

УДК 544.642

## ЕКОНОМІЧНО ВИГІДНІ ЕЛЕКТРОЛІТИ НАНЕСЕННЯ МЕТАЛЕВОГО СРІБЛА

Ткаченко О. В., Сорокіна О. Є.

Київський національний університет технологій та дизайну

**Мета.** Проаналізувати властивості і поведінку стандартних електролітів нанесення срібних покриттів та запропонувати ефективний електроліт сріблення і надати технологічні прийоми запобігання потемніння катодних відкладень цього металу.

**Методика.** Аналіз кривих поляризації та дослідження в електрохімічних комірках Хулла та ваннах промислового електролізу.

**Результати.** Визначено варіант самого ефективного та недорогого електроліту нанесення срібла на різні основи (в тому числі і алюміній) і рекомендовано його для використання в промисловому електролізері для нанесення срібних покриттів.

**Наукова новизна.** Запропоновано технологічні операції по нанесенню покриттів срібла на вироби з різних металів. Рекомендується новий розчин для запобігання потемніння покриттів срібла.

**Практична значимість.** Знайдені електроліти для економного використання технологій електроосадження срібла і запропонований розчин для запобігання появи темних плям на осадах цього металу.

**Ключові слова:** срібло, потенціал, ціанідні розчини, пірофосфатний електроліт

Металеve срібло знаходить дуже широке застосування і усіх галузях народного господарства.

Цей благородний метал чудово проводить електричний струм, є корозійностійким і хімічно інертним. Покриття цього металу широко використовуються в побуті. Зараз шари срібла використовуються як бактерицидне покриття з метою покращення гігієни.

Треба підкреслити особливу роль цього металу в спеціальних технологіях. Сучасна система електронних комунікацій та спостереження широко використовує покриття зазначеним металом в НВЧ приладах. Що дуже цінно, такі покриття дозволяють використовувати керамічні технології, які працюють в високотемпературних діапазонах [1, 2].

Металеve срібло має достатньо високий електропозитивний електродний потенціал, і по цьому показнику поступається лише золоту. Органічні речовини в таких умовах майже не адсорбуються, оскільки при таких електричних полях витискаються діполями води. Виключення можуть складати речовини типу алкілсульфатів.

Такі обставини унеможливають застосуванню органічних адсорбатів (по Лошкарьову), які дуже ефективно використовують для отримання блискучих осадів майже всіх металів : олова, нікеля, цинку, кадмія.

### **Постановка завдання**

Дослідити властивості стандартних електролітів нанесення срібних покриттів та запропонувати ефективний, економічний електроліт. І надати технологічні прийоми запобігання потемніння катодних відкладень срібла.

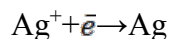
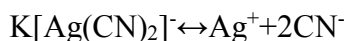
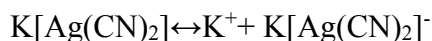
### **Результати досліджень**

З причин неможливості застосувати регулятори росту катодних відкладень, що діють за механізмом адсорбційної хімічної поляризації, в промисловому електролізі застосовують принцип підвищення поляризації за рахунок використання комплексних електролітів [3].

Якщо в гальванотехніці не використовувати органічні блискоутворювачі або комплексні електроліти, при стандартних густинах струму можна отримати лише рихлі, шорохуваті з дендритами осади, що погано зчеплені з основним металом, і які легко окислюються та кордують.

Виключення складає лише хром, що дає компактні осади при дуже великих густинах струму (80-100 А/дм<sup>2</sup>).

Як буде показано далі, в якості лігандів в технологічному електролізі використовують ціанідні комплекси . Тоді згідно до теорії Леблана і Шика [4]. Механізм відновлення іонів срібла з ціанідного комплексу перебігає таким чином:



При більш детальних дослідженнях було встановлено, що цей механізм більш складний, і має деякі відхилення від схеми Леблана і Шика.

Промисловий електроліз оперує багато разів перевіреними електролітами, що працюють стало, мають мінімум недоліків – тобто є технологічними.

Електроліт 1 являє собою класичний приклад розчину з мінімальною кількістю компонентів, з широким діапазоном концентрацій (максимальна концентрація компонента в 1,5 рази більше мінімальної), табл. 1 [5].

Таблиця 1

## Склад електроліту нанесення срібла

| № | Найменування хімікатів | Концентрація в розчині, г/л | Температура, С° | Густина струму, А/дм <sup>2</sup> | Швидкість осадження, мкм/год | Аноди            |
|---|------------------------|-----------------------------|-----------------|-----------------------------------|------------------------------|------------------|
| 1 | Діціаноаргентат калія  | 20-30                       | 18-30           | 0,3-1,5                           | 0,15-0,75                    | Метал еве срібло |
| 2 | Ціанід калія технічний | 20-40                       |                 |                                   |                              |                  |
| 3 | Калія карбонат         | 20-30                       |                 |                                   |                              |                  |

Цей простий електроліт має певні недоліки. Він потребує монтажу спеціальних систем розчинення ціанідних речовин з захисною розводкою комунікацій, систем уловлювання та окремої схеми нейтралізації гіпохлоритами.

