

A villamos érintkező felületek hibásodási mechanizmusa*

ETO 621.3.066.6.004.62

A gyengeáramú érintkezők megbízhatóságát a felületükön lejátszódó kémiai reakciók befolyásolják. E munka célja, hogy meghatározzuk a reakció-termékeket a felületen, és ezekből az adatokból következtessünk a hiba mechanizmusára. A vizsgálatokhoz — elsősorban a felületi összetétel meghatározására — analitikai elektronmikroszkópiát használtunk, ún.: elektronsugaras mikroanalízist (mikroszonda), pásztázó elektronmikroszkópiát, Auger-elektron-spektroszkópiát.

1. Bevezetés

A gyengeáramú érintkezők megbízhatóságát a legnagyobb mértékben a felületükön lejátszódó reakciók befolyásolják, mivel ezek a reakciók fogyasztják a legtöbb energiát. Megvizsgálva a gyengeáramú reakciók entalpiamérlegét, figyelembe véve, hogy a gyengeáramú érintkezők mechanikai és villamos terhelése igen kicsi, belátható, hogy ezekre nézve általában lehetetlen egyetlen érintkezés-adás hatásának vizsgálata. Ennek következtében csak nagy számú kapcsolás összegzett eredménye vizsgálható, hasonlóan a jellemző villamos paraméterek változásához, amelyek így valószínűségi változónak tekinthetők.

Az utóbbi években számos közlemény jelent meg a villamos érintkezők felületének elektron-optikai módszerekkel történő vizsgálatáról pl. Haque [1], Potinecke [2], Keil [3] tollából. A felületi réteg elemi összetételének és morfológiájának meghatározására ezekben a publikációkban is a mikroszonda, a pásztázó elektronmikroszkóp és az Auger-elektron spektroszkóp szerepelt mint legfontosabb vizsgálóberendezés.

A vizsgálati eredményeken alapuló hibaanalízis tájékoztatást ad a reakció mechanizmusáról, a következő legfontosabb feltételezett folyamatok jelentőségéről;

- diffúzió,
- adszorpció,
- elektrokémiai folyamatok,
- katalitikus polimerizáció,
- aktiváció.

Az érintkező ellenállás változását e vizsgálatokkal párhuzamosan mértük és statisztikusan értékeltük.

2. A gyengeáramú érintkezők felületén lejátszódó legfontosabb fizikai-kémiai folyamatok

Feltételeztük, hogy a gyengeáramú villamos érintkező és közvetlen környezete polikristályos szilárdgáz rendszerként fogható fel, amelyben a fázishatáron, üzemszünetben és az érintkező pár működése közben energia- és anyagátvitel játszódhat le. Az üzemszünetben spontán, kapcsoláskor pedig energia-

fogyasztó reakciók játszódnak le. Ezek a feltevések a Hóim [4] által meghatározott ún. mechanikai vagy névleges érintkező felületre vonatkoznak.

A gyengeáramú érintkezők üzemszünetében lehetséges spontán fizikai-kémiai folyamatok a következők:

- a fémionok diffúziója a szilárd bázis belsejéből a fázishatárra pl. a védőbevonaton vagy a már jelenlevő korróziós terméken keresztül,
- a gázmolekulák diffúziója a fázishatárhoz a távolabbi környezeti atmoszférából a közvetlen környezetben, esetleg a már meglévő korróziós rétegen keresztül (a fémionokhoz),
- a gázok fizikai vagy kémiai adszorpciója a felületen,
- az atmoszféra egyes komponensei és a polikristály között kémiai reakciók, amelyek entalpiája — ΔH ,
- a korróziós termék migrációja a felületen megkötött vízrétegben.

Ha az érintkező kapcsol, akkor a villamosan ténylegesen érintkező pontokon villamos áram folyik keresztül. Ezek a villamosan ténylegesen érintkező pontok a mechanikai érintkező felületen helyezkednek el, és természetesen összességükben és egyenként is sokkal kisebbek a mechanikai érintkező felületnél. A villamosan érintkező pontokon mindig áramszűkület (az áramvonalak sűrűsödése) következik be, ami általában az érintkezési pontok körüli jellemző hőhatással jár [4]. Ez a hőhatás a villamos érintkezési pontok körül fizikai-kémiai változásokat okozhat az érintkező felületen.

Azt a területet, amelyen ezek a hatások érvényesülnek, nevezhetjük fizikai-kémiai érintkező felületnek, mivel ez éppen az érintkezésadás okozta fizikai-kémiai változásokkal meghatározott.

A kapcsolás az alábbi fizikai-kémiai jelenségekhez vezet:

- a fémionok diffúziója meggyorsul,
- a csak fizikai erővel adszorbeált gázok deszorbeálódnak,
- a kemisorpció meggyorsul,
- olyan kémiai reakciók játszódnak le, amelyekre nézve a $+\Delta H$ entalpia jellemző (pl. nemesfémek oxidációja nagyobb hőmérsékleten, a kemisorbeált vegyületek polimerizációja, a jelenlevő korróziós vagy polimerizált réteg bomlása). Az irodalom a már jelenlevő rétegek bomlását aktivációnak nevezi [4].

* A cikkel tartalmilag megegyező előadás hangzott el az 1977 szeptemberében Los Angeles-ben tartott „Vizsgálati technikák a hibaanalízishez ATFA” szimpóziumon.

- anyagátvitel az érintkező-párok között, általában a villamos terhelés megszakításakor olvadék-híd, rövid vagy hosszú ív képződésével.

Az, hogy csak viszonylag sok, egymás utáni kapcsolás összegzett fizikai-kémiai hatása érzékelhető, a következőkkel indokolható:

- a gyengeáramú érintkező mechanikai érintkezési felülete meglehetősen kicsi ($\varnothing 0,1-0,01$ mm),
- a kapcsolások száma az érintkezők teljes élettartama során meglehetősen nagy (10^6-10^9 kapcsolás),
- a villamos érintkezési pontok mozgása kapcsolásról-kapcsolásra véletlenszerű a hozzájuk képest nagy mechanikai érintkezési felületen belül,
- a fizikai-kémiai érintkezési helyeknek nevezett területek együtt mozognak a villamos érintkezési pontokkal.

Annak a valószínűsége tehát, hogy ugyanaz a reakció a mechanikai érintkező felület bármely részecskéjén ismétlődően is lejátszódhat igen nagy. Ennek következményeként ezeknek a reakcióknak az eredménye statisztikusan szóródik a mechanikai érintkezési felületen. A reakciótermék általában kevésbé stabil, mint maga az érintkező anyag és ezáltal kapcsoláskor a kapcsolt energia szóródik, ami úgy fogható fel, mint a rendszer entrópiájának növekedése nagy hőmérsékleten. A felületen levő reakciótermék a fizikai-kémiai változások összegződésének eredménye $\sum_{n=1}^{\infty} x$ (x kapcsolás esetén).

