

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РУТЕНИЕВОГО ГАЛЬВАНОПОКРЫТИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ ГЕРКОНОВ. ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ

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

Показаны преимущества использования рутения в качестве контактного материала в производстве магнитоуправляемых герметизированных контактов.

Исследованы основные особенности процесса электролитического нанесения рутениевого покрытия: оптимальное соотношение компонентов в растворе, комплексобразование, влияние примесей и динамика их накопления в промышленных растворах, влияние физико-химических параметров процесса на качество покрытия.

The paper represents advantages of use of ruthenium as a contact material in reed switch production.

The basic features of ruthenium electroplating process have been investigated: an optimum ratio of components in a solution, complexation, influence of impurities and the dynamics of their accumulation in industrial solutions, influence of physical and chemical parameters of process on coating quality.

Магнитоуправляемые герметизированные контакты (герконы) по совокупности присутствующих им технических характеристик на настоящее время остаются перспективными элементами коммутационной техники.

Максимальная коммутируемая мощность в зависимости от типа геркона меняется в пределах от 1.0 до 250 Вт, при этом максимальный коммутируемый ток от 0.1 А до 3 А.

Максимальные значения коммутируемых мощности и тока в значительной степени зависят от свойств контактного покрытия. Выбор контактного материала во многом предопределяет как функциональные возможности электрического контакта, так и его себестоимость. Контактный материал, наносимый на рабочие поверхности пружин геркона, должен удовлетворять целому ряду требований, таких как минимальная склонность к электрической эрозии, малая величина электрического сопротивления, химическая стойкость и др. Жестким требованиям химической стойкости в сочетании с необходимыми физическими свойствами наилучшим образом удовлетворяют благородные металлы и их сплавы, поэтому они нашли широкое применение в герконовой технике.

Преобладающий вид износа контактного материала в ходе коммутаций зависит от многих факторов как конструкционного, так и эксплуатационного характера, однако, как показывает практика, основной причиной отказов контактов является все же электрическая эрозия.

Электрическая эрозия зависит от целого ряда физических величин, характеризующих конкретный материал, таких как температура плавления, температура кипения, теплопроводность, удельное электросопротивление, теплоемкость и др.

Из контактных материалов наибольшее распространение в современном производстве герконов получили родий и рутений.

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 является рутений, который по переходному сопротивлению и физико-химическим свойствам практически не уступает родию. Рутений имеет более высокую температуру плавления и более высокую твердость, характеризующую прочность кристаллической решетки. Кроме того, рутений имеет меньшую склонность к абразивному износу и ударам, а также большую химическую стойкость, по сравнению с родием. Рутений устойчив к электрической эрозии, возникающей в результате дугообразования.

Если по многим свойствам покрытия рутением и родием близки, то по цене рутений более предпочтителен, поскольку он в несколько раз дешевле родия, несмотря на все колебания в ценах. Так, в конце 2000 года средние цены за рубежом на родий и рутений составляли \$101 и \$29 за грамм, соответственно. Поскольку Россия является основным поставщиком рутения на мировой рынок, то разница в цене между родием и рутением в России более значительна. Так, на начало 2002 года цены на металлы в солях для приготовления электролитов (в пересчете на чистый металл) составили \$28,5 и \$4,4 за грамм, соответственно. Таким образом, привлекательность рутения в качестве контактного материала достаточно очевидна. Однако технологии рутенирования, приемлемой для практического использования, на тот момент в стране не было.

Исследование, разработка и внедрение в производство технологии электрохимического нанесения рутениевого покрытия на контакт-детали герконов велось по следующим направлениям:

- исследование соотношений компонентов в растворе и комплексообразований на качество покрытия и выход по току;
- определение оптимальных физико-химических параметров процесса: плотность тока, температура, скорость процесса (выход металла по току) и т.д.;
- изучение влияния примесей и динамики их накоплений в растворе.
- разработка системы корректировок для обеспечения работоспособности электролитов;
- изучение влияния импульсных режимов электролиза на качество осадков;
- разработка способов регенерации отработанных электролитов;
- разработка аналитических методик для определения концентраций компонентов в растворе рутенирования.

Рутений, в отличие от родия, может гальванически осаждаться только из комплексных соединений. Из-за способности рутения находиться в восьми различных степенях валентности в электролитах рутенирования имеется широкий набор комплексов рутения.

