



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr

Int. Cl.² C25D 3/38

Zgłoszono: 17.05.79 (P. 215687)

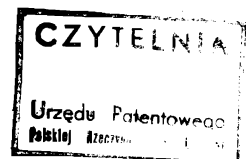
Pierwszeństwo:

Zgłoszenie ogłoszono: 19.05.80

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1982

Twórcy wynalazku: Jerzy Gala, Antoni Budniok, Piotr Rehlich

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



Sposób otrzymywania stopów miedź-ołów

Wynalazek dotyczy otrzymywania stopów miedź-ołów w procesie elektrolizy wodnych roztworów, zawierających kompleksowe jony tych metali.

Znany jest elektrolityczny sposób współwydzielania miedzi i ołowiu prowadzący do otrzymania stopów miedź-ołów. W tym celu stosuje się jako kąpiele galwaniczne roztwory, w których jony miedziowe i ołowiawe są kompleksowane przez: cyjanki, fluoroborany, octany, kwas benzenosulfonowy, cytrynian sodowy, kwas winowy, winiany, kwas glukonowy, etylenodwuaminę i pirofosforan sodowy. Jest więc znanych wiele kąpeli galwanicznych, z których można otrzymać elektrolitycznie stopy miedź-ołów, jednak powłoki stopowe o najkorzystniejszych właściwościach, ze względu na ich zastosowanie jako przeciwścienne wykładziny łożysk ślizgowych, uzyskuje się z kąpeli zawierających cyjanki. Znaczna toksyczność tych kąpeli stwarza poważne zagrożenie dla obsługi i środowiska. W związku z tym obecnie poszukuje się beccyjankowych kąpeli galwanicznych, pozwalających otrzymać dobrej jakości powłoki stopowe miedź-ołów, o podobnych walorach eksploatacyjnych jak stosowane dotąd kąpiele cyjankowe.

Celem wynalazku jest otrzymanie drogą elektryczną, z kąpeli beccyjankowej stopu miedź-ołów w postaci zwartych, gładkich i jednorodnych powłok o grubości powyżej $3 \cdot 10^{-5}$ m, które mogłyby spełniać rolę przeciwściennej wykładziny łożysk ślizgowych. Wynalazek powinien również umożliwiać otrzymanie stopu miedź-ołów zawierającego około 20% ołowiu, który w postaci warstwy o grubości większej niż $3 \cdot 10^{-4}$ m nałożonej na miedzi, mógłby stanowić ligaturę w procesie wytopu miedzi ołowianej.

Powyższy cel udało się osiągnąć dzięki zastosowaniu sposobu według niniejszego wynalazku. Istota sposobu polega na elektrolitycznym współwydzielaniu miedzi i ołowiu na katodzie z wodnego roztworu zawierającego etylenodwuaminę w ilości od 0,02 do 2,0 M/dm³, a korzystnie od 0,4 do 1,0 M/dm³, winian sodowo-potasowy w ilości od 0,02 do 1,2 M/dm³, a korzystnie od 0,2 do 0,6 M/dm³, octan miedziowy od 0,01 do 0,6 M/dm³, a korzystnie od 0,1 do 0,4 M/dm³ oraz octan ołowianowy od 0,01 do 0,6 M/dm³, a korzystnie od 0,1 do 0,4 M/dm³. Ponadto roztwór ten zawiera wodorotlenek sodowy dodawany w ilości pozwalającej otrzymać pH w zakresie od 13,0 do 13,5. Jeżeli roztwór ten wykorzysta się jako kąpiel galwaniczną to stosując w procesie elektrolizy katodową gęstość prądu od 100 do 400 (A · m⁻²), temperaturę od 298 do 313 K mieszanie kąpeli poprzez barbotaż sprężonym powietrzem lub ruch obrotowy katody, to na katodzie otrzymuje się jednorodne i gładkie powłoki stopowe miedź-ołów zawierające od 5 do 90% ołowiu. W procesie osadzania stosuje się anody miedziane, ołowiane lub kombinowane miedziano-ołwiane. Barwa, połysk i morfologia powierzchni powłok zależy od zawartości ołowiu i grubości warstwy stopu. Powłoki zawierające

od 5 do 20% ołowiu są do grubości $3 \cdot 10^{-5}$ m gładkie, pomarańczowe lub żółte błyszczące. Natomiast powłoki stopowe o zawartości ołowiu ponad 20% są matowe, czarne i posiadają bardzo rozwiniętą powierzchnię.