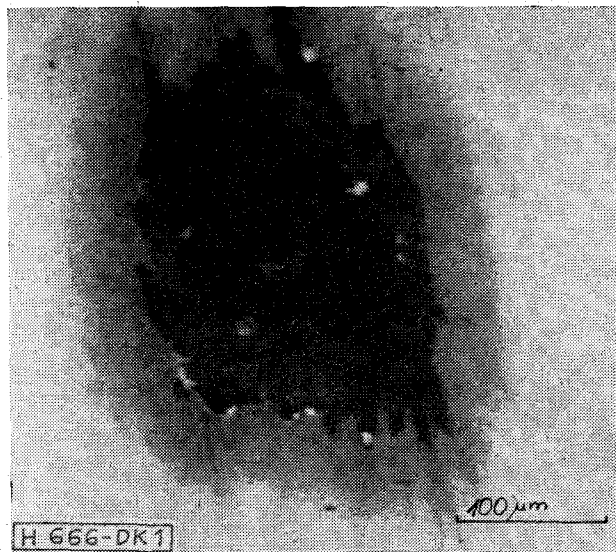
Ezért engedhető meg az a feltevés, hogy a felület összetételének és morfológiájának meghatározása nemcsak a korróziós folyamatok mechanizmusát világítja meg, hanem azon villamos paraméterek változását is amelyek ehhez kötődnek.

Mivel a mikroszondás technikában, más szóval az elektron- és ion-mikroszondás analízisben, az Auger-elektronspektroszkópiában az elektron-, ill. ionsugarak csak lokalizáltan támadják a felületet, ezeket a módszereket alkalmaztuk a felületi mikrostruktúrák jellemzésére. Ezek közül kiemelt szerepe volt az elektronsugaras mikroanalízisnek, mert lehetővé tette, hogy néhány μm^3 térfogatban $10^{-2}-10^{-4}$ százaléknyi mennyiségben jelenlevő elemet kimutassunk, ami 10^{-15} g anyagmennyiségnek felel meg. Továbbá az elektron-anyag kölcsönhatásból származó jelek vizsgálatával (visszaszórt, szekunder, emittált, adszorbeált stb. elektronok) ez a fajta analízis nemcsak lokális és egy felület-részecske kémiai összetételéről nyújtott képet, hanem feltárta a felület más sajátosságait is (a felvételek az MTA-GKL-ben készültek).

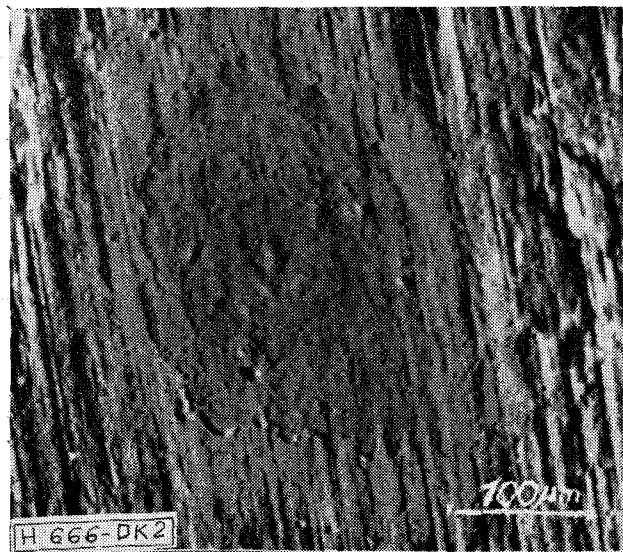
3. Kísérleti eredmények

3.1 Arany-bevonatú minták

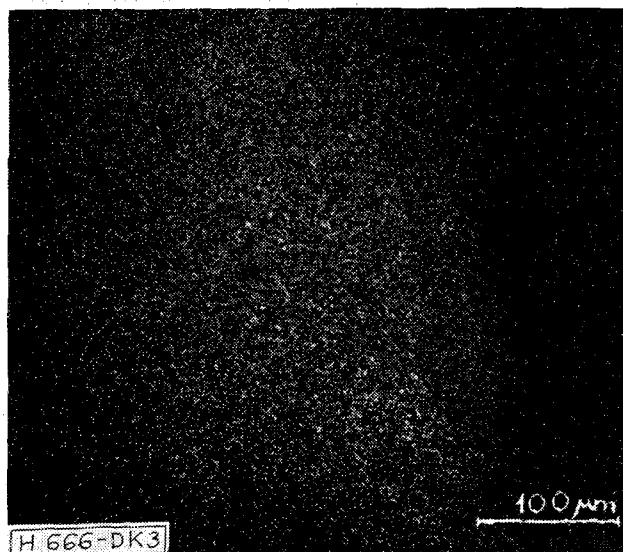
Az aranyozott mintákat $25 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-3}$ (ppm) kén-dioxid gázt vagy $15 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-3}$ kénhidrogén gázt tartalmazó nedvesített atmoszférának kitéve, azokon különböző átmérőjű sötét foltok keletkeztek.



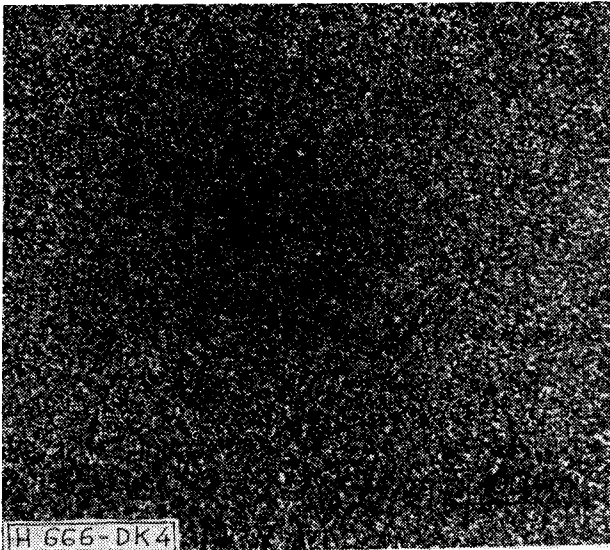
1. ábra. Aranyozott bronz minták 10 nap $15 \text{ cm}^3/\text{m}^3$ H_2S 96% rel. nedv. Kompozíció. Visszaszórt elektronkép, gyorsítófesz. 20 kV



