

Электрические прямоугольные соединители.

Электролитическое получение серебряных и золотых покрытий повышенной твердости и износостойчивости

В данной статье рассматриваются способы повышения твердости и износостойчивости серебряных и золотых покрытий контактов электрических соединителей. Приводятся рекомендации по обеспечению необходимых электрических параметров в процессе гальванопокрытия контактирующих поверхностей драгметаллами.

Леонид Сафонов
Александр Сафонов

edet@online.debryansk.ru

Введение

Электролитические покрытия контактных поверхностей электрических контактов благородными металлами и их сплавами широко применяются при производстве электрических соединителей. Это обусловлено тем, что данный вид покрытия позволяет обеспечить необходимые электрические параметры и стойкость к воздействию внешних климатических факторов. Однако, особенно в последнее время, одним из главных требований, предъявляемых к электрическим соединителям, является увеличение срока эксплуатации в условиях максимальной нагрузки: для соединителей с покрытием контактов серебром не менее 15 000 часов, для соединителей с покрытием контактов золотом — не менее 20 000 часов. Кроме того, количество сочленений-расчленений должно быть не менее 500, а для ряда соединителей — не менее 1000.

В связи с постоянным ростом требований по надежности, сроку эксплуатации и другим важным параметрам возникает необходимость решения вопросов по повышению твердости и износостойчивости гальванических покрытий контактных пар, снижению коэффициента трения контактных пар, так как все перечисленные характеристики зависят от качества покрытия контактов.

Серебрение

Свойства и применение серебряных покрытий

Серебро широко применяется для покрытия контактов электрических соединителей, хорошо паяется. Твердость электроосажденного серебра составляет 590–1370 МПа, оно обладает высокой электро- и теплопроводностью, хорошими антифрикционными свойствами в атмосфере, вакууме, инертных и некоторых агрессивных средах. Серебряное покрытие отличается высокой химической устойчивостью, по коррозионной стойкости практически

относится к благородным металлам, то есть к тем, что не окисляются на воздухе. При нормальном давлении в условиях повышенной температуры кислород на серебро не действует, и только при давлении 1,5 МПа и температуре 300 °С происходит окисление этого металла. В присутствии кислорода и влаги серебро взаимодействует с сероводородом, находящимся в воздухе, образуя коричневые и черно-серые пленки сульфида серебра (сухой сероводород на серебро не действует). Сульфидные пленки могут возникать на серебряных деталях, если они находятся в замкнутом объеме вместе с материалами органического происхождения, содержащими сернистые соединения (компаунды, резины, пластмассы и др.). Потускнение серебра под действием сероводорода — серьезный недостаток, который необходимо учитывать при эксплуатации электрических соединителей с покрытием контактов серебром.

Другими недостатками серебра как материала, используемого для покрытия электрических контактов, является его низкая твердость и износостойчивость, свариваемость при коммутации уже небольших и особенно больших токов, что приводит к переносу металла с одного участка поверхности на другой, образованию напылов и тем самым — к разрушению контакта.

Для улучшения механических (твердость, износостойчивость, коэффициент трения и т. д.) и коррозионных свойств серебра используют легирование его другими металлами, такими как сурьма (Sb), палладий (Pd), кадмий (Cd) и другими, нанесение пассивирующих пленок химическими и электрохимическими методами или тонких слоев покрытий более благородными металлами.

Для повышения поверхностной электрической проводимости электрических контактов в зависимости от условий эксплуатации используют серебряные покрытия толщиной от 2 до 21 мкм.

Наряду с электрической проводимостью металлов при работе контактов большое значение имеет пере-

ходное сопротивление, которое складывается из двух величин: сопротивления, обусловленного наличием на контактных поверхностях пленок (оксидных, сульфидных и др.), и сопротивления между контактами, обусловленного микрошероховатостями. Величины этих сопротивлений зависят от контактного давления и токовой нагрузки, то есть уменьшаются с ростом этих параметров. Серебряные покрытия обладают самым низким переходным сопротивлением, но не обеспечивают его стабильности при малых токах и малых контактных давлениях вследствие склонности серебра к потускнению.

В связи с этим не рекомендуется применять серебряные покрытия при малых токовых нагрузках (от 5 мА до 100 мА) и малых контактных давлениях (10–100 кПа).

