

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **040781**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2022.07.27**

(21) Номер заявки  
**201791385**

(22) Дата подачи заявки  
**2016.01.26**

(51) Int. Cl. **C25C 7/02** (2006.01)  
**C21D 7/04** (2006.01)  
**C25C 1/08** (2006.01)  
**C25C 1/12** (2006.01)  
**C25C 1/20** (2006.01)

---

(54) **СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПЛАСТИНЧАТОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ  
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА**

---

(31) **20155057**

(32) **2015.01.27**

(33) **FI**

(43) **2018.01.31**

(86) **PCT/FI2016/050039**

(87) **WO 2016/120525 2016.08.04**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**ОУТОКУМПУ ОЮЙ (FI)**

(72) Изобретатель:  
**Максе Ян-Олоф, Бамфорт Петер,  
Пиитулайнен Тимо, Рандстрём Сара,  
Арман Генрик, Йоханссон Леннарт  
(SE)**

(74) Представитель:  
**Поликарпов А.В., Путинцев А.И.,  
Черкас Д.А., Игнатъев А.В. (RU)**

(56) **WO-A1-2008099057  
US-A-4414071  
WO-A1-2006094355  
JP-A-2009132973  
JP-A-2004043903  
EP-A1-2770076  
CN-A-103526130**

---

(57) Изобретение относится к способу изготовления пластинчатого материала, который используют в электрохимической обработке металла как часть катода, на поверхность которого осаждают металлы. Шероховатость поверхности пластинчатого материала, необходимая для адгезии между осадком металла и пластинчатым материалом, достигается с помощью по меньшей мере одной обработки в намоточной линии.

**B1**

**040781**

**040781**

**B1**

Изобретение относится к способу изготовления пластинчатого материала, который используют в электрохимической обработке металла, такой как электрорафинирование или электровыделение.

Шероховатость поверхности материала катодной пластины является важным параметром для адгезии металлов, осаждаемых электрохимическим способом в гидрометаллургической промышленности. Опыт промышленности показал, что поверхность должна быть достаточно шероховатой, чтобы обеспечить адгезию и при этом не происходило бы предварительного отделения осажденного металла, но, с другой стороны, она не должна быть слишком шероховатой, чтобы адгезионная сила не была чрезмерной, при которой удаление осажденного металла сильно затруднено или можно повредить пластины в процессе его отделения. В медной промышленности в качестве катодных пластин как для электрорафинирования, так и для электровыделения используют нержавеющие стали. Предпочтительным классом нержавеющей стали для катодных пластин является класс EN 1.4404 (316L/UNS S31603) с холоднокатаной поверхностью 2В. Нержавеющая сталь такого класса содержит обычно 10-13 мас.%, никеля, который является дорогостоящим компонентом. Поэтому в медной промышленности ищут не только более экономичные альтернативы, такие как дуплексные нержавеющие стали, используемые в качестве катодных пластин, но и более экономичные способы изготовления катодной пластины.

Электрохимическая стадия является одной из последних стадий обработки, например металлической меди. При электрорафинировании медные аноды и катоды располагают в электролитическом растворе, содержащем сульфат меди и серную кислоту. Через раствор пропускают электрический ток, вызывающий растворение меди с положительно заряженного анода и осаждение ее на отрицательно заряженный катод. Электровыделение меди осуществляют аналогичным способом, но при этом медь удаляется из раствора, осаждается на катоде, а растворение анода не происходит. Когда на катоде откладывается соответствующее количество меди, катод удаляют из раствора и осуществляют отделение меди, чтобы удалить осажденную медь с поверхности катодной пластины.

Патент США US 7807029 относится к перманентной катодной пластине из нержавеющей стали, причем катод состоит из низконикелевой дуплексной стали или стали "304" более низкого качества, при этом по меньшей мере одна из поверхностей катода имеет шероховатость поверхности, которая обеспечивает адгезию, необходимую для эксплуатационного сцепления. Эта адгезия недостаточно сильна и не предотвращает механического отделения медного осадка от поверхности. Однако желаемая адгезия в патенте США US 7807029 основана только на заранее определенных характеристиках адгезии, что для соответствующей поверхности определяет шероховатость поверхности  $R_a$ , составляющую 0,6-2,5 мкм. Никакое конкретное определение адгезии к поверхности не представлено, а также не представлен способ изготовления катодной пластины.