Niżej podany przykład ilustruje sposób według wynalazku.

Przykład: kąpiel galwaniczną do otrzymywania stopów miedź-ołów sporządza się przez zmieszanie dwóch przygotowanych uprzednio roztworów I, II, dodanie wodorotlenku sodowego w ilości pozwalającej osiągnąć wartość PH w zakresie od 13,0 do 13,5 oraz uzupełnienie wodą do objętości 1 dm^3 .

Roztwór I sporządza się rozpuszczając w $0,3 \text{ dm}^3$ wody określoną ilość octanu miedziowego, dodając następnie porcjami odmierzoną objętość etylenodwuaminy.

Roztwór II przygotowuje się rozpuszczając w $0,4 \text{ dm}^3$ wody określone ilości octanu ołowiowego i winianu sodowo-potasowego, dodając równocześnie porcjami wodorotlenek sodowy w takiej ilości aby pH roztworu utrzymać powyżej wartości 12,5.

Tablica 1 przedstawia przykładowe składy chemiczne kilku kąpiei galwanicznych oznaczonych symbolami A, B, C, D, natomiast tablica 2 przedstawia warunki prowadzenia procesu elektrolizy i charakterystykę powłok stopowych miedź-ołów otrzymanych z tych kąpiei.

Tablica 1

Rodzaj substancji	Stężenie substancji w kąpiei (mol/dm ³)			
	A	B	C	D
Octan miedziowy $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,24	0,20	0,28	0,10
Octan ołowiawy $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0,26	0,20	0,29	0,30
Winian sodowo-potasowy $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,297	0,30	0,20	0,30
Etylenodwuamina $\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_4$	0,97	0,40	1,02	0,40

Tablica 2

Skład kąpiei	A	B	C	D
pH	13,4	13,3	13,3	13,3
Katodowa gęstość prądu (A · m ⁻²)	400	300	300	200
Koncentracja objętościowa prądu (A · m ⁻³)	553	415	415	276
Temperatura (K)	303	298	298	298
Szybkość obrotu katody (rad · s ⁻¹)	—	16,75	—	16,75
Natężenie przepływu powietrza (m ³ · s ⁻¹)	$8,33 \cdot 10^{-5}$	—	$8,33 \cdot 10^{-5}$	$8,33 \cdot 10^{-5}$
Anody	Cu	Cu	Cu	Pb
Zawartość ołowiu w stopie (%)	10,1	27,4	42,7	84,8
Szybkość osadzania powłoki (m · 10 ⁻⁶ · h ⁻¹)	53	43	47	48
Wydajność procesu (%)	95,2	94,0	92,3	90,1

Zastrzeżenia patentowe

Sposób otrzymywania stopów miedź-ołów na drodze elektrolitycznego współwydzielania miedzi i ołowiu z kąpeli galwanicznej, **znamienny tym**, że stosuje się kąpiel galwaniczną zawierającą etylenodwuwaminię w ilości od 0,02 do 0,2 M/dm³, a korzystnie od 0,4 do 1,0 M/dm³, winian sodowo-potasowy w ilości od 0,02 do 1,2 M/dm³, a korzystnie od 0,2 do 0,6 M/dm³, octan miedziowy od 0,01 do 0,6 M/dm³, a korzystnie od 0,1 do 0,4 M/dm³, octan ołowiawy od 0,01 do 0,6 M/dm³, a korzystnie od 0,1 do 0,4 M/dm³ oraz wodorotlenek sodowy w ilości potrzebnej do utrzymania pH roztworu w zakresie od 13,0 do 13,5.

