

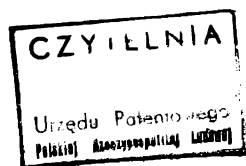
POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY PATENTU TYMCZASOWEGO

117 002



Patent tymczasowy dodatkowy  
do patentu \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 23.12.78 (P. 212146)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Zgłoszenie ogłoszono: 03.12.79

Opis patentowy opublikowane: 30.09.1982

Int. Cl<sup>3</sup>.

C25D 3/58

Twórcy wynalazku: Zbigniew Bojarski, Jerzy Gala, Antoni Budniok,  
Eugeniusz Łągiewka, Piotr Rehlich

Uprawniony z patentu tymczasowego: Uniwersytet Śląski,  
Katowice (Polska)

## Sposób otrzymywania stopów miedź–kadm

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania stopów miedź–kadm na drodze elektrolitycznej w procesie galwanicznego współwydzielania miedzi i kadmu z elektrolitu zawierającego kompleksowe jony tych metali.

Znany jest sposób otrzymywania stopów miedź–kadm polegający na galwanicznym współwydzielaniu miedzi i kadmu na katodzie. W tym celu stosuje się kąpiele galwaniczne zawierające jako czynnik kompleksotwórczy cyjanki, etylenodwuaminę, wersenian dwusodowy, cytrynian sodowy lub tiosiarczan sodowy. Przykładowe składy chemiczne znanych z literatury kąpiei, w których zastosowano wymienione czynniki kompleksotwórcze przedstawia tablica 1. Z kąpiei tych nie można uzyskać zwartych i jednorodnych powłok stopowych miedź–kadm o grubości powyżej  $4 \cdot 10^{-5}$  m. Wynika to z grubokrystalicznej postaci otrzymywanych stopów oraz naczynych naprężeń w powłokach.

Otrzymywanie powłok stopowych o większej grubości jest możliwe według patentu nr 93477. Sposób ten polega na stosowaniu kąpiei etylenodwuaminowej nr 2 z tablicy 1, zawierającej dodatkowo butindiol i 2,4-dwuoxytiazolidynę. Konieczność stosowania trudnodostępnych i kosztownych substancji powierzchniowo aktywnych utrudnia powszechne stosowanie tego sposobu.

Powłoki stopowe miedź–kadm o grubości poniżej  $4 \cdot 10^{-5}$  m mogą spełniać rolę warstw ochronno-dekoracyjnych, natomiast wykorzystanie ich jako stopu wstępnego do hutniczej produkcji miedzi kadmowej, na przykład według polskiego opisu patentowego nr 111908 jest w skali przemysłowej nieopłacalne.

| Nr<br>kąpieli | Nazwa<br>kąpieli  | Skład chemiczny                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                      |
|---------------|-------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
|               |                   | Substancja                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | Zawartość<br>(g/dm <sup>3</sup> )                    |
| 1             | Cyjankowa         | cyjanek miedziawy CuCN<br>cyjanek kadmowy Cu (CN) <sub>2</sub><br>cyjanek sodowy Na CN                                                                                                                                                                                                                                                             | 2 ÷ 27<br>2 ÷ 8<br>35 ÷ 50                           |
| 2             | Etylenodwuaminowa | siarczan miedziowy CuSO <sub>4</sub> ·5 H <sub>2</sub> O<br>siarczan kadmowy 3CdSO <sub>4</sub> ·8 H <sub>2</sub> O<br>siarczan amonowy (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>siarczan sodowy Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10 H <sub>2</sub> O<br>etylenodwuamina H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> | 60<br>23<br>60<br>60<br>50                           |
| 3             | Wersenianowa      | siarczan miedziowy CuSO <sub>4</sub> ·5 H <sub>2</sub> O<br>siarczan kadmowy 3CdSO <sub>4</sub> ·8 H <sub>2</sub> O<br>pirofosforan potasowy K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·3 H <sub>2</sub> O<br>wersenian dwusodowy C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>8</sub> N <sub>2</sub> Na <sub>2</sub><br>wodorotlenek potasowy KOH    | 12 ÷ 37<br>38 ÷ 115<br>48 ÷ 180<br>20 ÷ 70<br>7 ÷ 10 |
| 4             | Cytrynianowa      | siarczan miedziowy CuSO <sub>4</sub> ·5 H <sub>2</sub> O<br>siarczan kadmowy 3CdSO <sub>4</sub> ·8 H <sub>2</sub> O<br>kwas cytrynowy C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub><br>amoniak NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O                                                                                                                    | 25<br>65<br>70<br>28                                 |
| 5             | Tiosiarczanowa    | chlorek miedziawy CuCl<br>siarczan kadmowy 3CdSO <sub>4</sub> ·8 H <sub>2</sub> O<br>tiosiarczan sodowy Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5 H <sub>2</sub> O<br>chlorek amonowy NH <sub>4</sub> Cl                                                                                                                                    | 2 ÷ 30<br>40<br>250<br>40                            |