Это внесло значительные трудности в решение вышеперечисленных проблем. В основе 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 амидосульфоновой кислотой. На рис. 1 показана зависимость скорости электроосаждения Ru от отношения концентраций сульфамата аммония [CA] к концентрации [Ru] в растворе при разных плотностях тока на ряде производственных ванн.

Как видно из рис. [1], скорость выделения Ru из раствора электролита при увеличении отношения [CA]/[Ru] проходит через максимум при значении $[\text{NH}_2\text{SO}_3\text{NH}_4]/[\text{Ru}] \approx 2$ и затем существенно снижается.

Такая закономерность сохраняется во всем изученном диапазоне плотностей тока до $i = 5\text{A}/\text{дм}^2$.

Некоторые особенности электроосаждения рутения находят свое объяснение в рамках классических соотношений электрохимии. Согласно уравнению электрохимической кинетики, когда замедленной (лимитирующей) стадией является стадия разряда для плотности тока i , имеем:

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha Z F}{RT} \eta_a\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) Z F}{RT} \eta_k\right) \right], \quad (1)$$

Если $|\eta_k|$ велико, то

$$\left| \exp\left(\frac{\alpha Z F}{RT} \eta_a\right) \right| \ll \left| \exp\left(\frac{\beta Z F}{RT} \eta_k\right) \right|, \quad (2)$$

где i_0 – ток обмена, α – коэффициент перехода, Z – число электронов, принимающих участие в замедленной стадии реакции, F , R и T – соответственно, число Фарадея, газовая постоянная и абсолютная температура, при которой протекает процесс, η_k и η_a – соответственно, катодное и анодное перенапряжения.

С учетом (2) из (1) имеем:

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\beta Z F}{RT} \eta_k\right). \quad (3)$$

Если прологарифмировать соотношение (3) и заменить натуральный логарифм на десятичный, получим:

$$\eta_k = \frac{2.3RT}{\beta Z F} (\lg i - \lg i_0). \quad (4)$$

При $T = 333\text{K}$ значение $\frac{2.3RT}{F} = 0.0653\text{B}$.

Дифференцируя (4) и вводя обозначение $b = \frac{d\eta}{d \lg i}$ из (4), имеем:

$$\beta Z = \frac{0.0653}{b}, \quad (5)$$

т.к. $i_0 = \text{const}$.

Как следует из анализа экспериментальной кривой (рис.2), в исследованном диапазоне плотностей тока зависимость $\lg i$ от η не линейная. В начале кривой $b \approx 0,533\text{B}$, а в конце $b \approx 0,136\text{B}$.

Так как в элементарном акте не может принимать участие менее одного электрона ($Z \geq 1$), то используя значение в начале кривой, можем оценить β .

Полагая, что β незначительно изменяется при малых увеличениях φ , можно констатировать увеличение количества электронов Z , участвующих в одном элементарном акте роста потенциала электрода φ , т.е. с увеличением плотности тока i .

