

УДК 621.357.77  
EDN: WGIHEA

PACS: 81.15.-z



## Исследование многослойных золото-рутениевых контактных гальванопокрытий с барьерными антидиффузионными подслоями из сплавов Co-W и Ni-Mo

Г. П. Гололобов

*Проведено исследование золото-рутениевых гальванопокрытий с технологически антидиффузионными подслоями из сплавов Co-W и Ni-Mo. Опытными образцами служили контакт-детали серийно выпускаемых герконов МКА-14. Оценено влияние данных технологических подслоев на ряд основных характеристик покрытия, таких как микротвердость, пористость и шероховатость. Исследовано изменение состояния поверхности контакт-детали в процессе послойного формирования покрытия. Проведены коммутационные испытания партий экспериментальных магнитоуправляемых контактов МКА-14 с тремя типами золото-рутениевого контактного покрытия в режимах 50 мВ, 5 мкА, 50 Гц и 12 В, 0,25 А, 50 Гц. Проанализирована динамика изменения их контактного сопротивления в ходе коммутаций.*

*Ключевые слова:* магнитоуправляемые герметизированные контакты, золото-рутениевое гальванопокрытие, антидиффузионные слои, сплавы Co-W и Ni-Mo, пористость, шероховатость поверхности, контактное электросопротивление, коммутационные испытания.

DOI: 10.51368/2307-4469-2024-12-3-288-

### Введение

Магнитоуправляемые герметизированные контакты (герконы) по целому ряду присущих им технических характеристик в настоящее время остаются перспективными элементами коммутационной техники, а при коммутации маломощных цепей (ток до  $10^{-9}$  А, напряжение до  $10^{-6}$  В), герконам практически нет альтернативы. Развитие и создание новых типов герконов потребовало поиска и разработки

соответствующих покрытий, обладающих определенной структурой и набором необходимых характеристик.

Исследование влияния толщины на состояние поверхности осаждаемого гальванопокрытия подробно изучалось в работе [1]. Установлено, что покрытия малых толщин подвержены диффузии из основы. Показано, что одним из основных критериев качества гальванопокрытия является пористость. Получены количественные данные о зависимости пористости от толщины и шероховатости подложки для покрытий из основных классов металлов. Автором [2] отмечается, что одной из основных причин коррозии контактирующей поверхности является пористость покрытия. Поры способствуют выходу на поверхность материала подложки (железа) с дальнейшим образованием плохопроводящих пленок – окислов металла подложки, образующихся на поверхности в результате термовоздействия в

Гололобов Геннадий Петрович, доцент кафедры,  
к.т.н.

E-mail: gololobov.gennady@yandex.ru  
ФГБОУ ВО «РГРТУ».

Россия, 390005, г. Рязань, ул. Гагарина, 59/1.

Статья поступила в редакцию 23.05.2024

После доработки 4.06.2024

Принята к публикации 10.06.2024

Шифр научной специальности: 2.2.3

© Гололобов Г. П., 2024

присутствии кислорода (заварка и отжиг). В ходе коммутации шероховатых поверхностей, из-за малой силы контактного нажатия, плохо прирабатывается площадка, через которую осуществляется прохождение тока, что способствует нестабильности переходного или контактного электросопротивления.

Наиболее применяемым в герконах малой и средней мощности является рутениевое покрытие с подслоем золота [3]. В зависимости от конструкции устройства и его назначения, толщины золотого и рутениевого слоев варьируются. Основную антиэрозионную нагрузку в таком покрытии несет внешний слой рутения [4, 5].

От качества и толщины технологического подслоя золота зависит пористость, напряженность и в некоторой степени шероховатость последующей пленки рутения. Основную проблему для поддержания работоспособности контактов представляет происходящая при нагреве диффузия элементов подложки в рабочую зону контакта, что повышает значения контактного электросопротивления и ухудшает его стабильность. Для того, чтобы золотой подслоем был хорошим антидиффузионным барьером, он должен иметь значительную толщину [6], что экономически не выгодно. Поэтому, существует необходимость в разработке и исследовании антидиффузионных слоев покрытия не содержащих драгметаллы, но не уступающих им по техническим характеристикам, а также в разработках новых конструкций многослойных покрытий. Кроме того хорошо известно, что многослойное покрытие обеспечивает меньшую пористость, увеличивает микротвердость и дает возможность управления рядом других характеристик [7, 8].