Для того чтобы электрические соединители соответствовали современным требованиям по надежности, максимальным срокам эксплуатации и минимальным суммарным усилиям, необходимо износостойкое, твердое серебряное покрытие с низким коэффициентом трения.

Повышение твердости и износостойкости серебряных покрытий

Расширение применения серебряных покрытий для электрических контактов в значительной мере связано с улучшением их механических свойств, и в первую очередь это повышение уровня твердости, износостойкости и снижение коэффициента трения.

Работы в данном направлении проводятся уже в течение ряда лет и направлены в основном на получение электролитическим путем сплавов, твердость и износостойкость которых превосходит аналогичные свойства чистого серебра. Достичь этого удастся путем применения электролитических сплавов серебра с кадмием, медью, сурьмой, палладием и др. Однако заметное улучшение механических свойств покрытия имеет место обычно при сравнительно большом содержании в сплаве легирующих компонентов, что сопровождается повышением удельного и переходного сопротивления и, в свою очередь, крайне нежелательно для электрических контактов. Поэтому для покрытия электрических контактов необходимо использовать лишь те сплавы, которые не оказывают существенного влияния на ухудшение их электрических свойств.

В большинстве случаев серебрение производится в электролитах на основе комплексных соединений серебра, так как из растворов простых солей не удается получить компактные осадки. Это объясняется незначительной катодной поляризацией и пассивированием серебра при выделении из растворов простых солей.

Наибольшей устойчивостью обладают комплексные соединения серебра с цианид-ионом, в растворах которых концентрация ионов серебра ничтожно мала.

В результате стационарный потенциал серебра имеет отрицательное значение, и выделение серебра сопровождается значительной поляризацией. При электроосаждении серебра

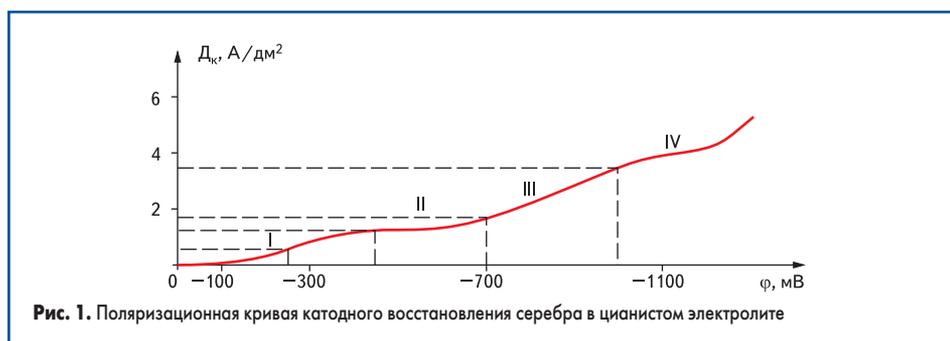


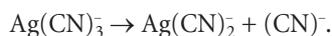
Рис. 1. Поляризационная кривая катодного восстановления серебра в цианистом электролите

происходит специфическая адсорбция ионов $(CN)_2^-$ с выделением металла по схеме:



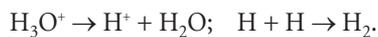
При этом на поляризационной кривой (рис. 1) до предельного тока различают три участка, которым соответствует разный внешний вид катодных осадков.

Первый участок кривой расположен в области потенциалов (ϕ): 0,25...–0,45 В, при которых емкость двойного электрического слоя имеет низкие значения и получаются гладкие осадки. При потенциалах –0,45...–0,7 В (участок II) заметен перегиб, осадки становятся более крупнозернистыми. При отрицательных потенциалах от –0,7 до –1,1 В (участок III) осадки становятся шероховатыми. Участки I и II отвечают элементарному акту разряда, в котором участвуют анионы $Ag(CN)_2^-$. При потенциалах более –0,7 В анионы $Ag(CN)_2^-$ образуются в результате химической реакции:



Перегиб на кривой при потенциале –0,45 В обусловлен малой величиной переноса и изменением условий разряда ионов при сдвиге потенциалов в сторону более отрицательных значений, при которых возможны десорбция ионов $(CN)^-$ с поверхности электрода и ускорение разряда на этих местах ионов $Ag(CN)_2^-$.