В публикации WO 2012/175803 описан перманентный катод и способ обработки поверхности перманентного катода. В этом способе границы зерен поверхности перманентной катодной пластины обрабатывают химически или электрохимически для достижения желаемых свойств поверхности, необходимых для адгезии осаждаемого металла на поверхности и отделения металла от поверхности.

В процитированном патенте США US 7807029 и публикации WO 2012/175803 фокусируют внимание на обработку поверхности индивидуальной и отдельной катодной пластины, используемой в качестве электрода при электрорафинировании или электровыделении. В этих ссылках ничего не говорится о том, как изготовлена индивидуальная и отдельная катодная пластина.

Цель настоящего изобретения состоит в устранении некоторых недостатков уровня техники и в обеспечении улучшенного способа изготовления пластинчатого материала для использования в электрохимической обработке металла, такой как электрорафинирование или электровыделение. Существенные признаки настоящего изобретения приведены в прилагаемой формуле изобретения.

В соответствии с настоящим изобретением пластинчатый материал используют в качестве части катода, на поверхности которого осаждают металл электрохимическим способом, таким как электрорафинирование или электровыделение. Пластинчатый материал изготавливают на намоточной линии, такой как линия холодной прокатки, достигая желаемой шероховатости поверхности, необходимой для адгезии между металлическим осадком и пластинчатым материалом. Шероховатость поверхности пластины, используемой в качестве части катода, обеспечивают по меньшей мере одной механической и/или химической обработкой на намоточной линии. Обработки для создания желаемой шероховатости поверхности могут представлять собой, например, одну или более из следующих обработок: прокатывание с нанесением узора, мокрое шлифование, сухое шлифование, дробеструйная обработка, травление, крацевание (обработка щеткой), прокатка в дрессировочной клетке или любая комбинация этих обработок.

Пластинчатый материал, подлежащий обработке в намоточной линии, преимущественно представляет собой полосу из нержавеющей стали. После окончательной обработки в намоточной линии пластинчатый материал представляет собой продукт, полученный после обработки в намоточной линии и имеющий желаемую шероховатость поверхности, который сохраняют в форме пластины, но можно предпочтительно обработать для получения формы рулона. Материал в форме пластины можно разрезать на пластины требуемых размеров, которые используют как часть катода, на поверхность которого осаждают металл электрохимическим способом. В случае, когда пластинчатый материал находится в форме рулона, его существенно легче перенести на участок, где выполняют электрохимическую обра-

ботку металла. Намотанный пластинчатый материал затем разрезают на формы, удобные в работе при проведении электрохимической обработки металла.

Намоточная линия в соответствии с изобретением преимущественно содержит технологические стадии, такие как отжиг, химическая обработка поверхности, механическая обработка поверхности, холодная прокатка. Химическая обработка поверхности может быть, например, травлением. Механическая обработка может быть, например, шлифованием, мокрым или сухим шлифованием, крацеванием и дробеструйной обработкой. Холодную прокатку можно выполнять, например, путем прокатки с нанесением рисунка. Любые комбинации этих технологических стадий могут быть использованы для получения пластинчатого материала с желаемой шероховатостью поверхности.

Согласно одному предпочтительному воплощению по изобретению намоточная линия для пластинчатого материала включает следующие обработки: предварительный отжиг и травление, холодную прокатку, шлифование, окончательный отжиг и травление.

Пластинчатый материал, обработанный в соответствии с изобретением, используют в качестве части катода в электрохимической обработке металла, где осаждаемый на пластинчатый материал металл представляет собой, например, медь, никель или серебро. Электрохимическая обработка может быть, например, электрорафинированием или электровыделением.

