



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **113652** (13) **C2**  
(51) МПК (2016.01)

**C23C 22/40** (2006.01)

**C23F 11/18** (2006.01)

**C09K 13/00**

**B32B 15/04** (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

<p>(21) Номер заявки: <b>а 2015 00065</b></p> <p>(22) Дата подання заявки: <b>05.01.2015</b></p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: <b>27.02.2017</b></p> <p>(41) Публікація відомостей про заяву: <b>11.07.2016, Бюл.№ 13</b></p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: <b>27.02.2017, Бюл.№ 4</b></p>	<p>(72) Винахідник(и): <b>Штефан Вікторія Володимирівна (UA), Шев'якін Сергій Володимирович (UA), Чудеса Марина Анатоліївна (UA)</b></p> <p>(73) Власник(и): <b>НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", вул. Фрунзе, 21, м. Харків, 61002, Україна (UA)</b></p> <p>(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: UA 43438 U, 10.08.2009 UA 88144 C2, 25.09.2009 UA 21244 U, 15.03.2007 SU 346406 A, 28.07.1972 SU 827613 A, 07.05.1981 US 2850419 A, 02.09.1958 US 3314811 A, 18.04.1967 JP 0953192 A, 25.02.1997, abstract SU 1678900 A1, 23.09.1991 Орехова В.В. Полілігандні електроліти в гальваностегії / В.В. Орехова, Ф.К. Андрющенко; Х.: Видав-во Вища школа, 1979. - 143 с. Лютая М.А. Пассивация серебра в вольфраматных растворах / М.А. Лютая, В.В. Штефан, С.В. Шевякин // Студенческие конференции: Сучасна хімія та хімічна технологія: теорія та практика. - НТУ «ХПИ». - 2014. - С.53</p>
---	--

## (54) ЕЛЕКТРОЛІТ ДЛЯ ПАСИВАЦІЇ СРІБЛА ТА СРІБНИХ ПОКРИТТІВ

### (57) Реферат:

Винахід належить до галузі металургії. Електроліт для пасивації срібла та срібних покриттів містить 20-60 г/л хлориду калію, 10-180 г/л молібдату або вольфрамату калію і 10-30 г/л гіпосульфїту калію. Електроліт забезпечує формування покриття на сріблі, яке виявляє високу корозійну стійкість.

UA 113652 C2



Винахід належить до металургії, зокрема технології одержання захисно-декоративних покриттів на сріблі та срібних покриттях шляхом пасивації, і може бути використаний у побутовій техніці, електроніці, авіаційній галузі, ювелірній промисловості тощо.

Незважаючи на те, що срібло належить до благородних металів, але воно все одно піддається корозії. Її викликають безліч зовнішніх чинників, одним з найбільш впливових є сірка та її сполуки, які при взаємодії зі сріблом утворюють сульфід срібла, має чорний або сірий колір, що негативно відображається на зовнішньому вигляді та властивостях металу. Багаточисельні методи, які нині накопичені в практиці у напрямку захисту поверхні срібла від корозії це покриття срібла плівками інших, більш стійких, металів; пасивування в розчинах неорганічних солей; застосування захисних шарів органічних лаків; інгібування в розчинах високомолекулярних органічних сполук. Найпоширенішим з них є пасивування срібла у розчинах солей.

Відомий електроліт захисту покриття "TENARIS" [1] для поверхневої хімічної обробки срібла та срібних покриттів в розчині, склад якого є комерційною таємницею. Технічні дані щодо застосування розчину: завантаження деталей при температурі 30-55 °C протягом 5-20 хв., рН 4-10. Однак основні компоненти електроліту швидко виснажуються, внаслідок чого утворюється неякісне покриття. Коректувати розчин неможливо, так як нерозкритий його склад.

Найбільш близьким до винаходу за технічною суттю та досягнутим позитивним ефектом є електроліт пасивації срібла та срібного покриття в розчині складу, г/л [2]:

хромат калію, $K_2CrO_4$	100
хлорид калію, KCl	50
гідроксид амонію, $NH_4OH$	15
температура, °C	60
час пасивації, хв.	1.

Однак, описаний вище склад електроліту наповнення не є економічним та екологічно безпечним, так як сполуки б-валентного хрому токсичні.

В основу винаходу поставлено задачу створення електроліту для одержання корозійностійкого оксидного покриття на сріблі та срібних покриттях та виключення необхідності застосування токсичних речовин.

Поставлена задача вирішується тим, що електроліт, який містить хлорид калію, згідно з винаходом, додатково містить молібдат або вольфрамат калію та гіпосульфит калію при такому співвідношенні компонентів, г/л:

молібдат або вольфрамат калію, $K_2WO_4$ , $K_2MoO_4$	10-180
хлорид калію, KCl	20-60
гіпосульфит калію, $K_2S_2O_3$	10-30
температура, °C	60
час пасивації, хв.	1-3.

