



УКРАЇНА

(19) UA (11) 3837 (13) U

(51) 7 C25D3/18

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

**ОПИС**  
**ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ**  
**НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ**

видається під  
відповідальність  
власника  
патенту

**(54) ЕЛЕКТРОЛІТ ОСАДЖЕННЯ СПЛАВУ Ni-Ag**

1	2																
<p>(21) 2004032134 (22) 23.03.2004 (24) 15.12.2004 (46) 15.12.2004, Бюл. №12, 2004р. (72) Школьникова Тетяна Василівна, Байрачний Володимир Борисович, Куковицький Миколай Миколайович (73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ" (57) Електроліт осадження сплаву Ag-Ni, який містить тіосульфат срібла та хлорид нікелю, який відрізняється тим, що додатково містить суль-</p>	<p>фамат нікелю, хлорид натрію, борну кислоту при наступному співвідношенні компонентів (г/дм<sup>3</sup>) та режиму електролізу:</p> <table border="1"> <tbody> <tr> <td>тіосульфат срібла (в перерахунку на срібло)</td> <td>1-2</td> </tr> <tr> <td>хлорид нікелю</td> <td>32-35</td> </tr> <tr> <td>сульфамат нікелю</td> <td>200-250</td> </tr> <tr> <td>хлорид натрію</td> <td>10-15</td> </tr> <tr> <td>борна кислота</td> <td>30-35</td> </tr> <tr> <td>температура, °C</td> <td>20-25</td> </tr> <tr> <td>густина струму, А/дм<sup>2</sup></td> <td>0,5-0,9</td> </tr> <tr> <td>pH</td> <td>4-5</td> </tr> </tbody> </table>	тіосульфат срібла (в перерахунку на срібло)	1-2	хлорид нікелю	32-35	сульфамат нікелю	200-250	хлорид натрію	10-15	борна кислота	30-35	температура, °C	20-25	густина струму, А/дм <sup>2</sup>	0,5-0,9	pH	4-5
тіосульфат срібла (в перерахунку на срібло)	1-2																
хлорид нікелю	32-35																
сульфамат нікелю	200-250																
хлорид натрію	10-15																
борна кислота	30-35																
температура, °C	20-25																
густина струму, А/дм <sup>2</sup>	0,5-0,9																
pH	4-5																

Корисна модель відноситься до гальванотехніки, електролітів осадження сплавів Ni-Ag і може бути використана у гетерогенному каталізі при окисленні монооксиду вуглецю, альдегідів, газових викидів в хімічних технологіях та на транспорті. Найбільш розповсюджені нікель-металеві (Cu, Pd, Pt) каталізатори швидко дезактивуються, однак разом з тим відомо, що більшу ефективність каталітичні матеріали отримують, в разі їх модифікування, певними домішками. В даному винаході досліджені умови катодного осадження сплаву нікелю з сріблом (3-5%) з сульфаматотіосульфатних електролітів з метою отримання крупнокристалічних покриттів товщиною 20-30мкм.

Поширеним у промисловості електролітом для осадження сплавів зі значним вмістом нікелю, та домішками срібла [Вячеславов П.М. Электролитическое осаждение сплавов. – Л.: Машиностроение, 1986, 109с.] є комплексний пірофосфатно-цианістий електроліт. В цьому електроліті срібло вводиться у вигляді ціанідного комплексу, а нікель у вигляді пірофосфатного комплексу у присутності надлишку пірофосфата калія.

Тривалий час для нанесення покриттів на деталі з заліза та його сплавів застосовувався пірофосфатно-ціаністий електроліт, що має, ряд недоліків:

1) вміст ціанідних комплексів свідчить про токсичність електроліту, що вимагає певних заходів безпеки при експлуатації розчину і знешкодженні стічної води;

2) осадження сплаву з цього електроліту ускладнюється низьким катодним виходом за струмом;

3) труднощі пов'язані з анодним процесом із-за пасивації нікелевого електроду.