Для достижения желаемой шероховатости поверхности пластины, используемой в электрохимической обработке металла, адгезию в электрохимической обработке металла определяют путем измерения усилия сдвига, необходимого для отделения осажденного металла, между поверхностью пластины и металлом, осажденным на поверхность пластины. Усилие сдвига измеряют с помощью инструмента для использования в разрывной машине. Образец из пластинчатого материала, такого как нержавеющая сталь, помещают в инструмент так, чтобы образец был подвижным, но держался достаточно плотно, чтобы металлический осадок на поверхности образца оставался на стенке инструмента, где фиксируют металлический образец. Инструмент с образцом затем помещают в разрывную машину, так чтобы на образец было оказано давление, направленное вниз, а металлический осадок удерживался в фиксированном положении. Усилие сдвига, необходимое для отделения металлического осадка от образца, измеряют при опускании образца.

Изобретение описано более подробно со ссылкой на следующие чертежи, где

на фиг. 1 показано одно предпочтительное воплощение изобретения, в котором в качестве металла, осаждаемого на пластинчатый материал, используют медь, где проиллюстрирована корреляция между усилием сдвига и шероховатостью  $R_a$  поверхности;

на фиг. 2 - одно предпочтительное воплощение изобретения, в котором в качестве осаждаемого металла на пластинчатый материал используют медь, где проиллюстрирована корреляция между усилием сдвига и шероховатостью  $R_a$  поверхности в промышленном масштабе.

Влияние шероховатости поверхности и химического состава пластинчатого материала на усилие сдвига между осаждаемой медью и пластиной, используемой в электрохимической обработке меди, определяется, с одной стороны, использованием различных пластинчатых материалов, и с другой стороны, различными значениями шероховатости поверхности пластины. Чтобы определить, влияет ли сам материал пластины на усилие сдвига, пластинчатые образцы шлифуют до сходных значений шероховатости поверхности. Для определения влияния на усилие сдвига шероховатости поверхности образцам, изготовленным из одного и того же пластинчатого материала, придают различные шероховатости поверхности. Кроме того, эффект выравнивания канавок, достигаемый преимущественно шлифованием поверхности образца пластины, определяют путем создания на поверхности как шлифовальных канавок, параллельных длине образца, так и шлифовальных канавок, по существу перпендикулярных длине образца.

Медный осадок на поверхности образца пластины получают в электрохимической ячейке, где электролит, состоящий из гидратированного сульфата меди, хлорида натрия, тиомочевины и серной кислоты, имитирует промышленный электролит при электрорафинировании меди. В электрохимической ячейке для регистрации потенциала во время работы используют насыщенный каломельный электрод (НКЭ) сравнения, а в качестве противоиэлектрода - платиновую сетку. Во время электрохимического процесса воздух барботируют в электролит для содействия перемешиванию. Электрохимический процесс прекращают, когда желаемое количество меди осаждено на поверхность образца пластины.

Содержание основных химических элементов в испытываемых материалах пластин в массовых процентах приведено в следующей табл. 1.

Таблица 1

	C %	Mn %	Cr %	Ni %	Mo %	N %	Cu %
A	0,020	-	17,2	10,1	2,1	-	-
B	0,030	5,0	21,5	1,5	0,30	0,22	0,30
C	0,020	-	22,0	5,7	3,1	0,17	-

Сплав А представляет собой аустенитную нержавеющую сталь EN 1.4404 (316L/UNS S31603), которую обычно используют для катодной пластины и которая содержит в массовых процентах: менее 0,03% углерода (C), менее 2% марганца (Mn), 16,5-18,5% хрома (Cr), 10-13% никеля, 2-2,5% молибдена

(Mo) и менее 0,10% азота (N).

Сплав В представляет собой дуплексную аустенитно-ферритную нержавеющую сталь EN 1.4162 (LDX 2101/UNS32101), которая обычно содержит в массовых процентах: менее 0,04% углерода (C), 4-6% марганца (Mn), 21-22% хрома (Cr), 1,35-1,70% никеля, 0,1-0,8% молибдена (Mo), 0,2-0,25% азота (N) и 0,1-0,8% меди (Cu).

