



УКРАЇНА

(19) UA (11) 88513 (13) C2

(51) МПК (2009)

C25C 7/00

C25D 3/38

C25B 11/00

C25C 1/00

C25C 3/00

C25C 3/12 (2009.01)

C25D 3/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ МІДНИХ АНОДІВ, ЩО МІСТЯТЬ ФОСФОР

1

(21) а200710529

(22) 24.09.2007

(24) 26.10.2009

(46) 26.10.2009, Бюл.№ 20, 2009 р.

(72) ТРУБНІКОВА ЛАРИСА ВАЛЕНТИНІВНА,  
БАЙРАЧНИЙ БОРИС ІВАНОВИЧ, МАЙЗЕЛІС АН-  
ТОНІНА ОЛЕКСАНДРІВНА(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
"ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"

(56) SU 136149, 1961

RU 2122048, C1, 20.11.1998

US 4786375, 22.11.1988

US 2003/0029527, A1, 13.02.2003

2

(57) Спосіб виготовлення мідних анодів, що містять фосфор, що включає переробку мідних відходів в електроліті на основі солі міді й кислоти, із введенням сполук, що містять оксоаніони фосфору, який **відрізняється** тим, що переробку здійснюють в електроліті, що містить як сіль міді - 160-180 г/дм<sup>3</sup> тетрафторборату міді й 10-25 г/дм<sup>3</sup> пірофосфату міді, а як кислоту - 30 г/дм<sup>3</sup> борної кислоти і 90-120 г/дм<sup>3</sup> пірофосфорної кислоти, а електроліз здійснюють при катодній густині струму 800-1200 А/м<sup>2</sup> і співвідношенні площі поверхні катода і анода  $S_a : S_k = (0,5-10) : 1$ .

Винахід відноситься до області гідроелектрометалургії, зокрема, до електролітичного способу виготовлення мідних анодів, що містять фосфор, з відходів міді.

Мідні аноди, що містять 0,035-0,07мас.% фосфору, розчиняються практично без шламу за рахунок утворення на їх поверхні досить механічно стійкої електропровідної плівки [1].

Для виготовлення мідних анодів, що містять фосфор, мідні відходи електролітично рафінують у сульфатному електроліті [2]. Після переплаву чистої міді й лігатури, що містить фосфор, отримані злитки піддають тиску в гарячому стані.

Основними недоліками такого способу виготовлення мідних анодів, що містять фосфор, із вторинної мідної сировини є значні безповоротні втрати металу при переплаву і значна енергоємність процесу.

Відомий спосіб введення фосфору в мідні аноди в процесі електролітичного осадження міді у вигляді сполук, що перебувають в електроліті у зваженому стані [3]. Однак отримані при електролізі покриття міді, що містять фосфор, потребують

відпал при 600-900°C в інертній атмосфері протягом 5-360 хвилин для гомогенізації осаду.

Найбільш близьким технічним рішенням є спосіб виготовлення мідних анодів, що містять фосфор, по якому використовують мідні відходи із фракцією 0,25мм, які піддають переробці в електроліті на основі сульфату міді й сульфатної кислоти із введенням неорганічної сполуки, що містить оксоаніони фосфору, і органічної білкової сполуки, що містить фосфор, при наступному співвідношенні компонентів, г/дм<sup>3</sup>:  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ -200-250,  $H_2SO_4$ -30-50, неорганічна сполука, що містить оксоаніони фосфору - 1-8 (залежно від виду сполуки), органічна білкова сполука, що містить фосфор, - 0,1-3 (залежно від виду сполуки). У варіантах винаходу передбачено використання мідних відходів гальванічного, металургійного й обробного виробництва, а також можливість додати до них лігатури типу Cu-P, що містить 9-12мас.% фосфору, у відношенні по масі 100:1 [4].

Спосіб дозволяє одержувати мідні аноди, що містять фосфор, без стадій переплаву і гомогенізації опадів. Однак продуктивність електролізу обмежується катодною густиною струму 400А/м<sup>2</sup>.

