

Realizarea de contacte electrice sub formă de straturi subțiri de aluminiu de tipul $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{metal}$ (Ag, Ni, Cu, Sn)

Articolul prezintă o serie de rezultate obținute în **Proiectul 6038, S5, CP-D.**

Straturile subțiri de Al, de tip $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{metal}$, cu aplicații în realizarea unor acoperiri care să permită refacerea conductivității electrice, sunt destinate în principal contactelor electrice dar, datorită și altor proprietăți pe care le posedă (capacitate sporită de lipire, protecție anticorozivă, aspect decorativ), pot avea utilizări și în alte domenii industriale.

Deoarece marea dificultate în obținerea acoperirilor electrochimice pe suporturi metalice pe bază de Al o reprezintă aderența precară, o parte importantă din activitățile de cercetare întreprinse de autori a fost îndreptată spre găsirea de procedee de formare a unor straturi intermediare, care să înlesnească aplicarea de depuneri ulterioare de calitate dorită. În acest sens, au fost efectuate investigații privind formarea atât a straturilor de oxid anodic poros într-un electrolit de concepție proprie, cât și a unor straturi de conversie chimică pe bază de stanat, ambele funcționând ulterior ca acoperiri intermediare, peste care acoperirile electrochimice să fie posibil de realizat. Ulterior, a fost investigată posibilitatea încorporării speciei metalice în matricea oxidică, atât prin electroliză în curent alternativ, cât și în curent continuu.

În determinările experimentale efectuate s-au utilizat epruvete din sârmă de aluminiu de puritate minim 99,9 %, cu diametrul de 4 mm, având o suprafață de lucru de $0,1413 \text{ dm}^2$, ca și epruvete din bandă de aluminiu de $60 \times 0,2 \text{ mm}$, cu o suprafață de lucru de circa 1 dm^2 .

În vederea alegerii valorilor pentru parametrii de operare ai anodizării în electrolit azotic, s-au testat soluții apoase de acid azotic, având concentrații de 5-14,8 M. Pentru fiecare variantă de electrolit s-au efectuat oxidări anodice la diferite intervale de timp, de respectiv 1; 2; 5 și 10 minute, la densități de curent în domeniul $1-20 \text{ A/dm}^2$ și temperaturi cuprinse între $25-50^\circ \text{C}$, care au fost controlate prin termostatare.

Grosimea stratului de oxid s-a determinat utilizând dizolvarea chimică în soluția fosfocromică [acid ortofosforic ($d = 1.74 \text{ g/l}$) = 35 ml, anhidridă cromică = 20 g/l], la o temperatură de 100°C .

Soluția de anodizare a fost analizată chimic, pentru a urmări atât concentrația de acid azotic, cât și concentrația de Al dizolvat în electrolit.

Pentru a obține informații privind comportarea anodică a electrodului de aluminiu au fost înregistrate curbe

de polarizare anodică în regim potențiodinamic.

În urma experimentelor efectuate, se poate aprecia că electrolitul permite durate de anodizare relativ mici, de circa 2-3 minute și suportă o concentrație maximă de Al, ca impuritate majoră, de 20 g/l, fără a fi afectată calitatea filmului anodic obținut; viteza de impurificare cu Al este de aproximativ $0,012-0,02 \text{ g/dm}^2 \cdot \text{l-min}$, ceea ce permite oxidarea anodică în condiții corespunzătoare a $500-800 \text{ dm}^2$ suprafață metalică de Al într-un litru de electrolit.

Testele de aderență efectuate au demonstrat viabilitatea acestui procedeu. Atât acoperirile electrochimice, cât și cele prin lăcuire sau vopsire, realizate după formarea filmului anodic poros conform acestui procedeu, au fost uniforme, continue, fără defecte și foarte aderente la substratul metalic.

Valoarea raportului de acoperire, definit ca raport între masa de oxid formată și masa de Al dizolvată în timpul procesului anodic efectuat în electrolitul azotic, scade atât cu timpul de oxidare anodică, cât și cu creșterea densității de curent aplicate, contrar celor întâlnite în cazul electrolitului sulfuric. Se poate aprecia că este favorizată, în special, reacția de dizolvare în defavoarea celei de formare a oxidului, fapt explicabil, dacă se ia în considerare porozitatea ridicată a filmului obținut în acest tip de electrolit. Pe baza cunoașterii raportului de acoperire se pot obține informații suplimentare asupra evaluării curenților parțiali de oxidare și dizolvare anodică.

Informații suplimentare asupra comportării anodice a electrodului de Al în soluții cu conținut de HNO_3 s-au obținut din analiza curbilor de polarizare anodică și a tranzițiilor potențiostatici înregistrați. Astfel, s-a stabilit dependența dintre curentul limită de dizolvare anodică, concentrația electrolitului în HNO_3 și temperatura acestuia, domeniul optim de concentrații fiind cuprins între 7,5-10 M și temperaturi de circa 30°C .

Procesul anodic este activat termic, determinându-se o energie medie de activare de 9,5-10 kcal/mol, indiferent de concentrația electrolitului.

În cazul realizării unui strat intermediar prin conversie chimică în soluții de stanat pe Al, au fost stabiliți parametrii optimi ai procesului, pentru formarea unui film continuu, care să asigure apoi aderența produșilor chimici obținuți prin tratamentele ulterioare. Astfel, se recomandă temperaturi de lucru de $20^\circ-40^\circ \text{C}$, timp de 5-10 minute. Morfologia acoperirii arată creșterea acestuia pe baza unor formațiuni metalice globulare cu diametru de 2-4 μm , care se extind lateral (figura 1).