Сплав С представляет собой дуплексную аустенитно-ферритную нержавеющую сталь EN 1.4462 (2205/UNS32205), которая обычно содержит в массовых процентах: менее 0,03% углерода (C), менее 2% марганца (Mn), 21-23% хрома (Cr), 4,5-6,5% никеля, 2,5-3,5% молибдена (Mo) и 0,10-0,22% азота (N).

Для определения корреляции между шероховатостью поверхности и усилием сдвига для сплавов А - С обеспечивают различные значения шероховатости поверхности путем использования различных абразивных лент и путем использования абразивных лент, которые были более или менее изношены. Кроме того, различную шероховатость поверхности обеспечивают путем сухого или мокрого шлифования поверхности. Испытывали также поверхности, подвергнутые травлению и дробеструйной обработке, а также материал, который подвергнут дрессировке в намоточной линии.

В соответствии с изобретением определение значений шероховатости  $R_a$  поверхности (среднее значение шероховатости) выполняют с помощью измерителя шероховатости поверхности, где отсечку устанавливают на 0,8 мм и скорость прохождения иглы на 0,5 мм/с для тех образцов, у которых значение  $R_a$  составляет менее 2,26 мкм. Для образцов, имеющих значение  $R_a$  выше 2,26 мкм, отсечку устанавливают на 2,5 мм, а скорость прохождения иглы на 1 мм/с.

Каждый образец пластины был установлен в электрохимическую ячейку для получения медного осадка на поверхности каждого образца пластины. Перед началом определения усилия сдвига было отмечено, что при рассмотрении границы раздела между осажденной медью и образцом видно, что медь очень хорошо проникает в очень небольшие топографические особенности поверхности образца.

Для измерения адгезии с помощью усилия сдвига между осажденной медью и поверхностью пластины образцы с осажденной медью устанавливают в инструмент так, чтобы образец мог перемещаться, но осажденная медь оставалась в фиксированном положении. Затем инструмент устанавливают в разрывную машину, и образец катодной пластины перемещают для измерения силы, необходимой для отделения медного осадка от образца пластины.

Образцы пластин с шероховатостью  $R_a$  поверхности, а также измеренные усилия сдвига приведены в следующей табл. 2 и на фиг. 1. Также в табл. 2 приведены значения для стандартного материала. В табл. 2 термин "изношенная лента" означает абразивную ленту, которую использовали для шлифовальной обработки по меньшей мере один раз перед фактической обработкой, в то время как термин "новая лента" означает абразивную ленту, которую не использовали для обработки в соответствии с изобретением перед фактической обработкой.

Таблица 2

Испытуемый образец	Сплав	Шероховатость $R_a$ поверхности (мкм)	Усилие сдвига (Н)
Стандартная поверхность (сухое шлифование)	А	0,36	574,8
Стандартная поверхность (сухое шлифование)	В	1,87	487,5
Стандартная поверхность (сухое шлифование)	В	1,2	480,6
Дробеструйная обработка и травление	В	2,89	655,8
Испытание 1, мокрое шлифование изношенной лентой	В	0,96	262,8
Испытание 1, мокрое шлифование новой лентой	В	2,24	551,5

Испытание 2, мокрое шлифование новой лентой	В	1,55	407,5
Испытание 3, мокрое шлифование концом изношенной ленты	В	5,15	633,3
Испытание 3, мокрое шлифование концом новой ленты	В	2,26	323,9
Испытание 3, мокрое шлифование началом изношенной ленты	В	4,56	560,0
Испытание 3, мокрое шлифование началом новой ленты	В	2,18	301,0