Настоящая работа посвящена исследованию золото-рутениевых гальванопокрытий герконов, включающих барьерные антидиффузионные подслои из сплавов Co-W и Ni-Mo.

### Методика эксперимента

Для исследования было получено три серии экспериментальных образцов контактных деталей с золото-рутениевым контактным покрытием, включающим барьерные подслои из сплавов Co-W и Ni-Mo. Содержание тугоплавкой компоненты в сплавах составляло около 20 ат.%. Проведено комплексное исследование условий осаждения и характеристик слоев покрытий. Затем на их основе были изготовлены партии экспериментальных герконов и проведены коммутационные испытания в ряде режимов.

Структура исследуемого покрытия с подслоями на основе сплавов Co-W и Ni-Mo представлена на рисунке 1.

Сведения о составах электролитов, условиях и режимах осаждения слоев исследуемых покрытий представлены в работах [3, 9, 10].

Исследование микрорельефа поверхности покрытий проводилось с использованием растрового электронного микроскопа JSM-6610LV (JEOL, Япония). Исследования шероховатости поверхности и пористости покрытий проводились на основе анализа статистических данных полученных с использованием сканирующего зондового микроскопа «NTEGRA» (NT-MDT, Россия). Методика определения пористости подробно описана в работе [11]. В экспериментах по исследованию микротвердости покрытий использовался микротвердомер ПМТ – 3М (ЛОМО, Россия).

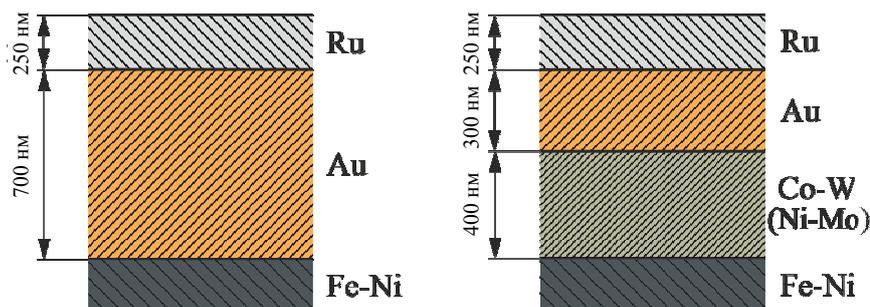


Рис. 1. Структура исследуемых золото-рутениевых контактных покрытий

Коммутационные испытания герконов с экспериментальными покрытиями проводились в 2-х режимах: 50 мВ, 5 мкА, 50 Гц и 12 В, 0,25 А, 50 Гц. При коммутации постоянного тока с резистивной нагрузкой. Нарботка (число коммутаций) приборов до появления отказа определялась с помощью частотомера FCA 3020 by Tektronix «Altaria Services Sp. Z O.O» (Banino Pomorskie, Poland). Осциллограммы напряжения и тока через геркон в процессе коммутаций снимались с помощью осциллографа TDS2024C by Tektronix Co. Ltd. (Yangzhong, China). Изменение контактного электрического сопротивления ( $R_c$ ) в ходе коммутаций фиксировалось на специализированном испытательном стенде OM90400000 (РЗМКП, Россия). Использовался измерительный мост типа P-136 с абсолютной погрешностью измерения 0,001 Ом при токе в катушке управления, составляющим 150 % от тока срабатывания (МДС). Величина тока через замкнутый контакт при измерении  $R_c$  не превышала 0,2 мА.

### Результаты экспериментов и их обсуждение

РЭМ-исследования показали, что при нанесении последовательности слоев поверхность контакт-детали существенно изменяется

и приобретает более развитый микрорельеф. Так, при нанесении подслоя золота толщиной 700 нм в двухслойной схеме золото-рутениевого покрытия формируется выраженный глобулярный тип структуры рельефа с латеральными размерами глобул в диапазоне 0,5–2 мкм. А при использовании в структуре покрытия относительно тонких подслоев из сплавов Co-W и Ni-Mo толщиной 400 нм (рис. 1), характерный тип рельефа поверхности следующего слоя золота при толщине в 300 нм не успевает сформироваться.