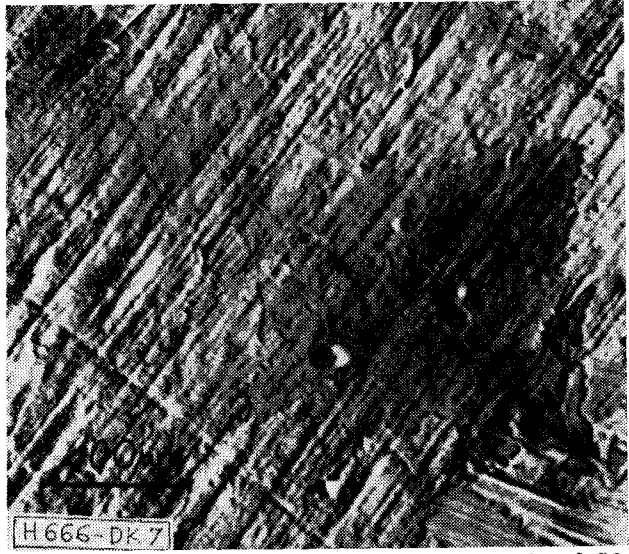
2. ábra. Aranyozott bronz minták 10 nap $15 \text{ cm}^3/\text{m}^3$ H_2S 96% rel. nedv. Topográfia. Visszaszórt elektronkép, gyorsítófesz. 20 kV



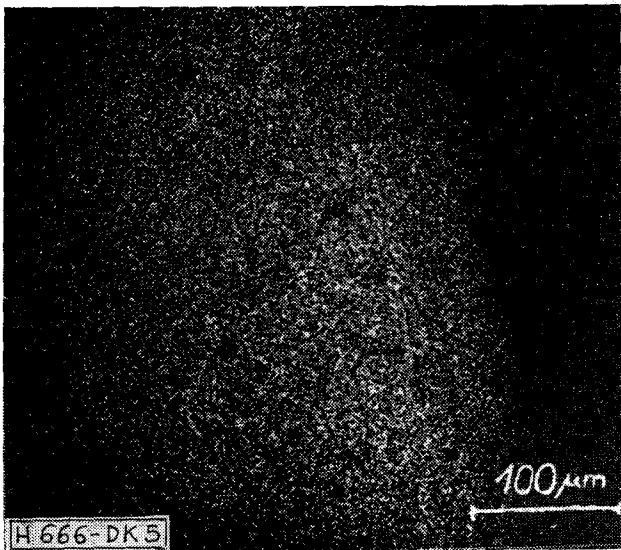
3. ábra. Aranyozott bronz minták 10 nap $15 \text{ cm}^3/\text{m}^3$ H_2S 96% rel. nedv. CuK α -kép (réz, gyorsítófesz. 20 kV



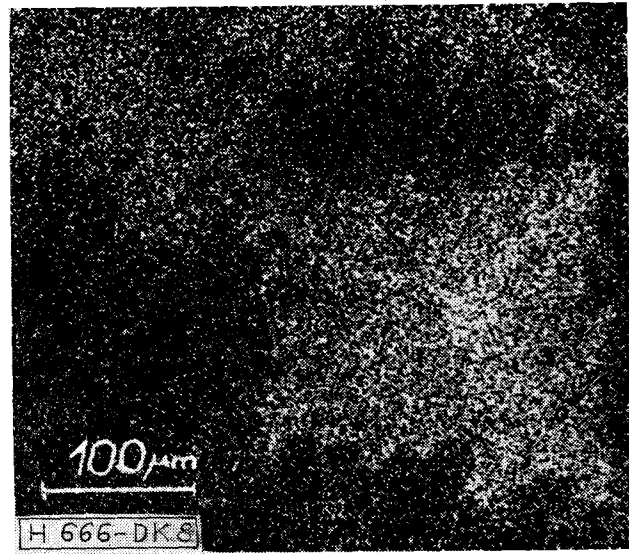
4. ábra. Aranyozott bronz minták 10 nap $15 \text{ cm}^3/\text{m}^3 \text{ H}_2\text{S}$ 96% rel. nedv. AuM α (arany), gyorsítófesz. 20 kV



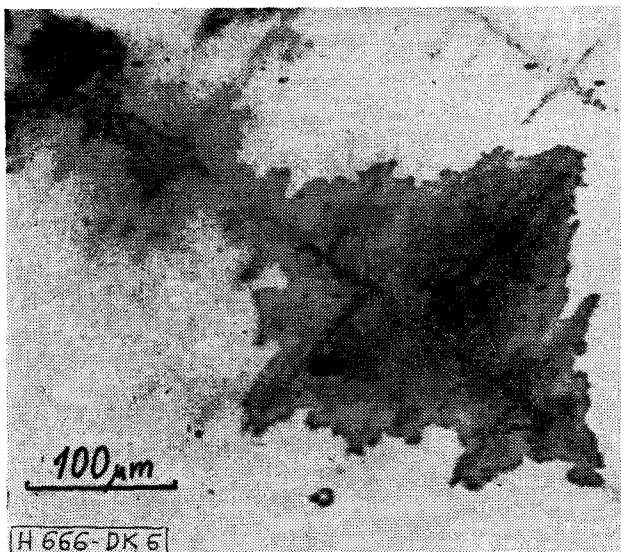
7. ábra. Aranyozott bronz lemezek 10 nap $25 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-3} \text{ SO}_2$ 96% rel. nedv. Topográfia. Visszaszórt elektronkép, gyorsítófesz. 20 kV



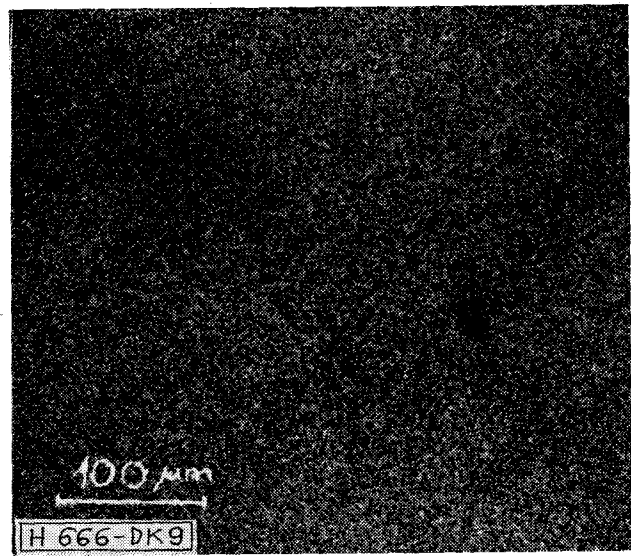
5. ábra. Aranyozott bronz minták 10 nap $15 \text{ cm}^3/\text{m}^3 \text{ H}_2\text{S}$ 96% rel. nedv. SK α (kén), gyorsítófesz. 20 kV