На участках III и IV вместе с серебром в большой степени выделяется водород по схеме:



Из всего этого следует вывод, что самыми благоприятными условиями для качественного осаждения серебра являются условия, соот-

ветствующие участку I. В крайнем случае, для осаждения серебра можно использовать режимы участка II. Использование режимов участков III и IV для осаждения серебра на контактные поверхности недопустимо.

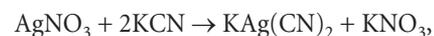
Помимо цианидных электролитов используются нецианидные электролиты, такие как гексациано-(II) ферратные, роданидные, иодидные, пиррофосфатно-аммиачные и др. Однако наибольшее распространение получили цианидные электролиты, которые позволяют получать более качественные покрытия при всех равных условиях, особенно это касается деталей сложной формы.

Основные компоненты цианистого электролита серебрения:

- дицианоаргентат калия $KAg(CN)_2$;
- свободный KCN калия цианид;
- K_2CO_3 калия карбонат.

При наличии дицианоаргентата электролит готовят, растворяя навеску препарата в водном растворе расчетного количества цианида калия. Отдельно растворяют карбонат калия и добавляют к смеси дицианоаргентата и цианида.

При отсутствии соли дицианоаргентата калия электролит готовят из нитрата серебра путем добавления к его раствору при помешивании раствора цианида калия, взятого в количестве, необходимом для образования дицианоаргентата по реакции



и при обеспечении свободного цианида калия в соответствии с рецептурой электролита.

Известны различные составы цианидных электролитов серебрения, состав основных приведен в таблице 1.

Выход по току в цианидных электролитах серебрения близок к 100%.

Таблица 1. Составы и режимы работы цианидных электролитов серебрения

Состав электролита и режимы осаждения	Электролит		
	№ 1	№ 2	№ 3
Состав, г/л:			
Калия дицианоаргентат (в пересчете на металлическое серебро)	20–30	45–60	35–40
Калия цианид (свободный)	20–40	90–100	140–160
Калия карбонат	20–30	50–60	–
Каптакс	–	0,25–0,50	–
Селен металлический	–	–	0,03–0,05
Диспергатор НФ-Б (в пересчете на сухое вещество)	–	–	0,080–0,125
Этамон ДС	–	–	~0,4
Режим осаждения:			
Температура, °С	18–25	18–25	18–25
Катодная плотность тока, А/дм²	0,3÷1,5	2÷3	1–1,5
Скорость осаждения, мкм/мин	0,15÷0,75	1÷2	0,5–0,75

Таблица 2. Физико-механические свойства покрытий серебром и его сплавами

Электроосажденный металл или сплав	Микротвердость, МПа	Износостойчивость при истирании по никелю	Удельное электрическое сопротивление $\times 10^6$, Ом·м
Ag	690–880	1*	1,55
Ag – Cd (30–55% Cd)	1760–1960	6–8	8,18–10,00
Ag – Cb (2–2,5% Cb)	980–1000	15–20	3,28
Ag – Pd (3–5% Pd)	1270–1670	5–6	3,78
Ag – Cu (5–8% Cu)	1190–1320	5	2,8
Ag – Ni (3–5% Ni)	1470–1640	15–20	20–40
Ag – Co (6–9% Co)	1080–1190	10–15	2,5
Ag – Pt (4–4,5% Pt)	1190–1370	4–5	14–22
Ag – In (4–5% In)	2225–2270	–	4,0
Ag – Bi (2,5% Bi)	1860	3–4	6,7
Ag – Sn (3–5% Sn)	1860–1960	7–9	11–18

* Износостойкость серебра условно принята равной единице

Из электролита № 1 получают светлые матовые полублестящие покрытия. Для получения блестящих серебряных покрытий рекомендуются электролиты с добавками № 2 и № 3. Электролиты № 1 и № 3 соответствуют ГОСТ 9.305.

Для предотвращения контактного вытеснения серебра в момент загрузки деталей и тем самым улучшения сцепления серебряного покрытия с основным металлом (на это необходимо обратить особое внимание) производят предварительное серебрение в электролите с малым содержанием серебра и большим содержанием цианида.

Состав электролита, рекомендуемый для предварительного серебрения, г/л:

- серебро металлическое — 1–3;
- калия карбонат — 2–30;
- калия цианид — 70–90.

