



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 132202

(51) Int. Cl.² C 25 D 5/44, C 25 D 7/06

(21) Patentsøknad nr. 1067/72

(22) Inngitt 28.03.72

(23) Løpedag 28.03.72

(41) Alment tilgjengelig fra 02.10.72

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 23.06.75

(30) Prioritet begjært 29.03.71, USA, nr. 128742

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte ved elektroplettering av aluminiumtråd.

(71)(73) Søker/Patenthaver TELEFONAKTIEBOLAGET L M ERICSSON,
L M Ericssons väg 4-8,
Midsommarkransen, S-126 25 Stockholm,
Sverige.

(72) Oppfinner HANSSON, Hans Olof,
S-191 47 Sollentuna, Sverige.

(74) Fullmektig A/S Oslo Patentkontor Dr.ing. K.O. Berg, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner US patent nr. 3003933 (204-49), 3099609 (204-33)

Nårværende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte ved elektroplettering av elektriske, trådformede ledere av aluminium med nikkel, hvor lederen underkastes en forbehandling innen den føres gjennom et pletteringsbad som inneholder minst ett fluorborat, eller sulfamatsalt av nikkel.

Elektriske ledere i ledninger og kabler er først og fremst blitt laget av kobber. I de senere år er av økonomiske grunner aluminium blitt anvendt i stedet for det dyrere kobber. Imidlertid har aluminium visse ulemper sammenlignet med det dyrere metall, som f.eks. dårligere mekaniske egenskaper og lavere ledningsevne. Disse ulemper synes imidlertid å være

akseptert. Den alvorligste ulempe med aluminium og dets legeringer er dannelsen av et isolerende oksydsjikt på overflaten, hvilket i kombinasjon med dets store varmetvidelseskoeffisient og lave sigeholdfasthet gjør det umulig å etablere en pålitelig og bestående lav kontaktmotstand ved koblinger i ordinære koblingsorgan, som anvendes for kobberledere.

Vanligvis tinnloddet ikke elektriske ledere i tråder og kabler, men i en del tilfeller er det ønskelig å kunne lodde dem til hverandre eller til annet metall i en kabelsko. Aluminiumtråd har den ulempe at den ikke kan loddet direkte. Når uttrykket "aluminium" anvendes i det etterfølgende, menes både ren aluminium og aluminiumlegeringer.

For å eliminere forannevnte ulemper, er aluminiumtråd blitt overtrukket med andre metaller, såsom kobber. Denne overtrukne tråd har såvel bedre ledningsevne som bedre kontaktegenskaper. Slike overtrekk kan fås ved å belegge aluminium med kobber, og da på samme måte som beskrevet i Texas Instrument Bulletin nr. 516-TB 25-468. Overtrekkene er imidlertid tykkere enn nødvendig sett ut fra elektrisk synspunkt, hvorved omkostningene øker betraktelig for den overtrukne tråd. Tykkelsen av overtrekket bør helst være mellom 1,5 og 3,0 μm .

Elektroplettering av aluminium er forbundet med store vanskeligheter, og da spesielt hvis kravene til vedheftning mellom det pålagte metallsjiktet og aluminiumsoverflaten er store. Flere metoder for elektrolytisk påføring av f.eks. nikkel direkte på aluminium er kjente, men ingen av disse kjente metoder tilfredsstiller de høye krav til bindingen mellom det pålagte sjiktet og aluminiumsoverflaten som er gjeldende ved anvendelse av forniklet aluminiumstråd i elektriske ledere. Nikkelsjiktet utgjør lederens kontaktflate og må under ingen omstendighet løsne ved den behandling lederen blir utsatt for når den under installasjonen tilkobles til ulike typer tilkoblingsverktøy. Lederen må således tåle å bøyes med liten radius og å deformeres under skruerhoder, alternativt skruespisser eller andre klemanordninger, som forekommer på tilkoblingsverktøy uten at overflatesjiktet løsner. Overflate-

sjiktet må heller ikke løsne når kontaktpunktene i et tilkoblingsverktøy blir oppvarmet ved ström Gjennomgang. Aluminium har nemlig en større varmeutvidning enn nikkel.