Найбільш близький по складу до замовляемого є тіосульфатний електроліт осадження сплавів зі значним вмістом срібла, та домішками нікелю [Справочник по электрохимии. Под ред., А.М. Сухотина., Л.: Химия, Ленинградское отделение, 1981, с.306], що містить, (г/дм<sup>3</sup>):

Хлорид срібла AgCl	25
Хлорид нікелю NiCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	300
Тіосульфат натрію Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	150

Температура електроліту 20°C, катодна густина струму 0,75 А/дм<sup>2</sup>.

UA (19) 3837 (11) 3837 (13) U

Недоліками прототипу є:

1) мала електропровідність електроліту, що приводить до одержання нерівномірного за структурою шару осаду;

2) необхідність проведення спочатку сріблення для забезпечення адгезії покриття з основою;

3) тіосульфатні розчини стійкі проти розкладу тільки при окремому зберіганні;

4) високий вміст іонів срібла, що призводить до необхідності багаторазового корегування електроліту;

5) практично одноразове використання розчину, який містить дорогоцінний метал, погано характеризує цей електроліт з економічного боку.

В основу корисної моделі поставлена задача удосконалення електроліту шляхом введення в розчин компонентів, які стабілізують склад електроліту. Зменшити кількість іонів срібла тим що, для осадження сплаву буде використано електроліт зі значним вмістом іонів нікелю, та домішками іонів срібла (1-3%). Це дозволяє збільшити каталітичну активність нікелю у декілька раз у порівнянні з чистим нікелем. Зменшення токсичності, та поліпшення умов експлуатації. Поставлена задача вирішується тим, що в електроліт, який містить хлорид срібла, тіосульфат натрію та хлорид нікелю додається сульфамат нікелю, хлорид натрію та борна кислота при наступному співвідношенні компонентів (г/дм<sup>3</sup>):

Тіосульфат срібла (у перерахунку на метал)	1-2
Хлорид нікелю	32-35
Сульфамат нікелю	200-250
Хлорид натрію	10-15
Борна кислота	30-35

Запропонований електроліт може бути використаний для нанесення покриттів на деталі заліза і його сплавів при температурі 20-25°C, густина струму  $j_k=0,5-0,9A/dm^2$ . Для одержання кращого зчеплення покриття з основою рекомендується авантаження під струмом. Необхідна періодична фільтрація електроліту, перемішування. Співвідношення анодної та катодної поверхні не менш 2:1. При зменшенні концентрації срібла у електроліті, його треба поповнювати розчином тіосульфатного електроліту.

Електроліт готують таким чином: в окремих емкостях у теплій воді розчиняють середньо рецептурні кількості сульфамату нікелю, хлориду натрію, борну кислоту. Розчини декантують у робочу ванну. Потім обережно, маленькими порціями, при постійному перемішуванні доливають розчин готового тіосульфатного електроліту. Він готується з свіжевиготовленого хлориду срібла, який вводять у розчин тіосульфату натрію з утворенням застосування комплексних іонів  $[Ag(S_2O_3)]^{3-}$ . Доводять розчин до заданого рівня, вимірюють рН. Корегування рН відбувається додаванням розведених розчинів гідроксиду натрію і сірчаної або сульфамінової кислоти.

На катоді осаджується компактне покриття у вигляді сплаву Ni-Ag, склад якого може

змінюватись у широкому діапазоні. При невеликій кількості срібла у сплаві різко змінюється активність каталізатора, зростає енергія взаємодії реагентів.

Сплав осаджували на сталь марки 08КП. Підготовка зразків перед нанесенням покриття здійснювалась відповідно до відомих технологічних операцій. Перед осадженням рекомендується мідніння. Іспити проводились при температурі 20-25°C.

Для обґрунтування граничних концентрацій компонентів та умов електролізу були приготовлені декілька розчинів. Для порівняння аналогічні іспити були проведені для електроліту-прототипу. Конкретні приклади демонструють використання корисної моделі, приведені у таблиці.