Нанесение заключительного (рабочего) слоя рутения толщиной 250 нм в рассматриваемых последовательностях характеризуется глобулярной структурой рельефа, но микрорельеф полностью сформированного трехслойного покрытия (рис. 2) менее развит.

Результаты исследований количественных характеристик слоев представлены в таблице.

Можно отметить снижение значений шероховатости более чем на 10 % у покрытий содержащих антидиффузионные слои из сплавов Co-W и Ni-Mo.

Микротвердость трехслойных покрытий заметно выше двухслойных. При введении подслоя из сплава Ni-Mo этот параметр увеличивается с 395 HV до 408 HV и до 413 HV при использовании подслоя из сплава Co-W.

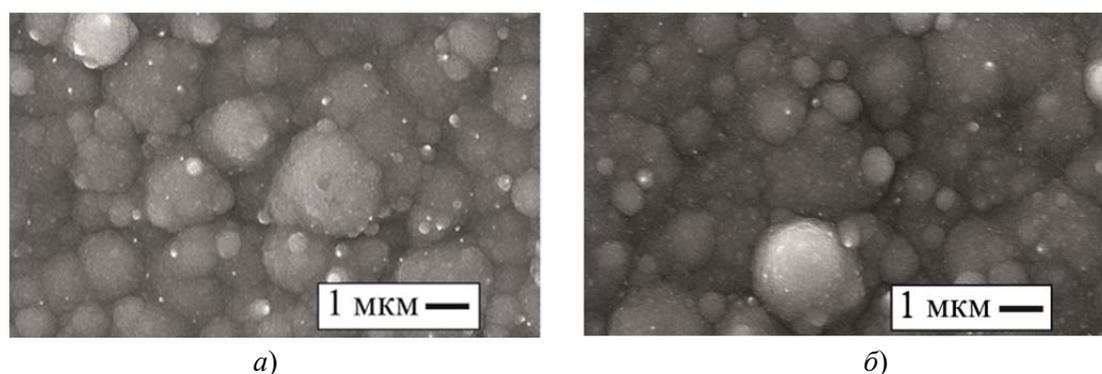


Рис. 2. Типичные РЭМ-изображения поверхности сформированного двухслойного (а) и трехслойного (б) покрытий

Таблица

Физико-морфологические характеристики слоев покрытий

Характеристика	Золото-рутениевое покрытие			Золото-рутениевое покрытие с подслоем Co-W				Золото-рутениевое покрытие с подслоем Ni-Mo			
	Fe-Ni	Au	Ru	Fe-Ni	Co-W	Au	Ru	Fe-Ni	Ni-Mo	Au	Ru
$\rho$ , %	–	5,8	4,1	–	6,2	4,4	3,9	–	5,9	4,1	3,8
$R_a$ , нм	20	32	35	20	25	28	31	20	28	30	33
Микротвердость, HV	345	354	395	345	420	380	413	345	407	371	408

Существенного различия пористости покрытий определяемой с помощью программы анализа объектов поверхности «Grain Analysis», содержащейся в программном обеспечении зондового микроскопа, не выявлено.

Статистическая оценка данных о латеральных размерах пор показала преобладание пор минимального размера ( $0,1-0,3 \text{ мкм}^2$ ) у покрытий содержащих антидиффузионные слои. Двухслойное покрытие характеризуется, преимущественно, порами средних размеров ( $0,2-0,4 \text{ мкм}^2$ ). Таким образом, использование дополнительного технологического подслоя из сплавов Co-W или Ni-Mo способствует уменьшению среднего размера пор при сохранении общей толщины покрытия.

Для каждого испытательного режима были изготовлены три партии экспериментальных образцов герконов МКА-14 на основе контакт-деталей с исследуемыми типами покрытий: партия образцов контакт-деталей с двухслойным золото-рутениевым покрытием, а также две партии образцов с трехслойным покрытием, включающим подслои из сплавов Co-W и Ni-Mo (по 5 штук в каждой). В ходе экспериментов, измерение  $R_c$  у каждого из пяти испытуемых устройств в режиме 50 мВ, 5 мкА, 50 Гц проводилось после  $2 \times 10^6$  коммутаций, а в режиме 12 В, 0,25 А, 50 Гц после  $10^6$  коммутаций. Далее полученные значения усреднялись. Окончание испытательного интервала происходило при превышении  $R_c$  значения 0,1 Ом. Это значение является верхним допустимым пределом изменения параметра у большинства серийно производимых герконов малой и средней мощности.