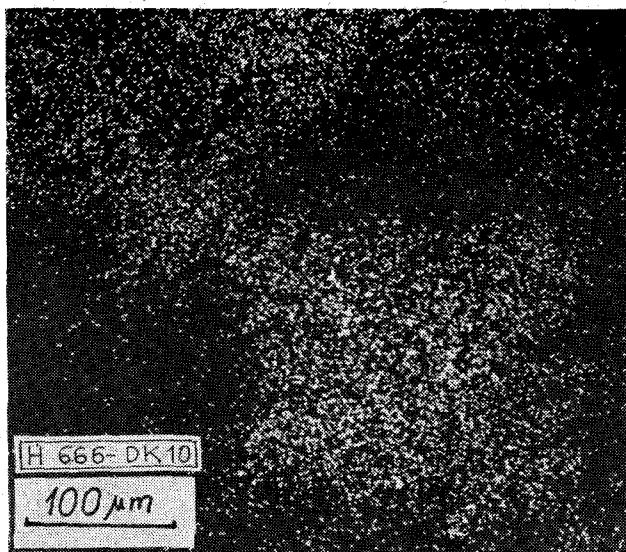
8. ábra. Aranyozott bronz lemezek 10 nap $25 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-3} \text{ SO}_2$ 96% rel. nedv. CuK α -kép (réz) gyorsítófesz. 20 kV



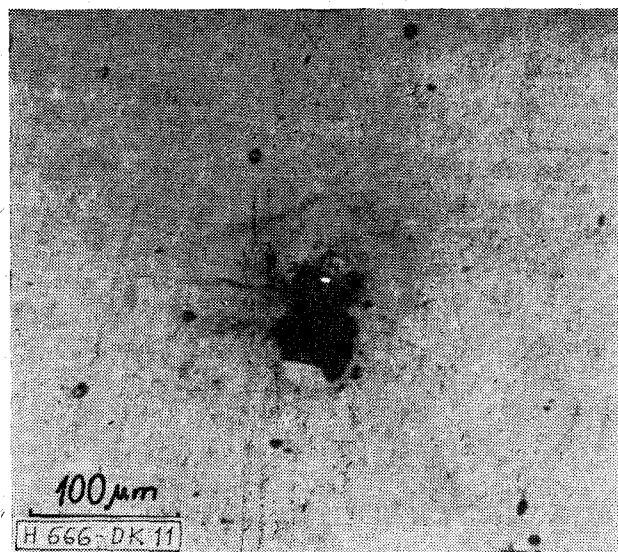
6. ábra. Aranyozott bronz lemezek 10 nap $25 \text{ cm}^3/\text{m}^3 \text{ SO}_2$ 96% rel. nedv. Kompozíció. Visszaszórt elektronkép, gyorsítófesz. 20 kV



9. ábra. Aranyozott bronz lemezek 10 nap $25 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-3} \text{ SO}_2$ 96% rel. nedv. AuM α -kép (arany) gyorsítófesz. 20 kV



10. ábra. Aranyozott bronz lemezek 10 nap 25 cm³·m⁻³ SO₂ 96% rel. nedv. SK α -kép (kén) gyorsítófesz. 20 kV



11. ábra. Aranyozott bronz lemezek 21 nap 25 cm³·m⁻³ SO₂ 75% rel. nedv. Kompozíció. Visszaszórt elektronkép, gyorsítófesz. 20 kV

Az elektron-mikroszondás analízis kimutatta ezekben a foltokban a kén és valamely fémkomponens együttes feldúsulását (pl. a réz a bronz alapfémből vagy az ezüst, az ezüst+arany bevonatrendszerből). Esetenként a klór dúsulása is jellemző volt ezekre a korróziós termékekre. Az 1–5. és 6–10. ábrák mutatják a kén és réz együttes dúsulását az aranyozott bronz felületén 10 napos igénybevétel után.

A korróziós termék migrációja a felületi réteg repedései mentén a nagy (96%) relatív légnedvességű igénybevételekre volt jellemző.

Csökkentve a relatív légnedvességet (75%-ra) még 21 napos igénybevétel után is a korróziós pont környezete, annak mérete lényegesen kisebb volt, mint a nagyobb (96%) relatív légnedvességű térben rövidebb idejű igénybevétel (10 nap) után vizsgált mintákon.

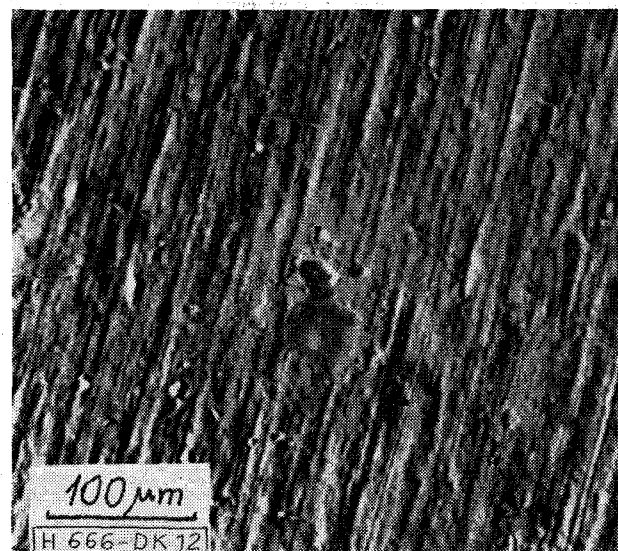
Az ezüst vagy nikkel köztes réteggel készült aranyozott mintákon (15 cm³·m⁻³ kénhidrogén, 21 nap, 75% relatív légnedvesség) a korróziós folyamatok hatásossága kisebb volt, de a kén és a klór dúsulása a korróziós pontokban ezeken a mintákon is kimutatható (l. 16–19. ábrák). A pásztázó elektronmikroszkóppal készült szekunder elektronkép (20. ábra) jól mutatja ennek a rétegnek a kristályos szerkezetét.

Ezeknek az adatoknak a birtokában a nedves, kénhidrogénnel vagy kéndioxiddal szennyezett atmoszférában lejátszódó reakciókat 3-lépcsős folyamatként lehet leírni. Az első lépés a kén- és klórtartalmú gyököket tartalmazó szennyeződés kemiszorpciója a felületen.

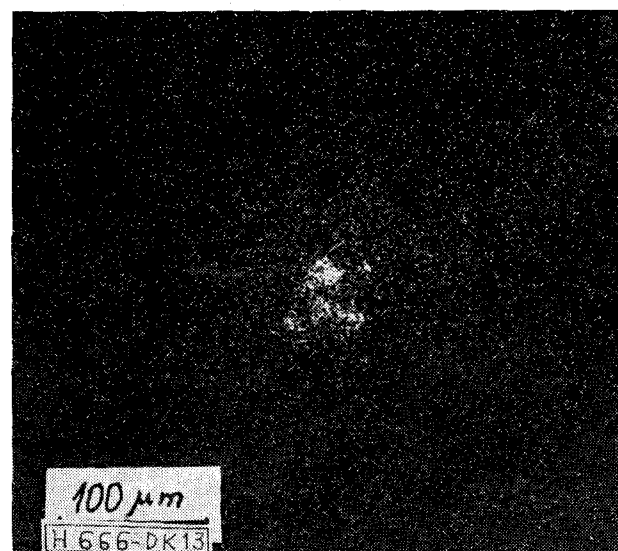
A második lépés az alapfém vagy a köztes réteg diffúziója a felületre az aranyréteg pórusain keresztül.