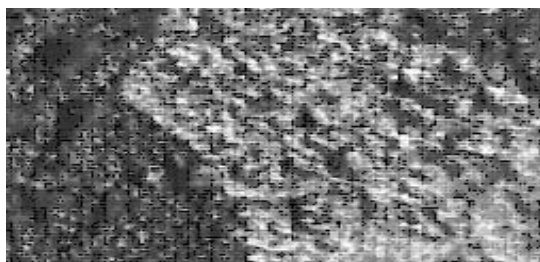


Figura 1 Microscopie optică a unui strat de conversie chimică stanat la 20°C, după 20 min. Mărire: x 2000

Acoperirile electrochimice realizate (Sn, Ni, Ag) utilizând ca substraturi intermediare variantele prezentate mai sus s-au caracterizat printr-o bună aderență și uniformitate, așa cum se poate observa și din analiza morfologiei electrodepunerilor, un exemplu fiind prezentat în figura 2, pentru o depunere de Ni pe suportul de Al anodizat poros.

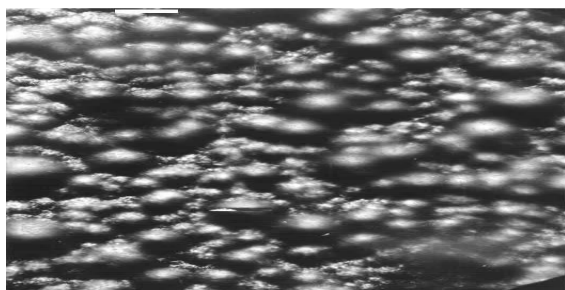


Figura 2 Microscopie optică a unui strat de nichel electrodepus pe Al, 5 A/dm², 10 min. Mărire: x 2000

Formarea filmelor mixte de oxid/metal, realizate prin electroliza în curent alternativ, în soluții pe bază de săruri metalice, respectiv CuSO₄, AgNO₃, este puternic influențată de natura soluției de anodizare, în funcție de care se modifică substanțial și gama de culori obținută.

Cu ajutorul spectrelor electrochimice de absorbție s-a identificat existența în filmul anodic mixt oxid/metal, format în soluție pe bază de CuSO₄, a speciilor Cu²⁺, Cu⁰, a căror concentrație depinde de durata procesului. Anodizarea metalului în 10M HNO₃ determină un mecanism de formare a stratului compozit constând dintr-o adsorbție inițială de Cu²⁺ și formare de compus pe suprafața Al, urmată de procese de reducere la Cu, care devine în final predominant.

În cazul soluțiilor cu conținut de AgNO₃, speciile existente în componența filmelor anodice mixte sunt Ag²⁺, Ag⁺ și Ag⁰ și, în acest caz, tipul electrolitului de anodizare inițială influențează major procesul de formare a culorii finale. Evaluări ale rezistivității de volum a straturilor compozite oxid anodic/metal au demonstrat că încorporarea speciei metalice în curent alternativ, ca și electrodepunerea acesteia în condițiile clasice ale unei electrolize în curent continuu, produc o restaurare a conductivității electrice. Astfel, de la valori de 0,035 ohmi.mm²/m în cazul Al oxidat anodic poros, prin încorporarea speciilor metalice valorile se diminuează, în funcție de natura metalului, respectiv: Ni-0,0342 ohmi.mm²/m; Sn-0,0342 ohmi.mm²/m; Ag-0,033 ohmi.mm²/m.

Din punct de vedere mecanic, oxidarea anodică poroasă produce o maleabilizare a suprafeței (s-au determinat alungiri relative la rupere de circa 20 %). În schimb, aplicarea etapei de încorporare specie metalică respectă caracteristicile naturii metalului, determinându-se valori de doar 2,3 % în cazul Ni, de 6,6-8,8 % pentru Sn și de 5,3-8,7 % pentru Ag.

Concluzii

Din punct de vedere științific, se poate spune că investigațiile întreprinse au adus noi informații asupra filmelor anodice poroase, cu rol de substrat aderent pentru tratamente ulterioare, atât din punct de vedere științific cât și tehnologic. Trebuie menționat că această variantă prezintă puternice elemente de noutate (reprezintă o dezvoltare a unui brevet de invenție deja acordat), este ușor de aplicat, iar acoperirile realizate sunt rezistente în timp. Ea permite aplicarea ulterioară de diverse acoperiri electrochimice, în funcție de domeniul de aplicație dorit.

*Liana ANICĂI,
Magda BUNEA
ICPE-Cercetări Avansate S.A., București;
Conf. univ. dr. ing. Constantin GHIGA,
Prof. univ. dr. ing. Sanda VIȘAN*

Bibliografie

- 1 WERNICK, S., PINNER, R. *The Surface Treatment and Finishing of Aluminium and Its Alloys*, ed.5, ASM International, Metals Park OH, 1987
- 2 YOUNG, L. *Anodic Oxide Films*, London, Academic Press, 1961
- 3 YAKOVLEVA, N. M., ANICĂI, L., YAKOVLEV, A. N., DIMA, L., KHANINA, E. Y., BUDA, M., CHUPAKHINA, E. A. *Thin Solid Films*, 416, p.16-23, 2002
- 4 GRIMES, C. A., SINGH, R. S. *Journal of Mater Res.*, 16, p.1686-1693, 2001
- 5 YAKOVLEVA, N. M., ANICĂI, L., YAKOVLEV, A. N., DIMA, L., KHANINA, E. Y A., CHUPAKHINA, E.,A. *Inorganic Materials (Russia)*, 39(1), 50, 2003
- 6 ANICĂI, L., PETICĂ, A., VIȘAN, T., DIMA, L., YAKOVLEVA, N., YAKOVLEV, A. *Direct metal plating onto Al surfaces involving an initial HNO₃ anodizing stage, the 53-th ISE Meeting, Dusseldorf, September 2002, Book of Abstracts*, p.204