Hvis overflate- eller kontakt-sjiktet på en aluminiumsleder i et kontaktpunkt løsner, kan dette få skjevnesvangre følger. Det nikkellose lederpartiet oksyderer fort, og da aluminium-oksyd er elektrisk ikke-ledende, minsker den effektive kontakt-overflaten. Såkalt fortrenningsmotstand oppstår i kontaktpunktet som dermed oppvarmes ved ström Gjennomgang. Derav følger varmeutvidning, som öker trykket på lederen som derved kryper eller kaldflyter. Når strömmen brytes og kontaktpunktene kjölner, minsker trykket på lederen, og det blir större plass for ny oksyddannelse. Den ökte oksyddannelsen forårsaker en høyere overgangsmotstand, som resulterer i en ennå høyere temperatur i kontaktpunktene, og dette resulterer i en fornyet kaldflytning osv. Risikoen for at det bortkomne kontakt-sjiktet kan resultere i brann er stor.

Til tross for at de fleste store kabel-fremstillerne over hele verden siden andre verdenskrig har sökt etter metoder for å gjøre aluminium anvendbart som ledermateriale for installasjonsledninger, så har ingen lyktes å avstedkomme den styrken i vedheftningen som kreves for pålegging av nikkel direkte på aluminium. For dette kreves et beisningsbad som gir en overflateforstöring på aluminiumstråden i form av tett liggende meget små fordypninger. Ved den etterfølgende elektrolytiske påføring av nikkelsjiktet blir disse fordypningene gjennomtrengt og oppfylt helt av nikkel, og oppbyggingen av nikkel-sjiktet synes å foregå med utgangspunkt i disse oppfylningene. Svært små sammenhengende öyer blir dannet, og disse öker i størrelse og bindes hardere til hverandre etterhvert som sjiktet vokser. Sjiktet skal ikke bli for tykt, og belegningen skal avbrytes mens bindingene mellom nikkelöy og aluminiumsoverflate er sterkere enn bindingen mellom nikkel-öyene.

Et mangeårig arbeide ligger bak disse undersøkelser, og den önskede overflatestrukturen ble vellykket fremstilt först og fremst ved sammensetningen av beisningsbadet ifölge nærværende

oppfinnelse, og som inneholder saltsyre og fluorhydrogensyre. Foruten kravet vedrørende overflatestrukturen hadde man også andre krav, og da fremfor alt kravet om at den ønskede overflatestrukturen skulle være ubrutt meter etter meter og mil etter mil, og da uavhengig av eventuelle forurensninger i trådmaterialet. For at fremstillingen av forniklete aluminiumledere skulle være økonomisk lønnsomt måtte badet dessuten arbeide raskt. Beisningen skulle helst ikke ta mer enn 15 sekunder. Videre måtte badet bestå av få komponenter, slik at det var lett å oppnå en kontinuerlig regenerering av badet.

Ett av formålene med nærværende oppfinnelse har vært å tilveiebringe en aluminiumleder med et tynt overtrekk av nikkel til lav pris.

Et annet formål med oppfinnelsen har vært å tilveiebringe et overtrekk av nikkel på en aluminiumleder, hvor overtrekket er kraftig vedheftet til aluminiumlederen slik at det ikke gnis eller skaller av under anvendelse, og da spesielt i forbindelse med vibrasjoner eller varm-bearbeidelse.

Et ytterligere formål med oppfinnelsen har vært å tilveiebringe et nikkelovertrekk på en aluminiumleder, hvilket overtrekk har en tykkelse på ca. 1,5 - 3,0 μm .

Endelig har det vært et formål med oppfinnelsen å tilveiebringe en fremgangsmåte ved fremstillingen av en aluminiumleder overtrukket med nikkel, og hvor lederen har de foran beskrevne ønskede egenskaper.