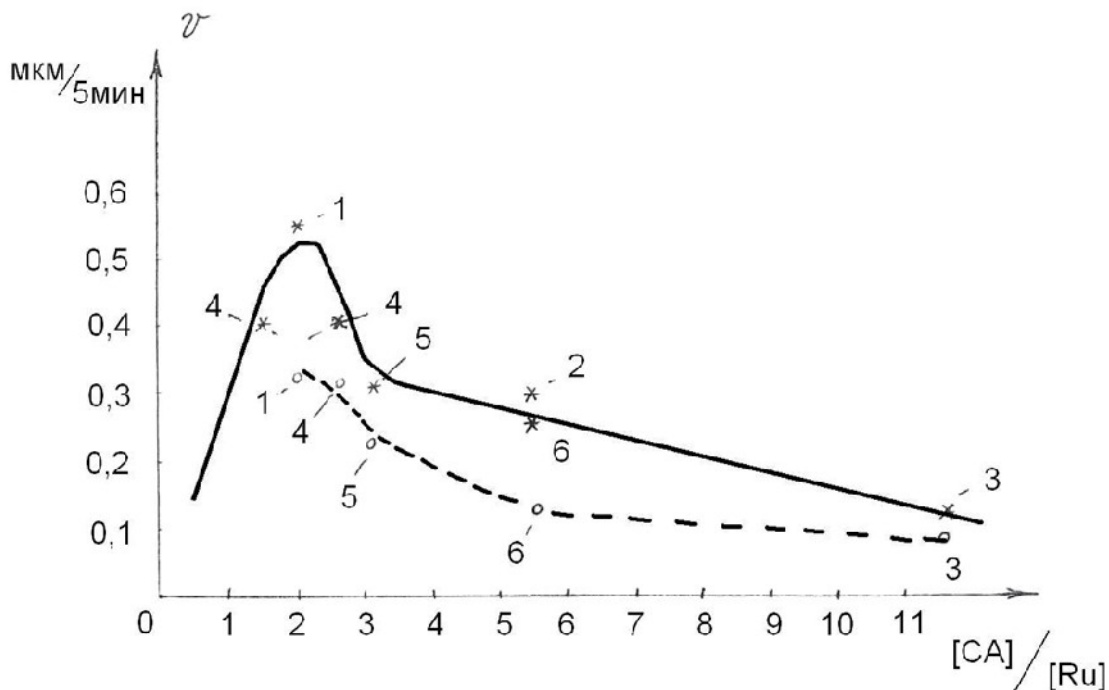


Рис. 1. Зависимость скорости выделения (осаждения) Ru от соотношения $[CA]/[Ru]$ на ваннах гальванического производства.

* - при плотности катодного тока $D_k = 3,8 \text{ A/дм}^2$;

o - при плотности катодного тока $D_k = 2,0 \text{ A/дм}^2$;

$[CA]$ – концентрация сульфата аммония;

$[Ru]$ – концентрация ионов рутения;

№ 1, 2, 3... – номера гальванических ванн.

Кривая зависимости скорости рутенирования от соотношения $[CA]/[Ru]$ для свежеприготовленного раствора отличается от кривых, снятых на промышленных электролитах. Это обстоятельство послужило поводом для скрупулезного анализа химических процессов, протекающих в растворах. Было установлено, что динамика работы промышленных электролитов определяется двумя основными факторами, являющимися функциями времени: это сложная схема комплексообразований и накопления в растворах продуктов химических и электрохимических реакций.

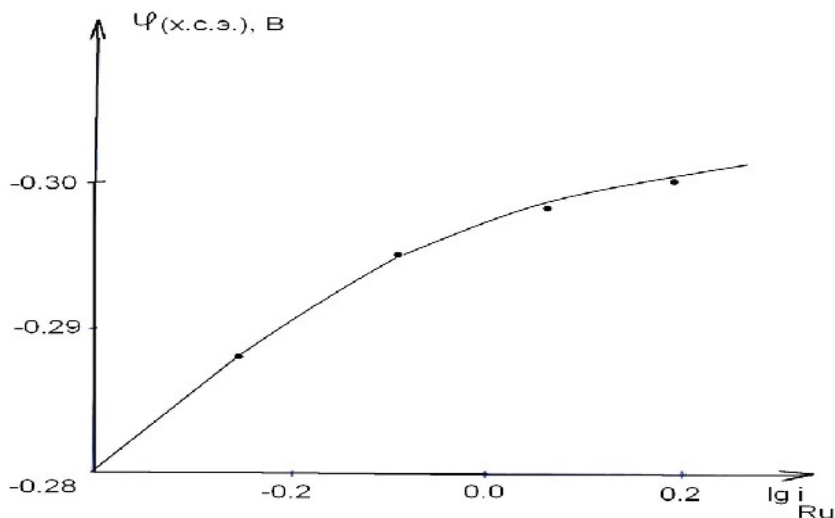


Рис. 2. Зависимость потенциала рутениевого электрода φ (относительно хлор-серебряного электрода сравнения) от логарифма плотности тока осаждения рутения ($\lg i_{Ru}$).

Для решения первой проблемы были сняты и тщательно изучены изменения во времени электронных спектров поглощения (ЭСП) водных растворов комплексной соли рутения: $(NH_4)_3[Ru_2N(H_2O)_2Cl_8]$. На рис.3 показана динамика изменений ЭСП. Из него следует, что с момента растворения соли начинается постепенное разрушение электроактивного комплекса $[Ru_2N(H_2O)_2Cl_8]^{3-}$.