(13) C2

(11) 88513

(19) UA

У процесі тривалої експлуатації в електроліті накопичуються продукти розкладання органічних білкових сполук, які містять фосфор, що негативно впливає на якість катодного осаду: він стає напруженим, а при наступному анодному розчиненні спостерігається відшарування деяких ділянок. Накопичення в розчині цих продуктів, а також продуктів розчинення лігатури Cu-P при її можливому додаванні до мідних відходів, у сполученні з невисокими концентраціями сполук, що містять фосфор, ускладнюють процес коректування електроліту. Електроліт має низьку розсіючу здатність, тобто, погано розподіляє струм по поверхні катода. Це приводить до зміни форми паралелепіпеда катода, що формується, і нерівномірності його складу (у випадку одержання одного анода) або до одержання на одній катодній штанзі декількох електродів різної товщини й складу.

Задачею, що розв'язується даним винаходом, є підвищення продуктивності процесу й поліпшення якості мідних анодів, що містять фосфор.

В основу винаходу покладена задача створення способу виготовлення мідних анодів, що містять фосфор, переробкою мідних відходів в електроліті на основі солі міді й кислоти із введенням сполук, що містять оксоаніони фосфору.

Для рішення поставленої задачі запропонований спосіб, по якому переробку роблять в електроліті, що містить 160-180г/дм<sup>3</sup> тетрафторбората міді, 10-25г/дм<sup>3</sup> пірофосфата міді, 30г/дм<sup>3</sup> борної кислоти й 90-120г/дм<sup>3</sup> пірофосфорної кислоти, а електроліз проводять при катодній густині струму 800-1200А/м<sup>2</sup> і співвідношенні площі поверхні катода й анода S<sub>a</sub>:S<sub>к</sub>=(0,5-10):1. Процес здійснюють у такий спосіб.

В електролізер поміщають електроліт складу, г/дм<sup>3</sup>:

Cu(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> - 160-180,

Cu<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> - 10-25,

H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> - 30,

H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> - 90-120.

Мідні пластини розміром майбутніх анодів завішують на катодну штангу. Мідні відходи в кількості, що мають площу поверхні, не менш половини площі поверхні катода, й не більш ніж в 10 разів перевищують площу поверхні катода, очищають від забруднень стандартними способами й завішують на анодну штангу електролізера. Установлюють силу струму на електролізері, що забезпечує густину струму на катоді 800-1200А/м<sup>2</sup>, і проводять електроліз до одержання на катоді покриття заданої товщини при постійному додаванні відходів таким чином, щоб підтримувати співвідношення S<sub>a</sub>:S<sub>к</sub>=(0,5-10):1. На катоді одержують мідні покриття, що містять 0,04-0,06% фосфору.

При виконанні сукупності зазначених операцій експериментально виявлено, що умови електролізу, які створилися, дозволяють підвищити продуктивність процесу в 2-3 рази й поліпшити якість мідних анодів, що містять фосфор. Використання іона пірофосфорної кислоти одночасно в якості оксонієвої сполуки фосфору й ліганда для утворення комплексів з іонами міді на фоні тетрафторбората міді забезпечує одержання дрібнокристалевих пластичних мідних покриттів, що містять 0,04-0,06% фосфору, рівномірно розподіленого по всій

поверхні катода. За рахунок електрохімічної стійкості пірофосфатних комплексів і великого вмісту пірофосфат-іонів в електроліті забезпечується сталість властивостей електроліту й покриттів, відсутність необхідності в частому коректуванні компонентів. Рівномірність покриттів за складом в сполученні з їх пластичністю забезпечує можливість розширення асортименту анодів, що випускаються, по товщині й збільшення строку експлуатації анодів.

У технічному плані відмінною рисою пропонованого винаходу є те, що електроосадження мідного покриття, що містить фосфор, роблять із розчину, що містить оксонієву сполуку фосфору у вигляді аніонів пірофосфорної кислоти, що втримуються як у солі міді, так і в пірофосфорній кислоті. При цьому стабілізується вміст оксонієвого фосфору в електроліті й він більш рівномірно розподіляється в катодному осаді. Осадження катодного мідного покриття, що містить фосфор, здійснюють при катодній густині струму 800-1200А/м<sup>2</sup> і співвідношенні площі поверхні катода й анода S<sub>a</sub>:S<sub>к</sub>=(0,5-10):1, що при виході по струму близькому до 100% забезпечує підвищення продуктивності процесу в 2-3 рази.