Ifølge oppfinnelsen har man tilveiebrakt en fremgangsmåte ved elektroplettering av elektriske, trådformede ledere av aluminium med nikkel, hvor lederen underkastes en forbehandling innen den føres gjennom minst ett fluorborat- eller sulfamat-salt av nikkel, hvilken fremgangsmåte kjennetegnes ved at forbehandlingen består i å føre lederen gjennom et syrebad bestående av 3 - 5 vekt-% av 48%ig fluorhydrogensyre, 29 - 30 vekt-% av 37,9%ig klorhydrogensyre samt nødvendig vann for oppnåelse av 100 vekt-deler.

För behandlingen av tråden ved fremgangsmåten ifølge nærværende oppfinnelse blir tråden avfettet i trikloretylen eller i en sterk vannoppløsning av natriumhydroksyd. Etter behandlingen ifølge nærværende oppfinnelse blir aluminiumtråden elektroplettert i et bad som inneholder minst ett fluorborat eller sulfamat-salt av nikkel.

Ifølge en utførelsesform av oppfinnelsen kan aluminiumtråden bestå av praktisk talt ren aluminium eller en passende legering av f.eks. følgende sammensetninger:

aluminium 98,5 - 99,8% og jern 1,5 - 0,2%
aluminium 99,1%, jern 0,75% og magnesium 0,15%
aluminium 99,45%, kobber 0,40% og magnesium 0,15%.

Aluminiumtråden blir som ovenfor nevnt, fortrinnsvis gjort ren for syrebehandlingen ved fjerning av eventuelle metall- eller andre partikler som vedhefter denne, hvoretter man oppløser eventuelt fett eller smøremiddel på tråden i en hensiktsmessig oppløsning, såsom etylendiklorid eller karbontetraklorid. Oppløsningen er fortrinnsvis lettflyktig, slik at det går relativt kort tid mellom behandlingen i oppløsningen og den etterfølgende syrebehandling.

Denne syrebehandling tilveiebringes ved at tråden får passere gjennom en vannoppløsning inneholdende fluorhydrogensyre og klorhydrogensyre. Oppløsningen inneholder 3 - 5 vektsdeler konsentrert fluorhydrogensyre (48%), 29 - 30 vektsdeler konsentrert klorhydrogensyre (37,9%) samt nødvendig vann for å oppnå 100 vektsdeler. Fortrinnsvis anvendes en oppløsning inneholdende 4 vektsdeler 48%ig fluorhydrogensyre, 30 vektsdeler 37,9%ig klorhydrogensyre og 66 vektsdeler vann. Syrebehandlingen kan skje ved en temperatur mellom 30°C og 40°C. Hensikten med denne behandling er å etse aluminiumstråden for å oppnå en bedre forbindelse mellom aluminium og nikkelovertrekk. Etter behandling med syre ifølge nærværende oppfinnelse passerer tråden gjennom varmt vann for å fjerne eventuelle syre-rester. Deretter passerer aluminiumtråden mellom anoder av nikkel, som skal pålegges aluminiumtråden,

hvilke anoder er nedsenket i en vannløselig elektrolytt, inneholdende ett eller flere salter av nikkel. Selv om flere salter kan tjene som elektrolytter, så foretrekkes fluorborat- eller sulfamatsalter av nikkel i en konsentrasjon på 200 - 250 g/l. Som tilsetning kan elektrolytten tilføres 1 g/l av både den frie syre og metallet.

pH-verdien av elektrolyttoppløsningen er omkring 2 og kan variere innen et område på 2 - 2,5. Elektropletteringen kan skje ved en temperatur på mellom 30°C og 40°C når elektrolytten er nikkelfluorborat og mellom 50°C og 60°C når elektrolytten er nikkelsulfamat.

Strømtettheten og spenningen kan varieres for å passe de vilkår under hvilke prosessen foretas. En strømtetthet på ca. 20 A/dm² og en spenning på ca. 6 V er det mest hensiktsmessige.

Fremgangsmåten for utførelse av prosessen, hvori behandlingen ifølge nærværende oppfinnelse inngår er illustrert på tegningen og etterfølgende eksempel.