Режим осаждения:

- температура, °C — 18–25;
- катодная плотность тока, А/дм² — 2;
- продолжительность обработки, мин — 1–3.

Для повышения твердости, износостойкости и стойкости к потускнению серебряных покрытий используется электроосаждение сплавов на основе серебра. В таблице 2 приведены механические и электрические свойства покрытий серебром и его сплавами.

Легирование почти всеми металлами приводит не только к повышению твердости, износостойкости покрытия, но и в большей или меньшей мере к повышению удельного электрического сопротивления.

Исследования и практический опыт показали, что для покрытия электрических контактов целесообразно использовать сплавы с сурьмой, палладием и медью.

Легирование серебра другими металлами в большинстве случаев не приводит к повышению защитных свойств его в атмосфере сероводорода. В случае легирования серебра кадмием достигается стойкость к потускнению при содержании кадмия не менее 75%, но при этом резко ухудшаются механические и электрические свойства. И только при легировании серебра благородными металлами (65±75% Au; 40±50% Pd; 40±50% Pt) удается получить сплавы, обладающие высокой твердостью и износостойчивостью, сравнительно небольшим постоянным переходным сопротивлением, устойчивые к потускнению.

Для электроосаждения сплавов серебра используют, как правило, цианидные электролиты, реже смешанные и на основе других комплексных соединений серебра и легирующих металлов.

Для подтверждения теоретических расчетов и существовавших опытных данных по применению серебряных покрытий с легирующими элементами были проведены дополнительные опыты.

За основу был принят цианидный электролит серебрения, содержащий 30–40 г/л серебра, 30–47 г/л цианистого калия (свободного) и 30–35 г/л углекислого калия. В отдельные порции электролита вводили необходимые количества солей легирующих металлов. В пересчете на металл: 1 г/л углекислого никеля, 1,6 г/л углекислого кобальта, 1–2 г/л углекислого палладия, 0,5–5 г/л сурьмяновиннокислого калия. Легирующие металлы были выбраны из условий физико-механических свойств покрытий сплавами серебра (табл. 2).

Во всех случаях электролиз вели при комнатной температуре при плотности тока до 2 А/дм², с реверсированием тока и перемешиванием электролита.

Во всех случаях микротвердость покрытий с добавками легирующих металлов была выше микротвердости обычного серебряного покрытия, причем повышение тока способствовало достижению больших значений этого параметра.

Улучшение механических свойств покрытий в рассматриваемых случаях не всегда можно объяснить образованием сплава, так как анализ покрытий, полученных из электролитов, содержащих добавки легирующих металлов, не всегда выявлял их наличие. Так, кобальт не был обнаружен вовсе. Содержание никеля было незначительным, а палладия 0,3–0,7%, сурьмы 0,1–2%. По-видимому, увеличение микротвердости вызывается изменением структуры покрытия, в частности уменьшением величины его зерна.

Для выяснения стабильности механических свойств покрытий было проведено старение путем выдерживания их в течение 3–5 часов при температуре 200 °C. В результате было установлено, что микротвердость покрытий уменьшается, а нагревание сильно интенсифицирует процесс старения, что и подтверждает зависимость, представленная на рис. 2.

Твердость покрытия из чистого серебра, осажденного в производственной ванне, через некоторое время уменьшается до твердости, свойственной металлургическому серебру.

Сравнительно большей стабильностью характеризуются покрытия, содержащие добавку сурьмы и палладия, причем покрытия, со-