Динамика изменения контактного электрического сопротивления экспериментальных устройств в ходе коммутаций в режиме 50 мВ, 5 мкА, 50 Гц представлена на рисунке 3а. Анализируемые кривые имеют начальный замедляющийся спад, стабилизацию на определенном уровне и подъем после  $0,6-0,8 \times 10^7$  коммутаций. Превышение допустимого предела в 0,1 Ом у двухслойного покрытия происходит при  $1,36 \times 10^7$  коммутаций, у трехслойного с подслоем из сплава Ni-Mo при  $1,72 \times 10^7$  коммутаций и у трехслойного с подслоем из сплава Co-W при  $1,78 \times 10^7$  коммутаций. Как видно из рисунка, покрытия с

дополнительным антидиффузионным, барьерным подслоем из сплавов тугоплавких металлов обеспечивают значительно большее (порядка 3–4 миллионов) число коммутаций и снижают значение  $R_c$  во второй части испытательного интервала. При этом покрытие с подслоем из сплава Co-W обеспечивает максимальную наработку экспериментального устройства в допустимом пределе изменения  $R_c$ . Однако на начальном этапе, за исключением небольшого участка до миллиона коммутаций, двухслойное покрытие характеризуется заметно меньшим значением, в среднем на 0,01 Ом, этого параметра.

Как было отмечено выше, а также детально исследовано в работах [9, 10, 11, 12 и др.], имеет место целый ряд факторов влияющих на контактное сопротивление и эксплуатационный ресурс покрытий. К ним можно отнести эрозионную, коррозионную и термическую стойкость, микротвердость, пористость, шероховатость поверхности и др. Но все же, для контактных групп малой и средней мощности, работающих в микрорежимах без воздействия атмосферы (как в нашем случае), основную роль может играть пористость покрытия и шероховатость поверхности [11].

С учетом этого, анализируя представленные выше результаты, ход кривых приведенных на рисунке 3а можно объяснить следующим образом. Значения  $R_c$  и его снижение на начальном участке в большой степени определяет исходный уровень шероховатости контактирующих поверхностей. С ней связаны процессы формирования фактической площади контакта и общей площади токопрохождения, которая в случае двухслойного покрытия, как было установлено ранее, больше. Сформировавшийся рельеф позволяет сохранять стабильное значение  $R_c$  в диапазоне  $0,2-0,6 \times 10^7$  коммутаций. Далее происходит постоянный рост этого параметра, определяемый в основном изменением химического состава поверхности, являющегося следствием пористости покрытия. Здесь, инициируемые различными физическими эффектами, сопровождающими токопрохождение, начинают активизироваться процессы образования очагов коррозии, а также плохо проводящих пле-

нок – оксидов, гидратов окислов, сульфидов и других загрязнений, являющиеся следствием попадания материала подложки в зону контактирования через поры.

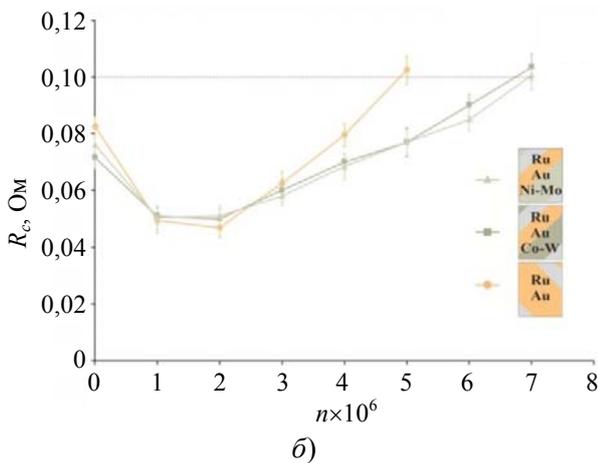
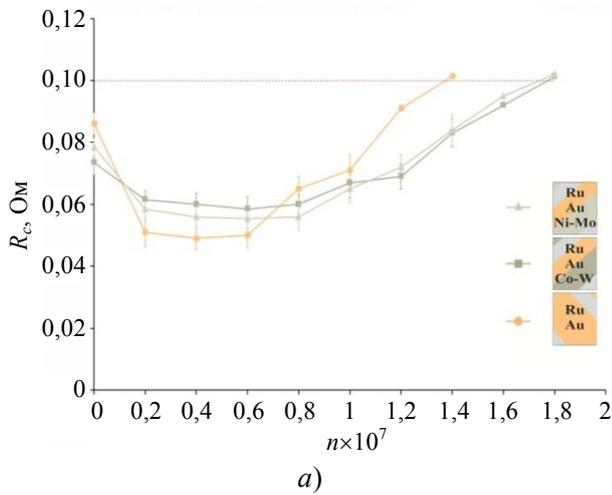