A harmadik lépés a fémionok reakciója a kemiszorpcióval beáztatott kén- és klórtartalmú gyökökkel.

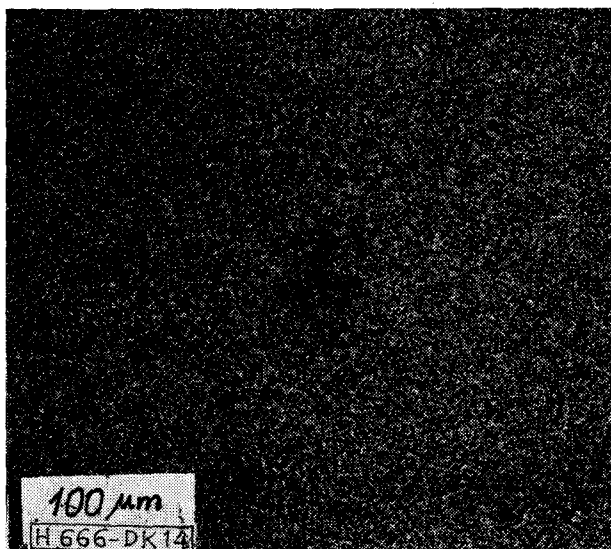
Az érintkező működésekor keletkező hő a fémek diffúzióját gyorsítja. Ha az aranyozott ezüst mintát hőregítésnek vetettük alá a légszennyeződés hatását reprodukáló igénybevétel előtt, akkor az egyébként azonos igénybevétel hatására nagy tű-, sőt lapkristályok képződtek a felületen a pásztázó elektronmikroszkópos felvétel szerint (21. ábra).



12. ábra. Aranyozott bronz lemezek 21 nap 25 cm³·m⁻³ SO₂ 75% rel. nedv. Topográfia. Visszaszórt elektronkép, gyorsítófesz. 20 kV



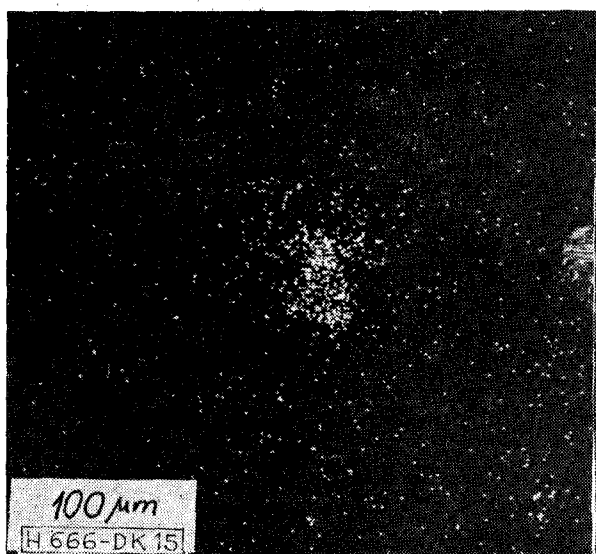
13. ábra. Aranyozott bronz lemezek 21. nap 25 cm³/m⁻³ SO₂ 75% rel. nedv. CuK α -kép (réz) gyorsítófesz. 20 kV



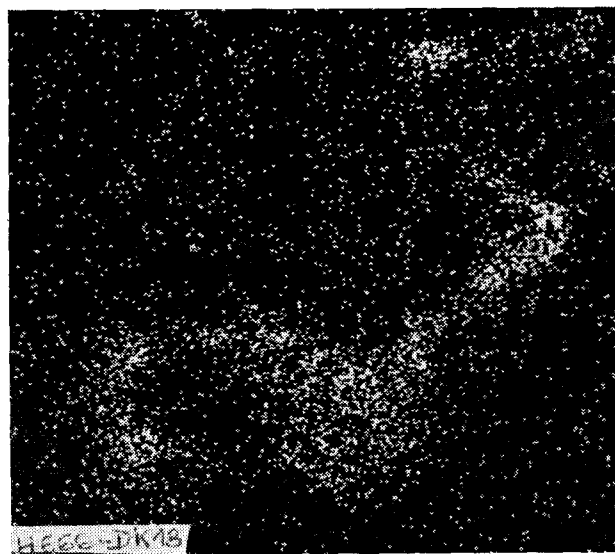
14. ábra. Aranyozott bronz lemezek 21 nap $25 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-3} \text{ SO}_2$ 75% rel. nedv. AuM α -kép (arany) gyorsítófesz. 20 kV



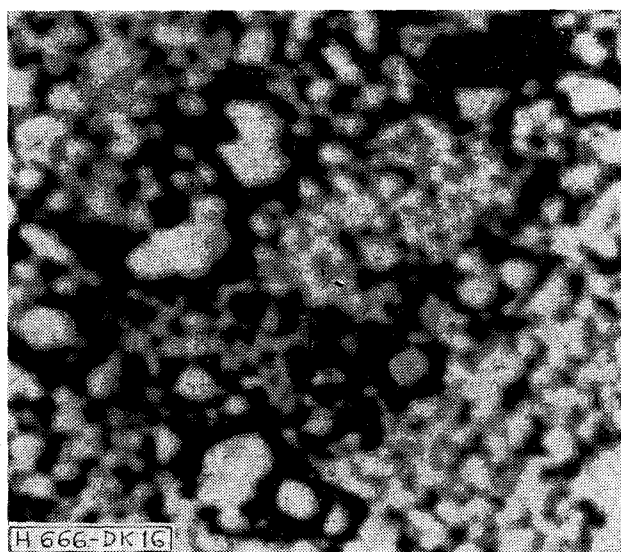
17. ábra. Aranyozott minták ezüstön 21 nap $15 \text{ cm}^3/\text{m}^3 \text{ H}_2\text{S}$ 75% rel. nedv. AgL α -kép (ezüst), gyorsítófesz. 20 kV



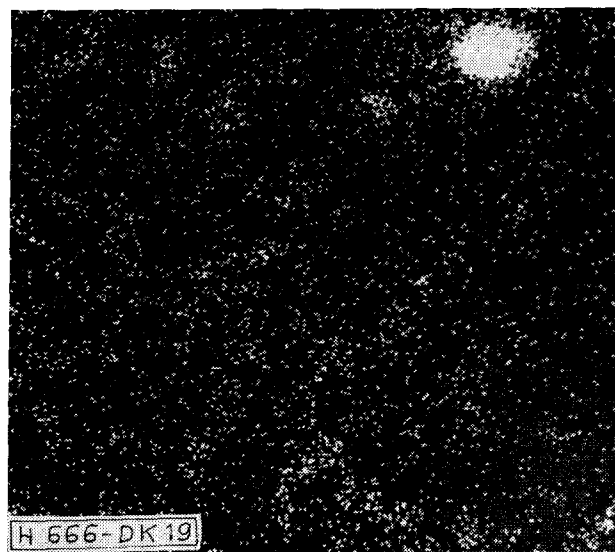
15. ábra. Aranyozott bronz lemezek 21 nap $25 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-3} \text{ SO}_2$ 75% rel. nedv. SK α -kép (kén) gyorsítófesz. 20 kV