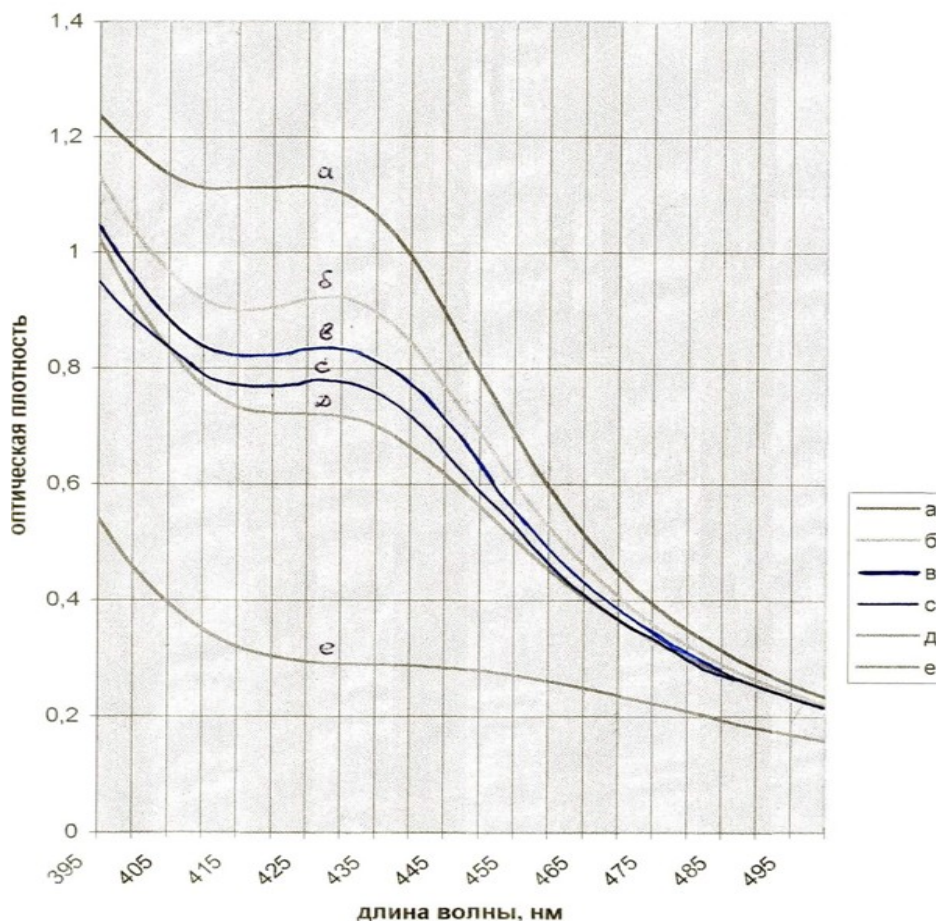


Рис. 3. ЭСП исходного комплекса в насыщенном растворе сульфаминовой кислоты (а – 0 мин., б – 30 мин., в – 1 ч, д – 3 ч, е – 1 сутки).

Трансформация химического состава растворов рутенирования в отсутствие токопрохождения обусловлены конкуренцией лигандов Cl^- , H_2O , SO_4^{2-} за место в первой координационной сфере комплексного электроактивного иона, и одна из ключевых ролей здесь принадлежит электростатическим силам взаимодействия [1-7], в том числе флуктуациям локальных электрических полей.

Разработаны методики анализа электролитов рутенирования на содержание сульфатов и хлоридов, поскольку в процессе длительной эксплуатации растворов в них происходит накопление сульфатов за счет гидролиза сульфатат-ионов и накопление хлоридов, в связи с вводом хлорсодержащей соли рутения.

Экспериментально определенные скорости электроосаждения рутения в зависимости от концентрации $[SO_4^{2-}]$ и $[Cl^-]$ представлены на рис.4 и рис.5. Как следует из этих данных, скорость осаждения рутения с увеличением $[SO_4^{2-}]$ и $[Cl^-]$ в электролите снижается.