Celem wynalazku jest otrzymanie drogą elektrolityczną stopu miedź–kadm w postaci zwartych i jednorodnych warstw o grubości powyżej  $3 \cdot 10^{-4}$  m, które mogłyby znaleźć zastosowanie jako stop wstępny w procesie wytopu miedzi kadmowej, lub podlegać obróbce mechanicznej dla otrzymania detali o zwiększonej odporności na ścieranie.

Powyższy cel udało się osiągnąć dzięki zastosowaniu sposobu według niniejszego wynalazku. Istota sposobu polega na elektrolitycznym współwzdziałaniu miedzi i kadmu na katodzie, z roztworu zawierającego winian sodowo-potasowy w ilości od 100 do 350 g/dm<sup>3</sup>, a korzystnie od 270 do 320 g/dm<sup>3</sup>, kadm w postaci rozpuszczalnej w wodzie soli kadmowej w ilości od 0,1 do 0,6 M Cd/dm<sup>3</sup>, a korzystnie od 0,3 do 0,4 M Cd/dm<sup>3</sup> miedź w postaci rozpuszczalnej w wodzie soli miedziowej w ilości od 0,1 do 0,6 M Cu/dm<sup>3</sup>, a korzystnie od 0,15 do 0,3 M Cu/dm<sup>3</sup>. Ponadto roztwór ten zawiera kwas octowy lodowaty w ilości od 20 do 80 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup>, a korzystnie od 30 do 50 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup>, wodorotlenek sodowy w ilości od 20 do 100 g/dm<sup>3</sup>, a korzystnie od 40 do 60 g/dm<sup>3</sup> oraz jony amonowe w postaci wodnego roztworu soli amonowej w ilości od 1 do 2 M/dm<sup>3</sup>. Jeżeli roztwór ten wykorzysty się jako kąpiel galwaniczna to w procesie elektrolizy prowadzonym przy zastosowaniu katodowej gęstości prądu od 1 do 5 A/dm<sup>2</sup>, a korzystnie od 2 do 3,5 A/dm<sup>2</sup>, anod grafitowych, temperatury od 293 K do 343 K, a korzystnie od 298 K do 318 K, intensywnego mieszania, na katodzie otrzymuje się zwarte, jednorodne powłoki stopowe miedź–kadm zawierające od 0,5 do 60% kadmu. W tych warunkach można otrzymać warstwy stopu miedź–kadm o grubości przekraczającej  $3 \cdot 10^{-4}$  m.

Niżej podany przykład ilustruje sposób według wynalazku.

Przykład. Kąpiel galwaniczną stosowaną do otrzymywania stopów miedź–kadm sporządza się dodając do 450 cm<sup>3</sup> wody kolejno: w ilościach podanych w tablicy 2: siarczan miedziowy, kwas octowy lodowaty, siarczan kadmowy, wodę amoniakalną o stężeniu 25% NH<sub>3</sub> lub siarczan amonowy, winian sodowo-potasowy i wodorotlenek sodowy. Po każdej porcji wprowadzonej substancji roztwór miesza się do jej całkowitego rozpuszczenia. Następnie za pomocą wody amoniakalnej lub wodorotlenku sodowego ustala się żadaną wartość pH kąpieli oraz uzupełnia się wodą jej objętość do 1 dm<sup>3</sup>. Tablica II przedstawia przykładowo składy chemiczne kilku kąpiel galwanicznych oznaczonych symbolami A, B, C, D i E. Warunki prowadzenia procesu elektrolizy oraz charakterystykę otrzymanych powłok stopowych miedź–kadm przedstawia tablica III.