Відоме використання пірофосфата міді для готування лужних пірофосфатних електролітів міднення. Однак ці електроліти не забезпечують високу швидкість осаження міді (катодна густина струму навіть при накладенні перемішування не перевищує 500А/м<sup>2</sup>). Крім того, з лужних пірофосфатних електролітів осаджуються надмірно збагачені (до 0,8% Р) фосфором покриття міді [5], тоді як збільшення в мідному аноді вмісту фосфору вище 0,1% приводить до зниження електропровідності анода, наслідком чого є збільшення енерговитрат при його експлуатації.

Відоме використання тетрафторбората міді, борної кислоти й тетрафторборатної кислоти для нанесення мідних покриттів з високою швидкістю [6]. Однак з них неможливо одержати покриття міддю, що містять фосфор.

Не відоме використання кислого електроліту міднення, що містить як тетрафторборат міді, так і пірофосфат міді в присутності надлишку пірофосфорної кислоти для одержання товстих (до 10мм) покриттів міддю, що містять 0,04-0,06% фосфору.

Експериментально виявлено, що саме при заміні тетрафторборатної кислоти в тетрафторборатном електроліті на пірофосфорну й частини тетрафторбората міді на пірофосфат міді в сукупності з використанням катодної густини струму 800-1200А/м<sup>2</sup> і співвідношенні площі анода й катода S<sub>a</sub>:S<sub>к</sub>=(0,5-10):1 на катоді при тривалому електролізі з високою швидкістю осаджуються більш пластичні, дрібнокристалеві й більш рівномірні, чим із сульфатного або з тетрафторборатного електролітів, по товщині й більше рівномірні, чим із сульфатного електроліту з добавками оксонієвих сполук фосфору, по складу покриття.

Таким чином, підвищення продуктивності процесу й поліпшення якості мідного анода, який містить фосфор, що досягається тільки при виконанні сукупності умов: переробку роблять в електроліті, що містить 160-180г/дм<sup>3</sup> тетрафторбората міді, 10-25г/дм<sup>3</sup> пірофосфата міді, 30г/дм<sup>3</sup> борної кислоти й

90-120г/дм<sup>3</sup> пірофосфорної кислоти, а електроліз проводять при катодній густині струму 800-1200А/м і співвідношенні площі поверхні катода й анода  $S_a:S_k=(0,5-10):1$ , встановлено авторами вперше в процесі експериментів (див. приклади).

При зниженні концентрації тетрафторбората міді нижче 160г/дм<sup>3</sup> і збільшенні концентрації пірофосфорної кислоти вище 120г/дм<sup>3</sup> зменшується припустима швидкість катодного процесу. При збільшенні концентрації тетрафторбората міді вище 180г/дм<sup>3</sup> і пірофосфорної кислоти вище 120г/дм<sup>3</sup> знижується припустима швидкість анодного процесу. При використанні вмісту пірофосфорної кислоти менш 90г/дм<sup>3</sup> погіршується якість катодних покриттів.

При концентрації пірофосфата міді менш 10г/дм<sup>3</sup> на катоді виходять більш грубокристалеві покриття. При концентрації пірофосфата міді більше 10г/дм<sup>3</sup> знижується припустима катодна густина струму.

При густині струму більше 1200А/м<sup>2</sup> зростає швидкість небажаного процесу неповного відновлення іонів міді, менш 800А/м<sup>2</sup> - падає продуктивність процесу.

При тривалій роботі зі співвідношенням площі поверхні катода й анода  $S_a:S_k=(0,5-10):1$  менш 0,5 і більше 10 в електроліті накопичуються іони одновалентної міді, що приводить до погіршення якості майбутніх анодів - появи на них набросів.

Тобто, підтримка виявлених експериментально границь параметрів електролізу є істотно необхідним для реалізації способу.

Таким чином, порівняння технічного рішення, що заявляється, із прототипом і іншими технічними рішеннями дозволяє зробити висновок про відповідність способу, що заявляється, критеріям "новизна" і "істотні відмінності".

Приклад 1. В електролізер ємністю 2дм<sup>3</sup> заливають електроліт складу, г/дм<sup>3</sup>:  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  - 250,  $H_2SO_4$  - 40,  $NaH_2PO_2$  - 6, желатин 1, казеїн 2. Мідні

відходи - 100г дендритів фракції 0,1-0,6мм поміщають в 2 анодні корзини із чохлами з ущільненої хлоринової тканини. На катодну штангу завішують 7 полірованих пластин з нержавіючої сталі розміром 1х3см. Проводять електроліз при катодній густині струму 400А/м протягом 8 годин. Знімають мідне покриття, визначають вміст у ньому фосфору. Потім проводять електроліз на 7 мідних пластинах розміром 1х3см протягом 15 годин. Визначають середню товщину пластин. Технічні показники способу наведені в таблиці.