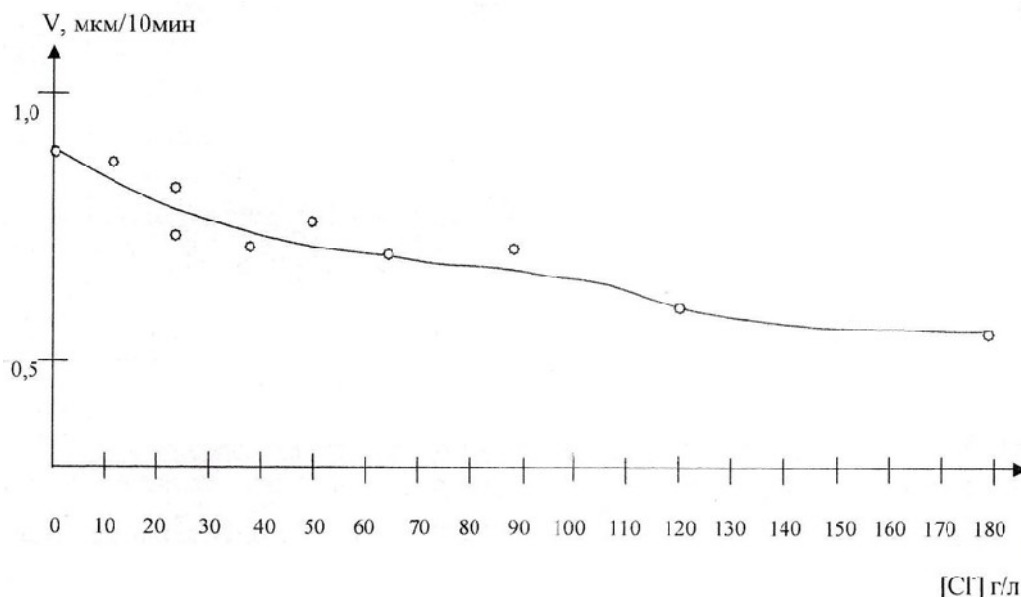


Рис. 4. Влияние концентрации хлорид-ионов в электролите рутенирования на скорость осаждения рутения.

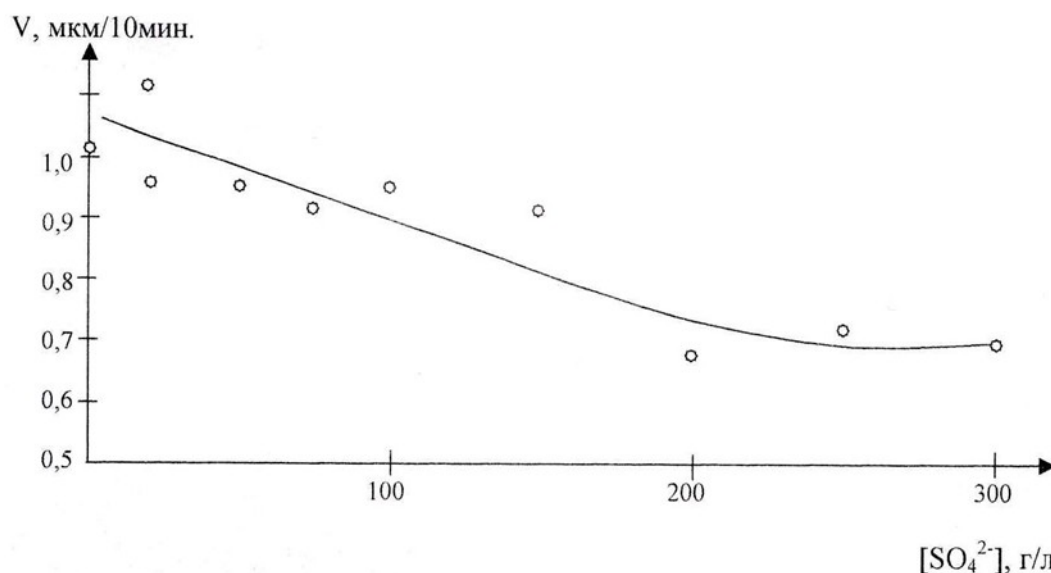


Рис. 5. Влияние концентрации сульфат-ионов в электролите рутенирования на скорость осаждения рутения.

Проблемы получения низкопористого слоя рутения при толщине 0,2 – 0,5 мкм и получения осадков без трещин при толщине более 1 мкм были в значительной степени решены путем использования разработанного на ОАО «РЗМКП» импульсного режима электролиза.

На основании системы проведенных экспериментов был определен оптимальный импульсный режим электролиза $i = 0,5-8 \text{ А/дм}^2$, период $T = 1 \text{ мсек}$, скважность 10%.

Анализ структуры гальванических осадков рутения, полученных с использованием постоянного и импульсного тока, показал меньшую пористость покрытия, полученного в режиме импульсного тока. Об этом свидетельствует и значение равновесного потенциала коррозии, который при одинаковой толщине рутениевого осадка в случае импульсного тока имеет более положительные значения (на 20 мВ и более).

В таблице 1 представлены результаты испытаний герконов с рутениевым покрытием, нанесенным в режимах постоянного и импульсного токов. Как следует из приведенных в ней данных, герконы с рутениевым покрытием, нанесенным с использованием импульсного тока, имеют ряд преимуществ относительно герконов с покрытием, полученным на постоянном токе.

