление становится очень высоким относительно благородных металлов. Этот недостаток, хотя и в меньшей степени, присущ всем сплавам на основе вольфрама. Поэтому в тех случаях, когда необходимо иметь в герконе низкое и стабильное переходное электросопротивление, на поверхность

основного покрытия наносят тонкий слой покрытия из благородного металла: золота, родия, рутения и т.д.

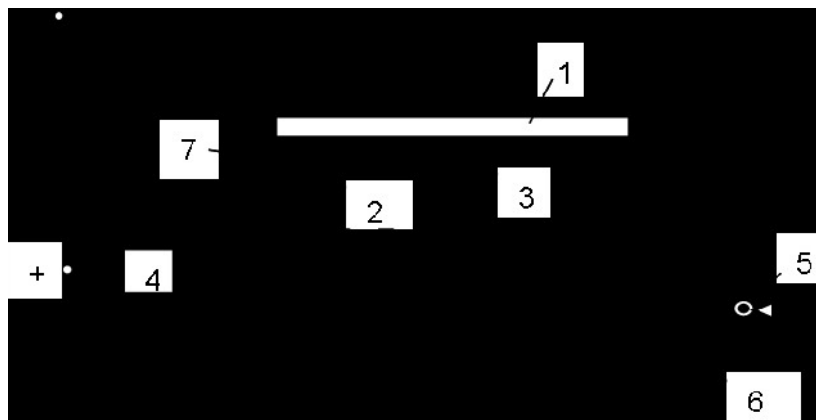


Рис. 9. Принципиальная схема электролизера для получения сплава Co-W: 1-детали; 2-мембрана; 3-фрагменты вольфрамового и нерастворимого анодов; 4-делитель тока; 5-насос; 6-фильтр; 7-рабочая зона гальванической ванны.

Однако применение драгметаллов неэкономично.

Была поставлена задача разработать такую конструкцию покрытия, которая позволила бы обеспечить низкое и стабильное переходное электросопротивление, высокую износостойкость в мощных режимах и быть недорогостоящим. Такая конструкция покрытия была реализована путем последовательного электроосаждения слоев меди, сплавов кобальт-вольфрам и никель-бор. Нанесение сплава никель-бор, содержащего 0,1÷1,2 мас. % бора толщиной 0,05÷0,1 мкм на сплав Co-W, решает проблему получения стабильного переходного сопротивления.

Поскольку при работе мощных герконов происходит сильный разогрев в зоне контактного напряжения (особенно при высоких токовых нагрузках 3÷5 А), то для отвода тепла используется подслой из медного покрытия. Медный слой придает помимо теплоотводящей функции высокочастотные свойства мощному геркону, благодаря чему расширяет диапазон применения этого геркона, позволяет создать высокочастотный вариант мощного геркона.

Приведенные выше схемы покрытия были разработаны и запатентованы ОАО «РЗМКП» [1]. Они были реализованы на 4-х типах мощных герконов: МКА – 50201, МКА – 36201, высоковольтном МКА-40142 и высокочастотном МКА-36501. Как показали результаты испытаний, работоспособность герконов с новым покрытием сплавами значительно выше, чем у герконов с вольфрамовым покрытием, полученным вакуумно-плазменным напылением. При этом они обладают низким и стабильным переходным электросопротивлением (среднее значение 0,03÷0,05 Ом).

Помимо использования в мощных герконах, кобальт-вольфрамовое покрытие успешно реализуется в настоящее время в качестве антидиффузионного барьера в герконах средней мощности (как подслой под Au+Ru-покрытие).

Введение подслоя Co-W-покрытия позволяет расширить диапазон коммутируемых нагрузок в сторону увеличения мощности герконов.

Литература

1. Карабанов С.М., Быков А.Н., Локштанова О.Г. Патент на изобретение № 2215342, 2003 г.