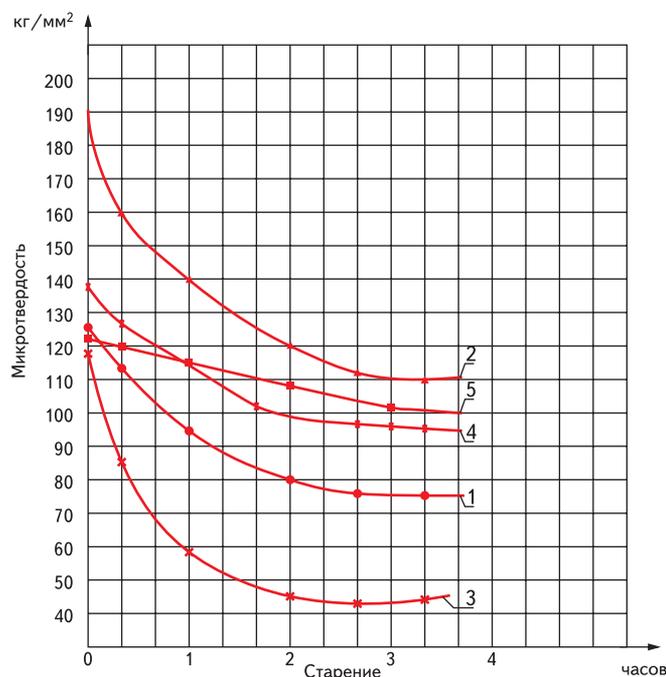


Рис. 2. Влияние нагрева до 200 °C на микротвердость серебряных покрытий,

полученных в электролитах с добавками различных металлов:

1 — без добавок; 2 — добавка сурьмы; 3 — добавка никеля; 4 — добавка кобальта; 5 — добавка палладия

держат сурьму, имеют преимущества даже после 2500 часов пребывания в нормальных климатических условиях.

Испытания механической износостойчивости покрытия показали, что истирание до появления основного металла было обнаружено на серебряных покрытиях через 20 часов, на покрытиях из ванн, содержащих никель, — через 78 часов, с содержанием кобальта — через 85 часов, палладия — через 90 часов, сурьмы — через 100 часов. Это означает, что серебряные покрытия, содержащие легирующую добавку — сурьму, наиболее стойки по механическим свойствам.

Переходное сопротивление покрытий, полученных из электролитов с добавками палладия и сурьмы, имеет несколько большее значение, чем переходное сопротивление покрытия из чистого серебра.

На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что для повышения механических свойств покрытий, в том числе и износостойчивости, наиболее рациональным с технической и экономической точек зрения является использование серебряных покрытий, содержащих легирующую добавку сурьмы.

Условия осаждения сплава «серебро–сурьма»

Для получения сплава «серебро–сурьма» были опробованы электролиты с различной концентрацией компонентов: серебра 23–40 г/л, цианистого калия (свободного) 35–55 г/л, сегнетовой соли 40–60 г/л. Электролиз проводили при плотностях тока от 0,5 до 2 А/дм². Аноды во всех случаях были серебряные.

Было установлено, что повышенное содержание сурьмы в электролите приводит к увеличению ее в покрытии, аналогичное влияние оказывает и плотность тока. Однако значительное содержание сурьмы в покрытии приводит к увеличению переходного сопротивления и хрупкости покрытия.

По указанным причинам была выбрана концентрация сурьмы в электролите в пределах 0,5–0,7 г/л.

Для определения стабильности работы ванн состав электролита и получаемых осадков, а также микротвердость последних периодически контролировались. Было установлено, что за 1 А/ч расходуется примерно 0,015–0,020 г/л сурьмы и 0,25–0,30 г/л сегнетовой соли. Состав осадков изменялся при этом незначительно, и их микротвердость оставалась повышенной. Периодическое корректирование электролита путем добавления этих компонентов обеспечило стабильную работу ванн. Введение перемешивания электролита оказало благоприятное влияние на равномерность покрытия и улучшило его внешний вид.

Для покрытия деталей целесообразно использовать колокольные или барабанные ванны, полностью или частично погруженные в электролит и позволяющие применять большие плотности тока. Установлено, что увеличение концентрации серебра в электролите позволяет повысить плотность тока, уменьшая при этом продолжительность электролиза. Поверхность покрытий при перемеши-

вании деталей в колокольных и барабанных ваннах получается блестящей.

Проведенные работы позволили выбрать состав электролита для осаждения сплава «серебро–сурьма» в стационарных, колокольных и барабанных ваннах, г/л:

- серебро (в пересчете на количество металла) — 38–42;
- калий сурьмяновиннокислый (в пересчете на количество сурьмы) — 0,7–5,0;
- калий цианистый (свободный) — 40–50;
- сегнетова соль — 50–60;
- едкое кали — 5–6;
- углекислый калий — 20–30.