Tablica II

| Substancja                                                                                  | Jedn. miary     | Zawartość substancji w 1 dm <sup>3</sup> kąpeli |                  |                  |                  | E                |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|-------------------------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
|                                                                                             |                 | A                                               | B                | C                | D                |                  |
| siarczan miedziowy – CuSO <sub>4</sub> •5H <sub>2</sub> O                                   | g               | 25                                              | 55               | 27               | 50               | 42               |
| siarczan kadmowy – 3CdSO <sub>4</sub> •8H <sub>2</sub> O                                    | g               | 130                                             | 105              | 90               | 100              | 120              |
| winian sodowo-potasowy – KNaC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> •4H <sub>2</sub> O | g               | 270                                             | 300              | 200              | 300              | 113              |
| kwaa octowy lodowaty – CH <sub>3</sub> COOH                                                 | cm <sup>3</sup> | 46                                              | 46               | 46               | 46               | 46               |
| wodorotlenek sodowy – NaOH                                                                  | g               | 40                                              | 60               | 40               | 40 <sup>xx</sup> | 20 <sup>xx</sup> |
| siarczan amonowy – (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                          | g               | –                                               | –                | –                | 106              | 106              |
| woda amoniakalna 25% – NH <sub>3</sub> •H <sub>2</sub> O                                    | cm <sup>3</sup> | 110 <sup>x</sup>                                | 100 <sup>x</sup> | 100 <sup>x</sup> | –                | –                |

x) Ponadto wodę amoniakalną wprowadza się w celu ustalenia pH kąpeli,

xx) Ponadto wodorotlenek sodowy dodaje się w celu ustalenia pH kąpeli.

Tablica III

| Parametry                                         | Kąpiel |     |      |       |       |       |       |
|---------------------------------------------------|--------|-----|------|-------|-------|-------|-------|
|                                                   | A      | A   | A    | B     | C     | D     | E     |
| pH                                                | 9,5    | 9,5 | 10,5 | 10,3  | 0,0   | 9,5   | 10,5  |
| Katodowa gęstość prądu A/dm <sup>2</sup>          | 2      | 2,5 | 3,5  | 2     | 2     | 2     | 2     |
| Koncentracja objętościowa prądu A/dm <sup>3</sup> | 0,45   | 0,8 | 0,8  | 0,25  | 0,25  | 0,25  | 0,25  |
| Anody                                             | Cu     | Cu  | Cu   | graf. | graf. | graf. | graf. |
| Temperatura K                                     | 313    | 318 | 323  | 298   | 298   | 298   | 298   |
| Mieszanie                                         | B1     | B1  | M    | M     | M     | M     | M     |
| Zawartość kadmu w stopie %                        | 42     | 34  | 40   | 17    | 38    | 30    | 10    |
| Szybkość osadzenia stopu m•10 <sup>6</sup> /h     | 29     | 30  | 47   | 21    | 26    | 25    | 20    |
| Wydajność prądowa procesu %                       | 91     | 78  | 83   | 74    | 85    | 81    | 72    |

B1 – mieszanie kąpeli poprzez barbotaż sprężonym powietrzem,

M – intensywne mieszanie magnetyczne kąpeli.

### Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania stopów miedź–kadm na drodze elektrolitycznego współwydzielania miedzi i kadmu z kąpeli galwanicznej, z n a m i e n n y t y m, że stosuje się kąpiel galwaniczną zawierającą winian sodowo-potasowy w ilości od 100 do 350 g/dm<sup>3</sup>, a korzystnie od 270 do 320 g/dm<sup>3</sup>, kadm w postaci rozpuszczalnej w wodzie soli kadmowej w ilości od 0,1 do 0,6 M Cd/dm<sup>3</sup>, a korzystnie od 0,3 do 0,4 M Cd/dm<sup>3</sup>, miedź w postaci rozpuszczalnej w wodzie soli miedziowej w ilości od 0,1 do 0,6 M Cu/dm<sup>3</sup>, a korzystnie od 0,15 do 0,3 M Cu/dm<sup>3</sup>, kwas octowy lodowaty w ilości od 20 do 80 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup>, a korzystnie od 30 do 50 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup>, wodorotlenek sodowy w ilości od 20 do 100 g/dm<sup>3</sup>, a korzystnie od 40 do 60 g/dm<sup>3</sup> oraz jony amonowe w postaci wodnego roztworu amoniaku lub rozpuszczalnej w wodzie soli amonowej w ilości od 1 do 2 M NH<sub>4</sub> /dm<sup>3</sup>.