Результаты испытаний герконов с рутениевым покрытием, нанесенным в режимах постоянного и импульсного токов

Таблица 1.

Режим испытаний	Постоянный ток	Импульсный ток
	Кол-во коммутаций до первого отказа	Кол-во коммутаций до первого отказа
5 мА, 50 мВ 100 Гц	$1,25 \cdot 10^6$	$5,1 \cdot 10^6$
90 мА, 12 В 100 Гц	$3,45 \cdot 10^6$	$5,7 \cdot 10^6$

На рис.6 представлена сравнительная зависимость контактного сопротивления R_k от количества коммутаций N для контакт-деталей с рутениевым (1) и родиевым покрытием (2), причем толщина родиевого покрытия была в 2,5 раза больше рутениевой. Таким образом, тонкое гальваническое покрытие из рутения выдерживает электрические нагрузки, сравнимые с более толстым покрытием из родия.

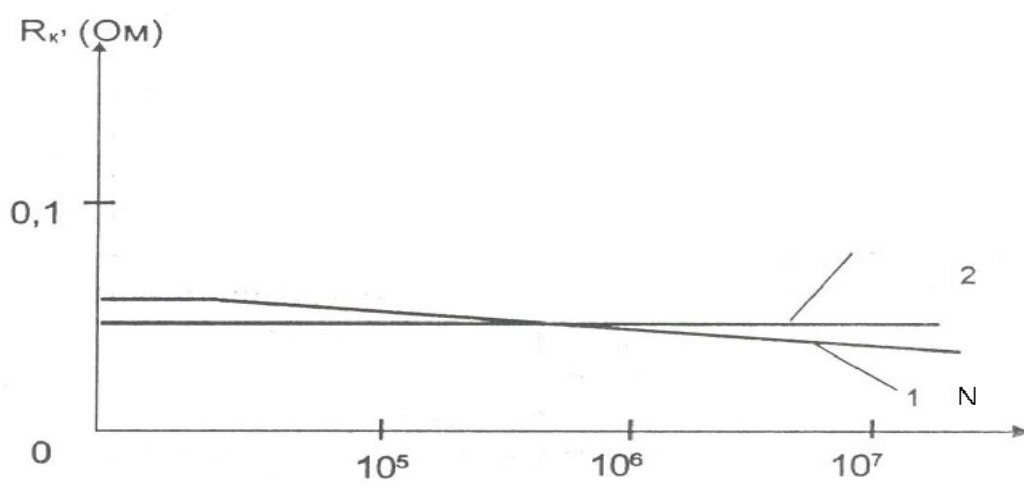


Рис. 6. Зависимость контактного сопротивления R_k от количества коммутаций N для контактов с рутениевым (1) и родиевым (2) покрытием [1].

Современная, разработанная на ОАО «РЗМКП» технология рутенирования позволяет выпускать конкурентоспособные герконы, работающие в широком спектре коммутируемых нагрузок, имеющие низкие значения электрического сопротивления, высокую надежность и срок службы.

Литература

1. Быков А.Н. Обобщенное уравнение теории локального поля для поляризации жидких полярных диэлектриков. Квазистатические поля. – Хим. Физика. 1990. Т.9. №2. С.264-271.
2. Быков А.Н. Спонтанный электрический момент в полярных жидких диэлектриках. – Хим. Физика. 1990. Т.9. №4. С.547-551.
3. Быков А.Н. Применение теории локального поля Дебая к жидким полярным диэлектрикам. – Хим. Физика. 1990. Т.9. №8. С.1142-1148.
4. Быков А.Н. Влияние электростатического взаимодействия полярных молекул на их ориентационную корреляцию в жидкостях. – Хим. Физика. 1993. Т.12. №8. С.1106-1121.
5. Быков А.Н. Эффект флуктуаций локального молекулярного поля в методе разбавленных растворов Дебая. – Хим. Физика. 1993. Т.12. №10. С.1366-1381.
6. Быков А.Н., Карабанов С.М. Независимый способ определения анизотропной составляющей энергии межмолекулярных взаимодействий в сильно полярных жидкостях. – ЖПХ. 2001. Вып.8. Т.74. С.1358-1359.
7. Быков А.Н. Межмолекулярные ориентационные корреляции в полярных жидкостях. – Международная конференция «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах», Иваново, 8-11 октября 2001 г.