Режим серебрения:

- в стационарной ванне без перемешивания электролита: катодная плотность тока 1–1,75 А/дм²;
- в стационарной ванне с перемешиванием электролита: катодная плотность тока 2–3,5 А/дм²;
- в колокольной и барабанной ваннах: катодная плотность тока 1–1,75 А/дм².

Анодная плотность тока во всех случаях — 1–1,5 А/дм².

Повышенная в данных случаях плотность тока по сравнению с обычным традиционным серебрением позволяет увеличить скорость покрытия в 3–4 раза, при обеспечении улучшения механических свойств.

Указанный состав электролита и режимы осаждения сплава «серебро–сурьма» позволяют получать гладкие, полублестящие или блестящие покрытия, содержащие 0,5–0,7% сурьмы, с микротвердостью покрытия 140–190 кг/мм².

Большой интерес представляют внутренние напряжения, возникающие в покрытии в процессе электрокристаллизации. Было установлено, что при содержании сурьмы в покрытии 0,5% происходит изменение внутренних напряжений от растягивающих к сжимающим.

При наличии внутренних напряжений сжатия возрастает прочность сцепления покрытия с основным металлом, что весьма важно, особенно для контактов, работающих в условиях трения.

Диаграмма состояния сплава «серебро–сурьма» отмечает наличие твердого раствора в области до 6% сурьмы. Большая стабильность механических свойств сплава «серебро–сурьма» связана с образованием сплавов, имеющих структуру твердого раствора. Даже при длительном старении, несмотря на возможный рост зерна и снятие напряжений, микротвердость такого сплава не уменьшается до микротвердости чистого серебра.

Золочение

Свойства и применение золотых покрытий

Покрытия золотом занимают особое место среди покрытий благородными металлами. Они обладают высокой химической стойкостью в различных агрессивных средах, не тускнеют в атмосфере сероводорода.

Кроме того, золотые покрытия наряду с высокой химической стойкостью обладают вы-

сокой электро- и теплопроводностью, низким и стабильным во времени переходным сопротивлением и поэтому широко применяются в электронной промышленности для покрытия электрических контактов, работающих при малых токах (от 5 мкА до 100 мА) и малых контактных давлениях ≈10–100 кПа.

К недостаткам золотых покрытий относят их низкая твердость и малая износостойчивость.

Твердость металлургического золота — 568 МПа, а электроосажденного из цианидного электролита — 833–980 МПа. Повышение твердости и износостойкости золотых покрытий может быть достигнуто путем электроосаждения сплава на основе золота. В качестве таких сплавов используются сплавы золота с серебром и медью, золота с никелем, золота с кобальтом и некоторые другие.

Наиболее широкое применение нашел сплав золота с никелем, с содержанием в сплаве никеля от 0,1 до 0,9%. Такая присадка никеля позволяет повысить твердость золотых покрытий в 2–2,5 раза по сравнению с покрытием чистым золотом, а износостойчивость в 3–5 раз, однако при этом повышается и переходное сопротивление при малых контактных давлениях.

Покрытие золотом и его сплавами, как правило, наносится на медь и ее сплавы, реже на серебро и коррозионностойкую сталь.

Для предотвращения диффузии меди и цинка из медных сплавов в золотое покрытие используется подслои никеля толщиной 3–9 мкм. Использование серебряного покрытия в качестве подслоя для золотого покрытия нецелесообразно, так как золотое покрытие при толщине до 9 мкм является пористым и возможна коррозия серебряного подслоя, вызывающая повышение переходного сопротивления электрических контактов.

Катодные и анодные процессы при золочении

Электроосаждение золота и его сплавов проводят в цианидных и нецианидных электролитах. Цианидные электролиты золочения делятся на три группы: щелочные, нейтральные и кислые.

Золото в цианидных электролитах может находиться в форме двух комплексных анионов: одновалентное в виде Au(CN)₂ и трехвалентное в виде Au(CN)₄. При анодном растворении металлического золота в цианиде калия образуется только одно комплексное соединение золота — дицианоаурат калия KAu(CN)₂. Дицианоаурат калия — основной компонент для приготовления цианидных электролитов золочения. Цианидный щелочной электролит (pH = 11–11,5), помимо KAu(CN)₂, содержит свободный цианид калия и электропроводную добавку (карбонаты, фосфаты).

Кривая катодной поляризации (рис. 3) при восстановлении золота в цианидном электролите имеет пять участков (I–V).