Дані, приведені в таблиці свідчать, що концентрація комплексних тіосульфатних іонів срібла, в перерахунку на метал, найбільш сприятлива - 2г/дм<sup>3</sup>. Використання електроліту де кількість срібла 1г/дм<sup>3</sup> призводить до зменшення виходу за струмом та каталітичної активності сплаву. Збільшення концентрації срібла до 3г/дм<sup>3</sup> також погіршує каталітичну активність сплаву за рахунок зниження зчеплення з основою та відшарування покриття. На умови осадження сплаву Ni-Ag впливає концентрація ліганда - тіосульфата натрію. Зниження її до величин менших за 25г/дм<sup>3</sup> впливає на погіршення стабільної роботи електроліту через зміну будови комплексних іонів срібла, що призводить до відшарування каталітичних покриттів, через можливе контактне осадження срібла.

Збільшення кількості тіосульфата натрію, більше 35г/дм<sup>3</sup> недоцільне, тому що практично не впливає на режим електролізу та властивості покриття. Оптимальною кількістю хлориду нікелю є 32г/дм<sup>3</sup>, а сульфамата нікелю 200г/дм<sup>3</sup>. Зменшення концентрації цих солей призводить до зміни складу сплаву, а збільшення не має впливу на режим електролізу і зумовлює збільшення витрат сполук нікелю. Хлорид нікелю впливає на анодний процес і за рахунок активуючої дії хлоридних аніонів зменшує пасивацію анодів. Аналогічно діє хлорид натрію з концентрацією 12г/дм<sup>3</sup>.

Густина струму в запропонованому електроліті складає 0,5÷0,8A/dm<sup>2</sup>.

Зменшення її величини менше за 0,5A/dm<sup>2</sup> не забезпечує необхідну швидкість осадження сплаву заданої каталітичної активності, зменшує вихід за струмом, а збільшення її понад 0,8A/dm<sup>2</sup> призводить до утворення губчатих, рихлих осадів сплаву з незадовільним зчепленням з основою.

Таким чином, осадження сплаву Ni-Ag з запропонованого електроліту оптимального складу (таблиця, електроліт №2) забезпечує отримання каталітичних покриттів високої активності (99÷100%), які не відшаровуються при циклічних термоударах (t=20÷250°C). Витрати срібла при електролізі незначні (1÷3% вагових) в сплаві, що в порівнянні з використанням платинових каталізаторів має суттєву економічну доцільність.

Таблиця

Склад електролітів (г/дм <sup>3</sup> ), режим електролізу, властивості електролітів, та якість покриття	Приклади електролітів															Відомий	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15		
Тіосульфат срібла (перерахунок на метал)	1	2	3	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	-	
Хлорид срібла	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	25	
Тіосульфат натрію	30	30	30	25	30	35	30	30	30	30	30	30	30	30	30	150	
Хлорид нікелю	32	32	32	32	32	32	30	34	35	32	32	32	32	32	32	300	
Сульфамат нікелю	200	200	200	200	200	200	200	200	200	180	200	250	200	200	200	-	
Хлорид натрію	10	12	10	10	10	10	10	10	10	10	10	11	10	12	15	-	
Борна кислота	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	-	
Густина струму, А/дм <sup>3</sup>	0,5	0,6	0,8	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,75	
Температура, °С	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
Вихід за струмом, %	98	100	96	96	99	97	98	100	98	96	99	96	99	98	95	94-96	
Зовнішній вигляд	*сірий,		темносірий			сірий	темносірий	*світлосірий		чорний			*світлосірий			сірий	
Каталітична активність, %	98	100	96	95	98	97	96	99	97	95	99	97	94	98	94	90-93	
Міцність зчеплення, нагріванням t=250°C	не відшаровується		Відшаровується			-	-	-	не відш		відш	не відш	-	Відшаровується частково			Не відшаровується

\* покриття крупнокристалічне