Після проходження 150А-год/дм<sup>3</sup> кількості електрики з електроліту на катоді з нержавіючої сталі не вдається одержати покриття товщиною більше 500мкм через їх низьку пластичність.

Приклади 2-4 (см. табл.). В електролізер заливають електроліт складу, г/дм<sup>3</sup>:

$Cu(BF_4)_2$  -160-180,

$Cu_2P_2O_7$  - 10-25,

$H_3BO_3$  - 30,

$H_4P_2O_7$  - 90-120.

Мідний лом загальною площею поверхні 0,21-4,2дм<sup>2</sup> завішують на анодні штанги. На катодну штангу завішують 7 полірованих пластин з нержавіючої сталі розміром 1х3см. Проводять електроліз при катодній густині струму 800-1200А/м<sup>2</sup> протягом 8 годин. Знімають мідне покриття, визначають вміст у ньому фосфору. Потім проводять електроліз на 7 мідних пластинах розміром 1х3 см протягом 61 години. Визначають середню товщину пластин. Після проходження 150 Агод/дм<sup>3</sup> кількості електрики з електроліту на катоді з нержавіючої сталі як і раніше осаджуються пластичні покриття.

Технічні показники способу наведені в таблиці.

Таким чином, зіставлення даних, наведених у прикладах, показує, що запропонований спосіб дозволяє підвищити продуктивність процесу в 2-3 рази, а одержувані покриття відрізняються більшою пластичністю, рівномірністю по товщині й рівномірністю розподілу в ньому фосфору.

Таблиця

Технічні характеристики способів виготовлення мідного аноду

Технічний параметр	№ прикладу				
	1	2	3	4	
Концентрація $Cu(BF_4)_2$ , г/дм <sup>3</sup>	-	170	160	180	
Концентрація $Cu_2P_2O_7$ , г/дм <sup>3</sup>	-	17	10	25	
Концентрація $H_3BO_3$ , г/дм <sup>3</sup>	-	30	30	30	
Концентрація $H_4P_2O_7$ , г/дм <sup>3</sup>	-	105	90	120	
Катодна густина струму, А/м <sup>2</sup>	400	1000	800	1200	
$S_a \cdot S_k$	-	3	0,5	10	
Вміст P, %	на крайніх пластинах	0,005	0,035	0,04	0,03
	на середніх пластинах	0,11	0,05	0,055	0,045
Товщина шару, мм	на крайніх пластинах	0,89	74	57	110
	на середніх пластинах	0,62	83	64	80

Економічна доцільність використання запропонованого способу обумовлена більш високою продуктивністю процесу виготовлення мідних анодів, що містять фосфор, збільшенням строку їх експлуатації й розширенням асортименту анодів.

Джерела інформації:

1. US 20030029527 C22C009/00. Phosphorized copper anode for electroplating / Yajima, Kenji; Kakimoto, Akihiro; Ikenoya, Hideyuki - Опубл.13.02.2003.

2. Федотьев Н.П., Алабашев А.Ф. и др. Прикладная электрохимия.- М.: Госхимиздат, 1962.

7

3. US4786375 Manufacture of self supporting members of copper containing phosphorus / Graydon, John W., Kirk Donald W. - Оубл.22.11.88

4. Патент России №2122048 С25С7/02, С25D3/38, Способ получения медных фосфорсодержащих электролитных анодов / Задиранов А.Н.; Потапов П.В. - Оубл.20.11.98.

88513

8

5.Пурин Б.А., Цера В.А., Озола Э.А., Вишня И. А. Комплексные электролиты в гальванотехнике.- Рига: Издательство «Лиесма», 1978.

6. Иванова Н.Д., Иванов С.В., Болдырев Е.И. Соединения фтора в гальванотехнике.-К.: Наукова думка, 1986.

---

Комп'ютерна верстка М. Мацело

Підписне

Тираж 28 прим.

---

Міністерство освіти і науки України

Державний департамент інтелектуальної власності, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

---

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601