Fig. 1 viser et flyteskjema for prosessen, og

fig. 2 viser et tverrsnitt av anordningen etter linjen 2-2 i fig. 1.

I figurene betegner 10 en anordning for utøvelse av pletterings-fremgangsmåten.

Tråden 9 avfettes først i en trikloretylenavfetningsenhet 11, og passerer deretter umiddelbart, som vist i fig. 1, over to blokker av drevne omstyringshjul 12, hvorav minst ett er koblet til den negative pol på en likstrømskilde, gjennom et syrebad 13, som inneholder en blanding fluorhydrogensyre, klorhydrogensyre og vann. Syrebadet tilveiebringer den nødvendige perfekte vedhefting mellom tråden og nikkelovertrekket, når dette har den nedenfor angitte sammensetning, samt holdes fullt balansert. Tråden avtørkes og vaskes i rennende varmt vann før den passerer omstyringshjulene 14, hvorefter den inn-

føres i pletteringsbadet 16, som passerer flere ganger oppspent mellom to blokker av drevne omstyringshjul 15, hver gang mellom par av metallanoder, f.eks. nikkelanoder 17, hvilke anoder er forbundet med den positive pol av likestrømskilden. Tråden avtørkes igjen og vaskes i rennende varmt vann 20. Til slutt oppvinnes tråden etter å ha passert drevne omstyringshjulsvauser 18.

Pletteringsbadet, som kan baseres på én av de to velkjente fluorborat- eller sulfamatprosesser, må være godt balansert i sin sammensetning for å produsere en ekstremt finkornet overflate, og for å muliggjøre at pletteringen penetrerer alle små åpninger som kan være forårsaket av syrebadet. Omhyggelig kontroll og justering av badets temperatur og sammensetning er nødvendig for å kunne produsere et kvalitetsprodukt. Det forhold at fluorborat- og sulfamatprosessene muliggjør at ekstremt høye strømtettheter kan holdes i pletteringsbadet, og det forhold at alle omstyringshjulsystem er drevne, tillater at prosessen kan foregå med høy hastighet og lave omkostninger.

Nedenstående eksempel viser driftsforholdene og dimensjoner av enheter for plettering av en aluminiumtråd med nikkel. Dette eksempel er bare et utførelseseksempel og begrenser på ingen måte oppfinnelsesgjenstanden.

Lengde av syrebad i mm	4300
Lengde av pletteringsbad i mm	4300
Lengde av varmtvannsskyllebad i mm	4300
Lengde av trådbane i syrebadet i m	ca. 80
Lengde av trådbane i pletteringsbadet i m	ca. 80
Lengde av trådbane i varmtvannsskyllebad i m	4,3
Tråd hastighet i m/sek.	6
Syrebadets sammensetning:	
Fluorhydrogensyre (48 vekts-%)	4
Klorhydrogensyre (37,9 vekts-%)	30
Destillert vann (vekts-%)	66
Pletteringsbadets sammensetning:	
Nikkelfluorborat, g/l	683

132202

8

Nikkel, g/l	172
Fri borsyre, g/l	33
Syrebadets arbeidsbetingelser:	
Temperatur, °C	30 - 40
Pletteringsbadets arbeidsbetingelser:	
Temperatur, °C	30 - 40
pH, kolorimetrisk	2,0
Strömtetthet, A/dm ²	ca. 20
Badspenning, V	ca. 6
Anoder: Depolariserte nikkelplater	
Syre- og pletteringsbadenes volum i sirkulasjon, liter	500

Under de beskrevne betingelser kan en aluminiumstråd med 2,5 mm² tverrsnittsflate pletteres med et nikkelsjikt med en tykkelse på 1,5 µm.

Med anvendelse av den foran beskrevne prosess oppbygges nikkel-sjiktet som et lag av sammenbundne øyer, som helt dekker og penetrerer aluminiumoverflaten, slik at alle små porositeter fylles med nikkel. Derved oppnås en meget sterk vedhefting mellom aluminiumoverflaten og nikkelsjiktet.