Рис. 3. Динамика изменения контактного электро-сопротивления экспериментальных герконов МКА-14 с исследуемыми типами золото-рутениевого покрытия в ходе коммутаций: а) – режим 50 мВ, 5 мкА, 50 Гц; б) – режим 12 В, 0,25 А, 50 Гц

Кривые, представленные на рисунке 3б для испытательного режима 12 В, 0,25 А, 50 Гц, не имеют принципиального отличия от предыдущего случая, за исключением количества коммутаций до превышения допустимого предела  $R_c$  в 0,1 Ом (коммутационного ресурса). Как видно из рисунка, данный режим снижает этот показатель более чем в два раза, в сравнении с рассмотренным ранее микрорежимом 50 мВ, 5 мкА, 50 Гц. У двухслойного покрытия он ограничивается значением  $4,8 \times 10^6$  коммутаций, у трехслойного с подслоем из сплава Co-W – значением  $6,7 \times 10^6$  и у трех-

слойного с подслоем из сплава Ni-Mo – значением  $6,95 \times 10^6$  соответственно. Представленные данные показывают, что в рассматриваемом испытательном режиме максимальную наработку экспериментального геркона в допустимом пределе изменения  $R_c$  обеспечивает контактное покрытие с подслоем из сплава Ni-Mo.

Это согласуется с вышеизложенным объяснением влияния пористости покрытия (размеров пор) на рост  $R_c$  во второй части испытательного интервала.

Также здесь можно отметить отсутствие характерного для предыдущего случая, явно выраженного участка, на котором  $R_c$  двухслойного покрытия существенно меньше трехслойного.

## Выводы

Разработанные и примененные методики исследования количественных характеристик слоев и коммутационные испытания экспериментальных герконов с различными типами золото-рутениевых контактных покрытий позволили отметить положительный эффект от введения дополнительного антидиффузионного подслоя из сплавов Co-W и Ni-Mo. Он позволяет увеличить коммутационный ресурс геркона и минимизировать контактное сопротивление в большей части коммутационного интервала. Кроме этого, использование этих технологических подслоев в конструкции контактного покрытия позволяет снизить себестоимость его производства.

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие заключения:

1. Использование дополнительного барьерного подслоя из сплавов Co-W и Ni-Mo в золото-рутениевом контактном покрытии существенно увеличивает коммутационный ресурс геркона МКА-14 в двух исследованных режимах коммутации: в режиме 50 мВ, 5 мкА, 50 Гц более чем на 4 миллиона коммутаций; в режиме 12 В, 0,25 А, 50 Гц более чем на 2 миллиона коммутаций.

2. Максимальный коммутационный ресурс геркона МКА-14 с золото-рутениевым контактным покрытием в режиме 50 мВ, 5 мкА, 50 Гц, равный  $1,78 \times 10^7$  срабатываний, обеспе-

чивает использование в его структуре дополнительного барьерного подслоя из сплава Co-W.

3. Максимальный коммутационный ресурс геркона МКА-14 с золото-рутениевым контактным покрытием в режиме 12 В, 0,25 А, 50 Гц, равный  $6,95 \times 10^6$  срабатываний, обеспечивает использование в его структуре дополнительного барьерного подслоя из сплава Ni-Mo.

4. Золото-рутениевое покрытие без дополнительного барьерного подслоя из сплавов тугоплавких металлов, вследствие лучшей способности к модификации контактирующих поверхностей, способствующей увеличению общей площади токопрохождения демонстрирует большой диапазон изменения  $R_c$  с ростом силы нажатия в диапазоне 0,25–1 Н и меньшее абсолютное его значение на уровне 0,012 Ом.