В табл. 2 результаты основаны на трех испытаниях, где шероховатость поверхности обеспечивают путем мокрого шлифования, и одним испытанием, где шероховатость поверхности обеспечивают комбинацией дробеструйной обработки и травления. Замечено, что адгезия, определяемая усилием сдвига, увеличивается, когда значения шероховатости поверхности возрастают. По существу линейная тенденция наблюдается для поверхностей, подвергнутых мокрому шлифованию. Усилие сдвига, измеренное между пластиной и медью, осажденной на поверхность пластины, зависит от шероховатости поверхности пластины и, как показано на фиг. 1, усилие сдвига прямо пропорционально шероховатости поверхности пластины, когда шероховатость поверхности пластины обеспечивают шлифованием. Наибольшее значение усилия сдвига было получено для образца, который был комбинированно подвергнут дробеструйной обработке и травлению, а именно сначала дробеструйной обработке, а затем травлению. Кроме того, было также замечено, что при рассмотрении границы раздела между осажденной медью и поверхностью нержавеющей стали видно, что медь очень хорошо проникает в очень небольшие топографические особенности поверхности нержавеющей стали. Следовательно, шероховатость  $R_a$  поверхности, составляющая 0,7-5,5 мкм, предпочтительно 0,7-2,5 мкм, достаточна для желаемой адгезии между медным осадком и поверхностью нержавеющей стали. Таким образом, усилие сдвига составляет 250-800Н, предпочтительно 250-650Н.

Зависимость между шероховатостью поверхности и усилием сдвига была также показана в промышленном масштабе, и результаты приведены в табл. 3 и соответственно на фиг. 2 для сплава В.

Таблица 3

Образец	Шероховатость $R_a$ поверхности (мкм)	Усилие сдвига (Н)
1	0,92	302
2	1,01	397
3	1,1	509
4	0,99	409
5	1,25	521
6	1,35	509
7	1,31	656
8	1,33	507
9	1,18	505
10	1,18	506
11	1,12	516
12	1,09	474
13	1	521
14	1,18	492
15	0,89	370
16	1,27	624

Результаты испытаний, приведенные в табл. 3 и на фиг. 2, показывают, что шероховатость поверхности и усилие сдвига имеют линейную зависимость друг от друга. Кроме того, результаты для адгезии, измеряемой усилием сдвига, находятся по существу в тех же пределах, что и значения усилия сдвига в лабораторном масштабе.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ изготовления металлической ленты в форме рулона, которую используют в электрохимической обработке металла в качестве катода, на поверхности которого осаждают металл, отличающийся тем, что металлическую ленту изготавливают на линии холодной прокатки так, что шероховатость поверхности металлической ленты, необходимую для адгезии между металлическим осадком и металличе-

ской лентой, формируют с помощью по меньшей мере одной обработки в линии холодной прокатки металлической ленты, при этом шероховатость поверхности металлической ленты Ra составляет 0,7-5,5 мкм, и усилие сдвига, необходимое для отделения металлического осадка от металлической ленты, составляет 280-800Н.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что формирование требуемой шероховатости поверхности металлической ленты выполняют механически.

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что формирование требуемой шероховатости поверхности металлической ленты включает мокрое шлифование.

4. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что формирование требуемой шероховатости поверхности металлической ленты включает сухое шлифование.

5. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что формирование требуемой шероховатости поверхности металлической ленты включает дробеструйную обработку.

6. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что формирование требуемой шероховатости поверхности металлической ленты включает крацевание.

7. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что формирование требуемой шероховатости поверхности металлической ленты включает прокатывание с нанесением узора.

8. Способ по п.1, отличающийся тем, что формирование требуемой шероховатости поверхности металлической ленты выполняют химически.

9. Способ по п.1, отличающийся тем, что формирование требуемой шероховатости поверхности металлической ленты выполняют механически и химически.

10. Способ по п.9, отличающийся тем, что формирование требуемой шероховатости поверхности металлической ленты включает дробеструйную обработку и травление.

11. Способ по любому из пп.1-10, отличающийся тем, что формирование требуемой шероховатости поверхности металлической ленты включает несколько обработок.

12. Способ по любому из пп.1-11, отличающийся тем, что средняя шероховатость Ra поверхности металлической ленты составляет 0,7-2,5 мкм.