На первых двух участках кривой при потенциалах от –0,4 до –0,6 В в элементарном разряде участвуют соединения типа AuCN и Au₂(CN)₂,

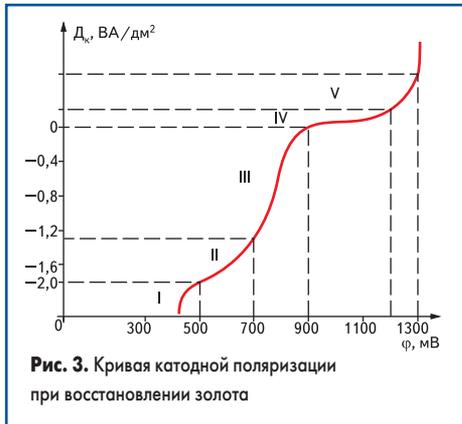
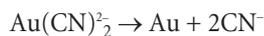
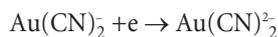


Рис. 3. Кривая катодной поляризации при восстановлении золота

На третьем и четвертом участках при потенциалах от $-0,7$ до $-0,9$ В происходит разряд анионов $\text{Au}(\text{CN})_2^-$; на пятом участке протекает процесс выделения водорода и разряд $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ на предельном токе.

При осаждении золота происходит адсорбция аниона $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, ориентирующегося, как диполь, положительным концом к катоду, что и облегчает его разряд по схеме:



Механизм катодного восстановления золота в кислых электролитах, содержащих, помимо дицианоаурата калия, цитраты и (или) фосфаты, мало чем отличается от механизма его восстановления в щелочном цианидном электролите.

Анодное растворение золота в щелочном цианидном электролите при концентрации цианистого калия $10-30$ г/л и анодной плотности тока $0,2-0,3$ А/дм² происходит со 100%-ным выходом по току. При уменьшении концентрации цианида калия и увеличении плотности тока ниже и выше соответственно указанных пределов золотой анод пассивируется, и анодный выход по току падает.

В кислых цианидно-цитратных электролитах золотые аноды очень быстро переходят в пассивное состояние и ведут себя практически как нерастворимые. В данном случае, как показала практика, целесообразнее использовать аноды из платины или платинированного титана.

Составы электролитов золочения и режимы электролиза

Существуют различные составы цианидных электролитов золочения, но все они не в полной мере удовлетворяют возросшим требованиям обеспечения плотного, твердого, износостойчивого покрытия с низким коэффициентом трения и малым, стабильным в течение срока эксплуатации переходным сопротивлением. Все перечисленные характеристики обязательны для нормальной работы контактной пары, особенно в условиях работы с низким уровнем сигнала.

Решением этой проблемы занимались и в настоящее время занимаются многие предприятия, выпускающие электрические соединители и другую коммутирующую ап-

паратуру. Дополнительную актуальность этому вопросу придает необходимость экономии золота.

В решении этой комплексной задачи нам удалось достичь определенных результатов.

Подобран и испытан сплав «золото–никель», который показал хорошие результаты. Осаждение этого сплава производилось из цианидно-цитратного электролита.

Состав электролита, г/л:

- калия-дициано-(I)-аурат (в пересчете на металлическое золото) — $8-10$;
- кислота лимонная — $30-40$;
- калия цитрат — $30-40$;
- никеля сульфат — $1-3$;
- рН — $4,5-5,0$.

Режим осаждения:

- температура, °С — $32-45$;
- плотность тока, А/дм² — $0,5-0,7$;
- скорость осаждения, мкм/мин — $0,06-0,13$.

Получается мелкозернистые полублестящие и блестящие покрытия.

Микротвердость золотых покрытий, полученных из традиционных классических составов электролитов, составляет примерно $730-980$ МПа, из электролита с использованием сплава «золото–никель» — $1190-1960$ МПа, что соответственно в 2 раза выше.

При покрытии контактов сплавом «золото–никель» в качестве «подложки» применяется никель. Использование одного и того же материала — в качестве подложки и в составе сплава покрытия — позволяет обеспечить прочное сцепление покрытия с основой.