Необхідність вибору параметрів обробки у вищевказаних межах обумовлена наступними обставинами. Введення до складу розчину оксометалатів вольфраму обумовлене необхідністю формування захисного конверсійного покриття на сріблі та срібному покритті. Основним аргументом, що визначив вміст в розчині молібдату або вольфрамату калію у межах 10-180 г/л, є належність оксометалату до групи окисників. Збільшення вмісту оксометалату в розчині вище за 180 г/л призводить до різкого розтравлювання срібла, що знижує захисні властивості покриттів. Зменшення вмісту оксометалатів нижче 10 г/л зумовлює необхідність збільшення тривалості обробки, але і отримані покриття слабо зчеплені з основою та мають низькі захисні властивості.

Введений в розчин гіпосульфит калію, у кількості 10-30 г/л, виступає постачальником лігандів, утворює комплекси з катіонами срібла та зсуває електродний потенціал в більш електронегативну область, що дає можливість вольфрамату виступати як окисник, щоб утворювати нестехіометричні оксиди. Збільшення вмісту гіпосульфиту калію вище за 30 г/л в розчині призводить до різкого розтравлювання срібла, а зменшення вмісту нижче 10 г/л не дозволяє утворювати необхідні комплекси.

Введення хлориду калію забезпечує наявність хлорид-іонів, які виступають депасиваторами для усунення природної оксидної плівки на сріблі, що забезпечує прискорення процесу утворення покриття. Введення хлориду калію у кількості менше 20 г/л, призводить до утворення неякісного конверсійного покриття, при цьому збільшення вмісту депасиватору понад 60 г/л не змінює характеристик покриття, до того ж можливий розвиток локального виду корозії.

Запропонований електроліт для одержання захисного покриття на сріблі та срібному покритті застосовують таким чином.

У ванну, футеровану хімічностійким матеріалом (наприклад, пластиком), наливають гарячу воду (60-70 °С) на 2/3 об'єму. При перемішуванні розчиняють 30 г/л молібдату або вольфрамату калію, додають розрахункову кількість гіпосульфїту калію та хлорид калію. Доливають воду до необхідного об'єму.

5 Деталі із срібла або срібним покриттям після стандартної підготовки їх поверхні піддають пасивації протягом 1-3 хв. при температурі електроліту не більше 60 °С. В результаті обробки на поверхні деталей утворюється захисне покриття. Потім деталі промивають у воді і сушать.

Захисні властивості покриттів [3], визначені на потенціостаті IPC-Pro 8.64, наведено в таблиці.

10 При обробці деталей у нетоксичному розчині молібдату або вольфрамату калію утворюються стічні води, які легко очищувати шляхом введення кислоти, внаслідок чого утворюються нерозчинні осади.

15 Для покращення захисних властивостей покриттів в жорстких умовах експлуатації, наприклад, в морському середовищі або забрудненій промисловій зоні, на поверхню оброблених деталей рекомендують наносити лакофарбові покриття.

Таблиця

Показники відомих та запропонованого електролітів, а також захисні властивості одержаних покриттів

Склад електроліту, властивості покриттів	Відомі електроліти		Запропонований			електроліт	
	"TENARIS"	Прототип	1	2	3	4	5
Обробка в розчині, що містить компоненти:							
хромат калію, г/л		100					
хлорид калію, г/л	-	50	20	30	45	50	60
гідроксид амонію, г/л	-	15	-	-	-	-	-
гіпосульфїт калію, г/л	-	-	10	10	15	20	30
молібдат або вольфрамат калію, г/л	-	-	10	15	45	150	180
кислотність розчину, рН	7	-	-	-	-	-	-
температура обробки, °С	40	60	60	60	60	60	60
тривалість обробки, хв.	10	1	3	1	3	2	1
токсичність розчину	невідомо	токсичний	нетоксичний				
швидкість корозії, мкА/	невідомо	0,42	0,52	0,29	0,17	0,23	1,1

Показники відомих та запропонованого електролітів, а також захисні властивості одержаних покриттів наведені в таблиці. В цій таблиці надано приклади реалізації способів при параметрах обробки, що відповідають середньому значенню приклад (3), нижній межі (2), верхній межі (4), менше нижньої межі (1) та більше верхньої межі (приклад 5).

20 Як видно із таблиці, досягнення більш високого технічного результату при використанні запропонованого електроліту в порівнянні з відомими електролітами підтверджується підвищенням захисних властивостей покриттів.

25 Джерела інформації:

1. <http://www.elite-ms.ru/product/416>

2. Орехова В. В., Андрущенко Ф. К. Полілігандні електроліти в гальваностегії - Х.: Видав-во Вища школа, 1979. - 143 с.

30 3. J. Hofmann, D. W. Wabner Metalloberfläche angewandte elektrochemie 1972. - 88 p.

#### ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

35 Електроліт для пасивації срібла та срібних покриттів, що містить хлорид калію, який відрізняється тим, що додатково містить молібдат або вольфрамат калію і гіпосульфїт калію, при такому співвідношенні компонентів, г/л:

хлорид калію 20-60  
 молібдат або вольфрамат калію 10-180  
 гіпосульфїт калію 10-30.

---

Комп'ютерна верстка О. Гергіль

---

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

---

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