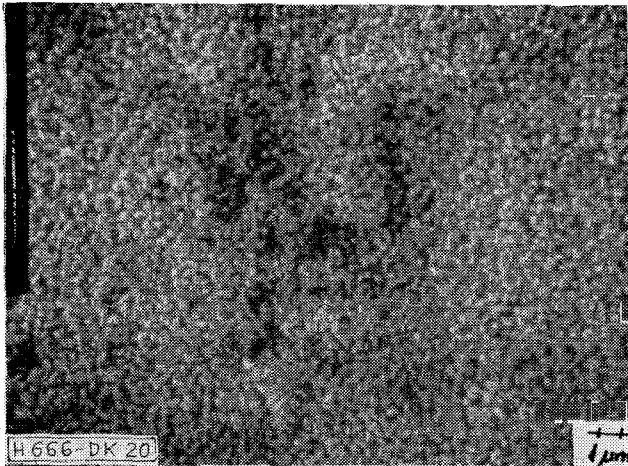
18. ábra. Aranyozott minták ezüstön 21 nap $15 \text{ cm}^3/\text{m}^3 \text{ H}_2\text{S}$ 75% rel. nedv. SK α -kép (kén) gyorsítófesz. 20 kV



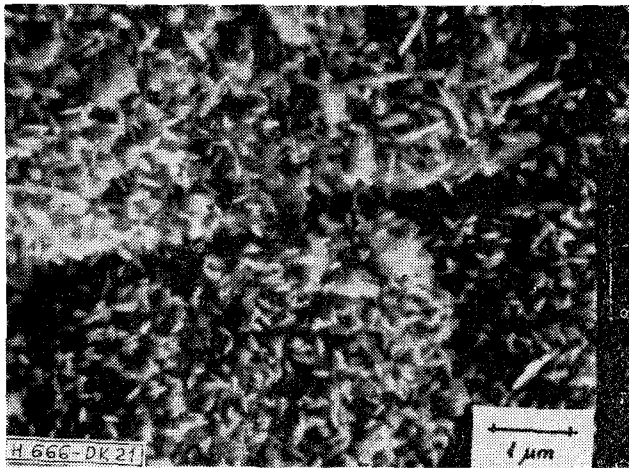
16. ábra. Aranyozott minták ezüstön 21 nap $15 \text{ cm}^3/\text{m}^3 \text{ H}_2\text{S}$ 75% rel. nedv. Kompozíció. Visszaszórt elektronkép, gyorsítófesz. 20 kV



19. ábra. Aranyozott minták ezüstön 21 nap $15 \text{ cm}^3/\text{m}^3 \text{ H}_2\text{S}$ 75% rel. nedv. ClK α -kép (klór), gyorsítófesz. 20 kV



20. ábra. Aranyozott minták ezüstön 21 nap 15 cm³/m³ H₂S 75% rel. nedv. Pásztázó szekunder elektronmikroszkópos kép, gyorsítófesz. 25 kV.



21. ábra. Aranyozott minták 21 nap 15 cm³/m³ H₂S 75% rel. nedv. Pásztázó szekunder elektronmikroszkópos kép, előregített mintáról. Gyorsítófesz. 25 kV

3.2. Aranyötvözetek

Az aranyötvözetek (arany-nikkel, arany-ezüst-réz, arany-ezüst-nikkel) korróziós mechanizmusa egy kissé eltért a fent leírtaktól. A korróziós termékben elektronmikroszkopos analízissel vizsgálva a kén koncentrációját, azt tapasztaltuk, hogy az arany-ezüst-nikkel ötvözeteknél a kén mennyisége a felületen a detektációs határ alatt, az arany-nikkel ötvözeteknél pedig a kimutatási határ közelében volt. Egyértelmű kénkimutatást mindkét esetben csak az

Auger-elektron-spektroszkópia alkalmazásával lehetett nyerni [5]. A fémkomponensek dúsulása nem volt kimutatható (1. táblázat).

Ezeknek az adatoknak az alapján feltételezhető, hogy csupán a kén-gyököket tartalmazó szennyeződések adszorpciója játszódtott le a 15 cm³·m⁻³ kénhidrogént, 75% relatív légnedvességet tartalmazó atmoszférában a 21 napos igénybevétel alatt, fémdiffúzió és kémiai reakció nélkül.

3.3 Az érintkező felületek aktivációja

Aktivációs jelenségeket ezüst-palládium 30 ötvözött érintkezőmintákon vizsgáltunk, amelyek a következő adatokkal jellemezhető áramkört zárták és bontották: 50 V, 0,05 A, 3 H.

Az érintkező felülete az első esetben szerves szénhidrogénnel volt szennyezett. Ebben az esetben az érintkező-ellenállás néhány millió kapcsolás után bizonytalanra vált. A visszaszórt elektronkép (kompozíciós üzemmódban) csak a pozitív pólusra kapcsolt érintkezőn mutatott ki adszorbeált, polimerizált és aktivált szerves komponenseket a tényleges érintkezés helye, a képződött kráter körül. Ezt a folyamatot az anód-esés hőhatása hozta létre (22–23. ábrák). A mikroszkopos analízis azt igazolta, hogy ez a felületi réteg széntartalmú és az aktivált széntartalmú réteg adszorbeálta a környezet kén- és klórtartalmát (24–25. ábrák). A másik ezüst-palládium érintkezőcsoport szerves szilikon réteggel volt szennyezve, és azonos üzemmódban dolgozott, mint az előző. Az ábrákon az anyagvándorlás nyomai láthatók, és ugyanezen a helyen a szilícium feldúsulása. Néhány százezer kapcsolás után az érintkezők ellenállása jelentősen megnőtt, majd a további kapcsolások hatására az érintkezők között a villamos vezetés megszűnt ($\geq 100 \Omega$). A szilíciumtartalmú szigetelő réteg sajátos (feltöltődés) okozta, hogy az ilyen rétegről készített pásztázó elektronmikroszkopos kép életlennek hat.

Aranyozott bronzlemez mintát mesterségesen (oldatból) molekulányi dimetilszilikon réteggel szennyezve, majd azt 400 °C hőkezeléssel szilícium-dioxidá átalakítva, ugyancsak a gömbszerű részecskék életlensége jellemző, ami az aktivált szilikonréteg szigetelő jellegére utal.