Den nikkelovertrukne aluminiumtråd fremstilt ifølge den ovenfor beskrevne fremgangsmåte, og hvorved forbehandlingen ifølge nærværende oppfinnelse inngikk, har samme utmerkede kontaktegenskaper som en kobbertråd, og kan tinnloddet på samme måte som en kobbertråd. Den kan trekkes ned til mindre dimensjoner uten å miste sine kontaktegenskaper. Også en etterfølgende fortinning kan utføres med utmerket resultat, og den varmfortinnede tråd har samme glatte og blanke overflate som en varmfortinnet kobbertråd.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte ved elektroplettering av elektriske, trådformede ledere av aluminium med nikkel, hvor lederen underkastes en forbehandling innen den føres gjennom et pletteringsbad som inneholder minst ett fluorborat- eller sulfamat-salt av nikkel, k a r a k t e r i s e r t v e d at forbehandlingen består i å føre lederen gjennom et syrebad, bestående av 3 - 5 vekt-% av 48%ig fluorhydrogensyre, 29 - 30 vekt-% av 37,9%ig klorhydrogensyre samt nødvendig vann for oppnåelse av 100 vektdeler.

2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes et syrebad, bestående av 4 vekt-% av fluorhydrogensyren, 30 vekt-% av klorhydrogensyren og 66 vekt-% vann.

3. Fremgangsmåte som angitt i krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at syrebadet anvendes ved en temperatur på omkring 40°C.

132202

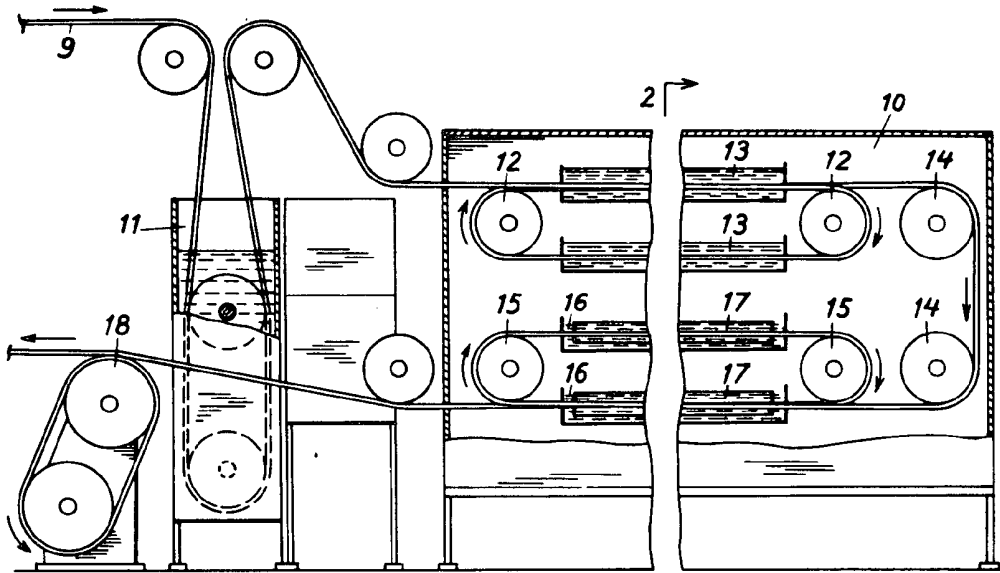


Fig. 1

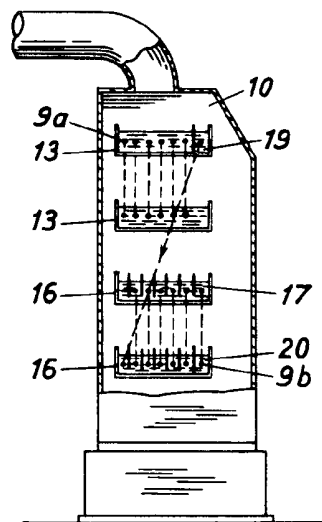


Fig. 2