13. Способ по любому из пп.1-11, отличающийся тем, что усилие сдвига, необходимое для отделения металлического осадка от металлической ленты, составляет 250-650 Н.

14. Способ по любому из пп.1-13, отличающийся тем, что металлическая лента предназначена для электрохимической обработки меди.

15. Способ по п.14, отличающийся тем, что металлическая лента предназначена для электрорафинирования меди.

16. Способ по п.14, отличающийся тем, что металлическая лента предназначена для электровыделения меди.

17. Способ по любому из пп.1-13, отличающийся тем, что металлическая лента предназначена для электрохимической обработки серебра.

18. Способ по п.17, отличающийся тем, что металлическая лента предназначена для электрорафинирования серебра.

19. Способ по п.17, отличающийся тем, что металлическая лента предназначена для электровыделения серебра.

20. Способ по любому из пп.1-13, отличающийся тем, что металлическая лента предназначена для электрохимической обработки никеля.

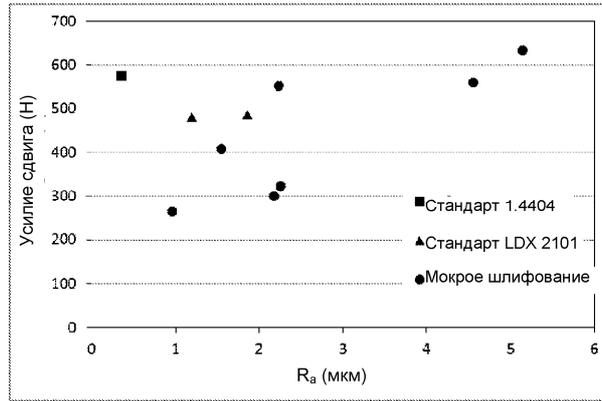
21. Способ по п.20, отличающийся тем, что металлическая лента предназначена для электрорафинирования никеля.

22. Способ по п.20, отличающийся тем, что металлическая лента предназначена для электровыделения никеля.

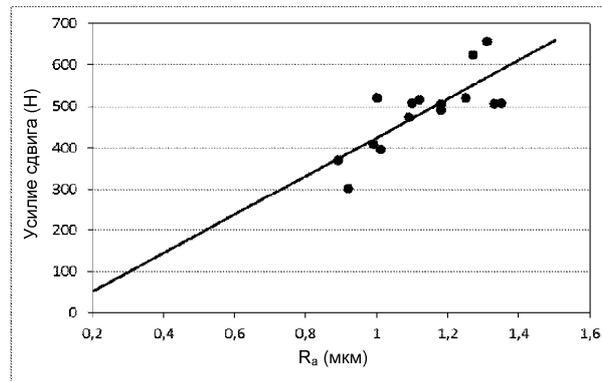
23. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что металлическая лента как продукт из линии холодной прокатки изготовлена из аустенитной нержавеющей стали, которая содержит, мас.%.: менее 0,03% углерода (C), менее 2% марганца (Mn), 16,5-18,5% хрома (Cr), 10-13% никеля, 2-2,5% молибдена (Mo) и менее 0,10% азота (N).

24. Способ по любому из предшествующих пп.1-22, отличающийся тем, что металлическая лента как продукт из линии холодной прокатки изготовлена из дуплексной аустенитно-ферритной нержавеющей стали, которая содержит, мас.%.: менее 0,04% углерода (C), 4-6% марганца (Mn), 21-22% хрома (Cr), 1,35-1,70% никеля, 0,1-0,8% молибдена (Mo), 0,2-0,25% азота (N) и 0,1-0,8% меди (Cu).

25. Способ по любому из пп.1-22, отличающийся тем, что металлическая лента как продукт из линии холодной прокатки изготовлена из дуплексной аустенитно-ферритной нержавеющей стали, которая содержит, мас.%.: менее 0,03% углерода (C), менее 2% марганца (Mn), 21-23% хрома (Cr), 4,5-6,5% никеля, 2,5-3,5% молибдена (Mo) и 0,10-0,22% азота (N).



Фиг. 1



Фиг. 2