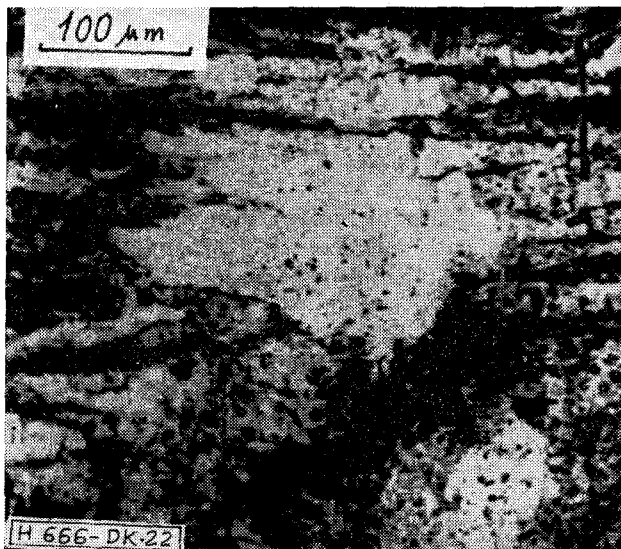
4. Következtetések

A korróziós termékek kémiai és morfológiai vizsgálata aranyozott, aranyötvözött és ezüst-palládium érintkezők felületén teljes értékű módszerek bizonyult a korróziós mechanizmus meghatározására.

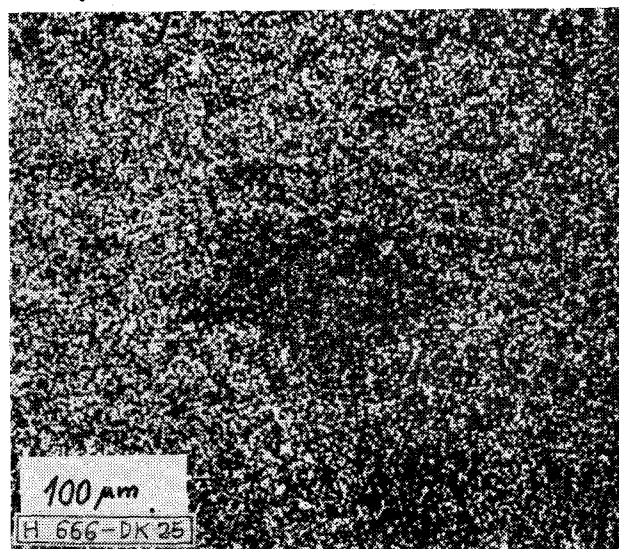
A fémek eloszlása a felületen igénybevételük után

1. táblázat

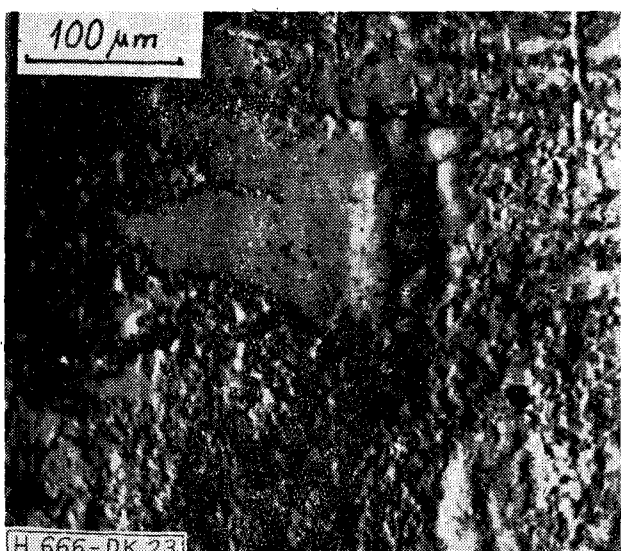
Vizsgált anyag	Au			Ni			Ag			S
	átl. beütés c	szórás σ	σ/\sqrt{c}	átl. beütés c	szórás σ	σ/\sqrt{c}	átl. beütés c	szórás σ	σ/\sqrt{c}	
AuNi 5	50179	895	4,0	2210	81	1,7	—	—	—	jelezhető
Au80Ag17Ni3	42197	648	3,2	1397	64	1,7	16677	467	3,5	nem jelezhető
Au80Ag17Ni3 hőkezelt	42112	557	2,4	1488	99	2,6	16742	550	4,5	nem jelezhető



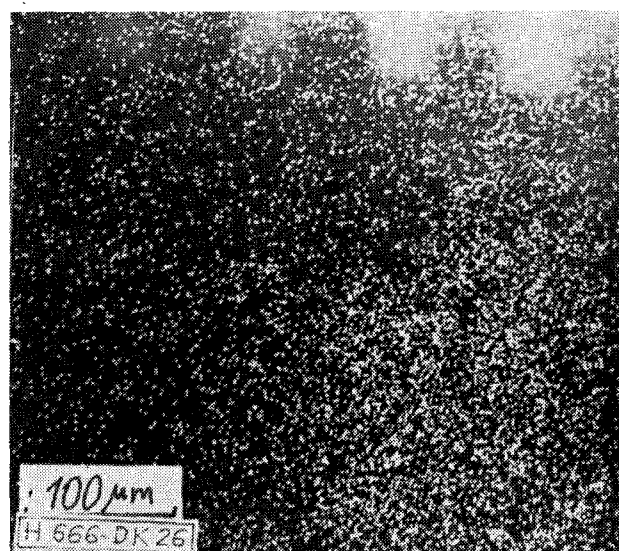
22. ábra. Ezüst-palládium 30 ötvözet (szerves kénhidrogénnel szennyezett atmoszférában működtetve), kompozíció, visszaszórt elektronkép, gyorsítófesz. 20 kV



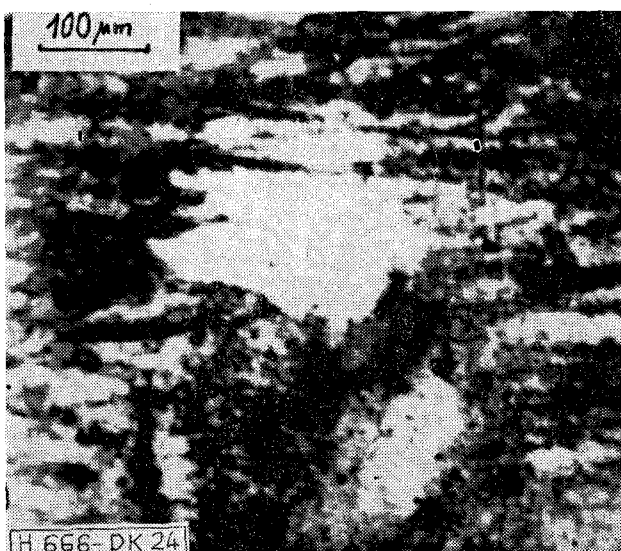
25. ábra. Ezüst-palládium 30 ötvözet (szerves kénhidrogénnel szennyezett atmoszférában működtetve) CK α -kép (szén) gyorsítófesz. 10 kV