---

*Работа выполнена с использованием научного оборудования Регионального центра зондовой микроскопии коллективного пользования РГРТУ*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Трофимов В. И. Рост и морфология тонких пленок. – М.: Энергоатомиздат, 1993.
2. Abbot W. H. / Proceedings of 49th IEEE Holm Conference on Electrical Contacts. – Washington, USA. 2003.
3. Карабанов С. М. / Журнал прикладной химии. 2008. Т. 81. Вып. 6. С. 961.
4. Bernasconi R. / J. Electrochem. Soc. 2018. Vol. 165. P. 13.
5. William D. S. / J. Electrochem. Soc. 2020. Vol. 167. P. 6.
6. Shishkina L. / Electroplat. Surf. Treat. 2011. Vol. 2. P. 20–26.
7. Kondati-Natarajan S. / J. Chem. Phys. 2020. Vol. 152. P. 144701.
8. Li Z. / Materials. 2020. Vol. 13. P. 5049.
9. Shishkina L. / Coatings. 2012. Vol. 2. P. 1–7.
10. Шишкина Л. / Известия СПбГТУ. 2011. № 11. С. 124–127.
11. Гололобов Г. П. / Вестник РГРТУ. 2003. № 13. С. 66–69.
12. Карабанов С. М. / Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. Вып. 14. С. 56–63.
13. Мышкин Н. К., Кончиц В. В., Браунович М. Электрические контакты. – Долгопрудный: ИД «Интеллект», 2008.

PACS: 81.15.-z

## Study of multilayer Au–Ru coating with barrier anti-diffusion sublayers of Co-W and Ni-Mo alloys

G. P. Gololobov

Ryazan state radio engineering university named after V. F. Utkin  
59/1 Gagarina st., Ryazan, 390005, Russia  
E-mail: gololobov.gennady@yandex.ru

Received 23.05.2024; revised 4.06.2024; accepted 10.06.2024

*A study of gold-ruthenium electroplating with technological anti-diffusion sublayers of Co-W and Ni-Mo alloys was carried out. The contact parts of serially produced MKA-14 reed switches served as prototypes. The influence of these technological sublayers on a number of basic characteristics of the coating, such as microhardness, porosity and roughness, was assessed. The change in the state of the surface of the contact part during the layer-by-layer formation of the coating was studied. Switching tests of batches of experimental magnetically controlled contacts MKA-14 with three types of gold-ruthenium contact coating were carried out in the modes of 50 mV, 5  $\mu$ A, 50 Hz and 12 V, 0.25 A, 50 Hz. The dynamics of changes in their contact resistance during switching is analyzed.*

*Keywords:* reed switch, gold-ruthenium coating, anti-diffusion layers, Co-W and Ni-Mo alloys, porosity, surface roughness, contact electrical resistance, switching tests.

## REFERENCES

1. Trofimov V. I., Growth and morphology of thin films, Moscow, Energoatomizdat, 1993.
2. Abbot W. H., Proceedings of 49th IEEE Holm Conference on Electrical Contacts. Washington, USA, 2003.
3. Karabanov S. M., Zh. Prikladnoi Khimii **81** (6), 961 (2008) [in Russian].
4. Bernasconi R., J. Electrochem. Soc. **165**, 13 (2018).
5. William D. S., J. Electrochem. Soc. **167**, 6 (2020).
6. Shishkina L., Electroplat. Surf. Treat. **2**, 20–26 (2011).
7. Kondati-Natarajan S., J. Chem. Phys. **152**, 144701 (2020).
8. Li Z., Materials **13**, 5049 (2020).
9. Shishkina L., Coatings **2**, 1–7 (2012).
10. Shishkina L., Izv. SPbGTU **11**, 124–127 (2011) [in Russian].
11. Gololobov G. P., Vest. of RSREU **13**, 66–69 (2003) [in Russian].
12. Karabanov S. M., Technic. Phys. Lett. **41**, 691–693 (2015).
13. Myshkin N. K., Konchits V. V., Brownovich M., Electrical contacts, Dolgoprudny, Intellect, 2008.