Физико-механические свойства сплавов золота

Для проведения сравнительного анализа покрытий на износостойчивость, изменение переходного сопротивления, коррозионной стойкости и склонности к старению использовались данные по покрытиям сплавами «золото–медь», «золото–сурьма», «золото–серебро», «золото–никель» и производилось их сравнение с традиционным покрытием чистым золотом.

Испытанию на износостойчивость подвергались покрытия толщиной 5 мкм. Контактное давление при точечном сопротивлении образцов составляло 75 г. Истирание до основного металла было обнаружено в случае золотого покрытия через 10 часов, сплавами «золото–сурьма» и «золото–серебро» через 150 часов, сплавом «золото–медь» — через $180-200$ часов, сплавом «золото–никель» через $350-380$ часов.

Переходное сопротивление всех вышеперечисленных покрытий уменьшается с повышением контактного давления, приближаясь к переходному сопротивлению золота. Наименьшее переходное сопротивление имеет сплав «золото–серебро» с содержанием серебра $5-8\%$.

Коррозионные испытания показали, что после пребывания при температуре 125 °С в течение 2 часов на воздухе у покрытия сплавом «золото–медь» наблюдалось заметное повышение переходного сопротивления, в то время как у остальных сплавов, в том числе и по-

крытия золотом, изменения были незначительными. Меньшая стойкость покрытия сплавом «золото–медь» связана с присутствием в нем, наряду с фазой твердого раствора, свободной мелкодисперсной меди.

Исследование процесса старения покрытий показало, что при выдержке в течение года при нормальных климатических условиях микротвердость сплавов, так же как и чистого золота, несколько снижается.

В то же время было установлено, что микротвердость сплавов на $50-60\%$ превышала микротвердость покрытия золотом.

Выводы

1. Повышение микротвердости и износостойчивости гальванических серебряных покрытий может быть достигнуто осаждением их из цианидных электролитов, содержащих добавки никеля, палладия, кобальта или сурьмы. Повышенные значения микротвердости сохраняются при длительном хранении образцов только для покрытий сплавами «серебро–палладий» и «серебро–сурьма».
 2. Повышение микротвердости и износостойчивости гальванических золотых покрытий может быть достигнуто осаждением их из цианидных электролитов, содержащих добавки сурьмы, меди, серебра или никеля. Повышенные значения микротвердости образцов при длительном хранении сохраняются у покрытий сплавом «золото–никель», «золото–медь», «золото–серебро». Сплав «золото–медь» по сравнению с другими отличается несколько пониженной стойкостью против коррозии.
 3. Переходное сопротивление электролитических сплавов выше, чем чистых металлов, и возрастает с увеличением содержания в них легирующих компонентов. Это увеличение сопротивления особенно заметно при малых контактных давлениях. С повышением контактного давления разница сопротивлений уменьшается.
 4. С течением времени происходит старение гальванических покрытий, сопровождающееся уменьшением микротвердости. Старение свойственно как чистым электролитическим металлам, так и их сплавам, и связано с уменьшением напряжения в осадках. Повышение температуры окружающей среды интенсифицирует процесс старения, что связано с имеющими место в этом случае явлениями рекристаллизации и росту кристаллического зерна покрытия. Только для электролитических сплавов характерно сохранение повышенных в течение длительного времени значений микротвердости.
 5. Для гальванического покрытия контактов целесообразно применять сплав «серебро–сурьма», содержащий $0,5-0,7\%$ сурьмы, и сплав «золото–никель», содержащий $0,5-1,5\%$ никеля.
- По сравнению с обычными серебряными и золотыми покрытиями указанные сплавы отличаются в $1,5-1,8$ раза большей микротвердостью и в $8-9$ раз большей стойкостью против механического износа.

Литература

1. Ажогин Ф. Ф. Гальванотехника. Справочник. Металлургия, 1987.
2. Буркат Г. К. Серебрение, золочение, палладиование. М.: Машиностроение, 1984.
3. Вячеславов П. М. Электрическое осаждение сплавов. М.: Машиностроение, 1977.
4. Груев И. Д. Гальваническое золочение, серебрение и палладиование в производстве радиоэлектронной аппаратуры. М.: Радио и связь, 1981.
5. Игнатьев В. И. Гальванические покрытия в машиностроении. М.: Машиностроение, 1985.
6. Сотсков Б. С. Электрические контакты. М.: Энергия, 1967.