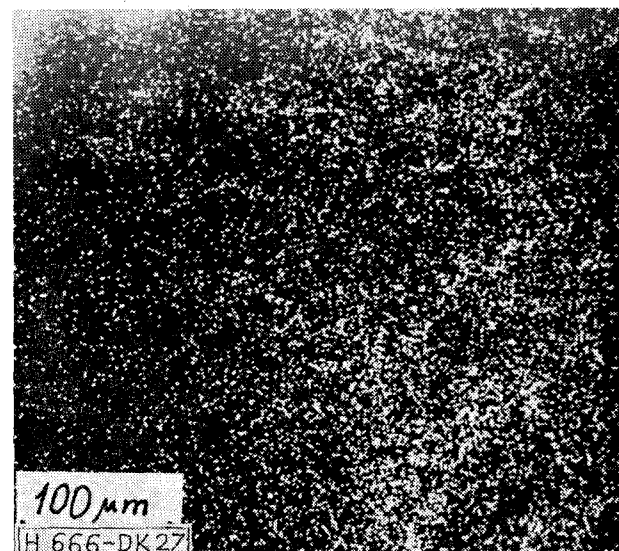
23. ábra. Ezüst-palládium 30 ötvözet szerves kénhidrogénnel szennyezett atmoszférában működtetve) Topográfia Visszaszórt elektronkép, gyorsítófesz. 20 kV.



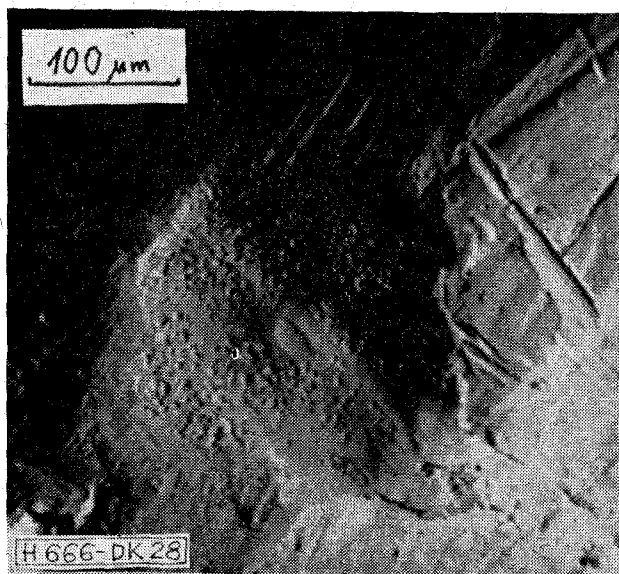
26. ábra. Ezüst-palládium 30 ötvözet (szerves kénhidrogénnel szennyezett atmoszférában működtetve) SK α -kép, (kén) gyorsítófesz. 20 kV



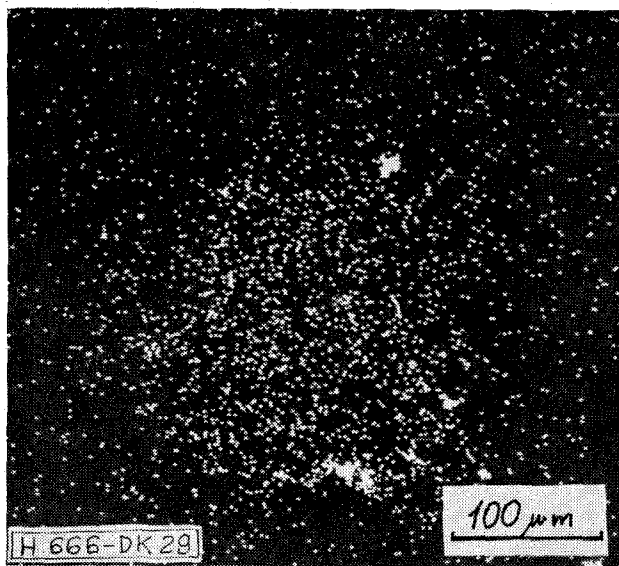
24. ábra. Ezüst-palládium 30 ötvözet (szerves kénhidrogénnel szennyezett atmoszférában működtetve) Kompozíció, visszaszórt elektronkép, gyorsítófesz. 20 kV.



27. ábra. Ezüst-palládium 30 ötvözet (szerves kénhidrogénnel szennyezett atmoszférában működtetve) ClK α -kép (klór) gyorsítófesz. 20 kV



28. ábra Ezüst-palládium 30 ötvözet (szerves szilikon szennyeződs jelenlétében működtetve) Topográfia, Visszaszört elektronkép, gyorsítófesz. 25 kV



29. ábra. Ezüst-palládium 30 ötvözet (szerves szilikon szennyeződs jelenlétében működtetve) SiK α -kép (szilícium) gyorsítófesz. 25 kV

Nedves, különböző légszennyezőket (kéndioxid, kénhidrogén) tartalmazó környezetekben a szennyező komponensek — különösen a kén és a klór — adszorpciója a fázishatáron, a fémionok diffúziója a fém belsőbb részeiből, és ezek egymás közti reakciója egyértelműen kimutatható volt. A környezet relatív légnedvességének növekedésével ezek a folyamatok kibővültek még a korróziós termék migrációjával. Ez a migráció a rossz érintkezésadások számának valószínűségét növelte.

Néhány esetben, főleg az aranyötveteknél csak az adszorpció, azaz e mechanizmus első lépése játszódott le, még 21 napos kísérleti időnél is.

A kapcsolat hatására történő érintkező-ellenállás növekedése (szerves szénhidrogén és sziloxán szennyezők jelenlétében) az érintkezők villamos vezetésének teljes megszűnését is előidézhette, az érintkezőkön lejátszódó adszorpció, polimerizációs és aktívációs folyamatok során ugyanis a felületen aktív szén, ill. szilíciumdioxid keletkezett, és ezen még a környezet más szennyezői is megkötődtek.

Köszönetnyilvánítás

A szerzők ezúton köszönik meg a kísérleteik során dr. Nagy Gézától, Révai László mérnöktől és dr. H. Seiler professzortól kapott segítséget.

IRODALOM

- [1] C. A. Haque: Combined mass spectroscopic and Auger electron spectroscopic techniques for metal contacts. *Electrical Contacts/1972*, IIT Research Institute, Chicago
- [2] A. Keil: Investigation of electrodeposited gold layers with secondary ion mass spectrometry. *Electrical Contacts/1975*, p.33. IIT Research Institute, Chicago
- [3] J. Potinecke: The tarnishing behaviour of gold-base alloys in corrosive atmospheres. *Electrical Contacts/1975*, p. 37. IIT Research Institute, Chicago
- [4] Holm: *Electrical Contacts Handbook*. Springer Verlag, Berlin (Göttingen) Heidelberg. 1958, p. 33. p. 25.
- [5] I. Dékány—U. Mayer: Korrosionsverhalten von Edelmetallwerkstoffen in aggressiven Atmosphären. *Mittal*. 31. évf. 1977, július 7. szám. p. 718-722