Окрім того, осадки він дає напівблискучі, а для зменшення шоруховатості треба застосувати систему електричного реверсу з періодичним регулюванням.

Другий електроліт для промислового електролізу наведений в табл. 2.

Таблиця 2

## Склад електроліту нанесення срібла

| № | Найменування хімікатів                  | Концентрація в розчині, г/л | Температура, С° | Густина струму, А/дм <sup>2</sup> | Швидкість осадження, мкм/год | Аноди                      |
|---|---|-----------------------------|-----------------|-----------------------------------|------------------------------|----------------------------|
| 1 | Нітрат срібла(в перерахуванні на метал) | 36-38                       | 18-50           | 0,5-2,0                           | -                            | Ag-метал<br><br>рН 8,0-8,7 |
| 2 | Калію пірофосфат                        | 200-250                     |                 |                                   |                              |                            |
| 3 | Калію роданід                           | 300-350                     |                 |                                   |                              |                            |
| 4 | Натрію тіосульфат                       | 1-50                        |                 |                                   |                              |                            |
| 5 | Препарат СВ-104 П                       | 0,6-0,8                     |                 |                                   |                              |                            |

В електрохімічних дослідженнях надзвичайно важливим є аналіз вольт-амперних характеристик. Такого типу криві наведені на рис. 1, де поляризація катоду (електрода, на якому осаджуються іони аргентуму) розглядається в залежності від типу електролітів.

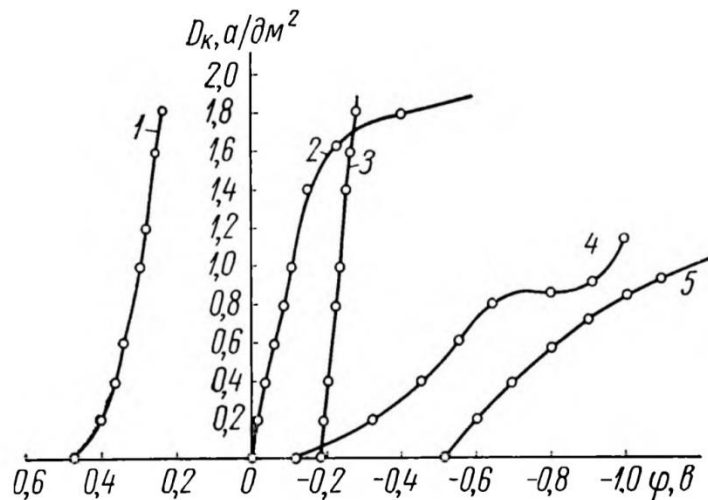


Рис. 1. Катодна поляризація електроосадження іонів срібла для електролітів: 1-пірофосфатний, 2-роданистий, 3-йодистий, 4-ферроціанідний, 5-ціанідний [4]

Для практичного застосування ця залежність дуже інформативна. З неї випливає висновок, про достатньо слабку константу нестійкості комплексу в пірофосфатному електроліту в протилежність ціанідному. В розчин іодів комплекс знайдено міцніший в порівнянні з пірофосфатами.

Специфіка роботи з ціанідами надзвичайно складна, до того ж ціанід постійно розкладається, продукти розкладу (карбонати) ускладнюють роботу, дають поруватість і дуже часто електроліти виливають і замінюють на нові.

Зрозуміло, що нейтралізація ціанідів, де є додатково іони основного металу строгого обліку (срібло), тягне за собою масу величезних проблем.

Іодідні електроліти в цьому плані мають значно більші переваги.

Нами пропонується електроліт наступного складу (табл. 3):

Таблиця 3

**Склад іодидного електроліту нанесення срібла**

| № | Найменування нанесення покриттів | Концентрація в розчині, г/л | Температура С° | Густина струму, А/дм <sup>2</sup> | Аноди           |
|---|----------------------------------|-----------------------------|----------------|-----------------------------------|-----------------|
| 1 | Срібло                           | 15-20                       | 20-50          | 0,2-2,5                           | Металеве срібло |
| 2 | Іодид калія                      | 400-460                     |                |                                   |                 |
| 3 | Препарат ДС-10                   | 3-5                         |                |                                   |                 |
| 4 | Камфара                          | 1-3                         |                |                                   |                 |

При порівнянні економічних показників табл. 1 та табл. 2, можна зробити висновок, що пірофосфатний електроліт є економічно вигідним.

Результати демонструють, що використання срібних покриттів для покриття виробів спеціальної техніки, диктує необхідність подальшого використання пайки, що ускладнюється схильністю срібних покриттів до потемніння.

Проблема вирішується шляхом використанням технології подальшої обробки виробів у спеціальному електроліті.

Як витікає з властивостей металевого срібла, його гальванічні покриття є катодними по відношенню до майже всіх металів, і воно рекомендується для забезпечення низького контактного опору (для підвищення поверхневої електропровідності). Воно схильне до потемніння. Інколи на такому покритті виникають дендритоподібні нарости, які викривляють параметри роботи електронних виробів спеціального та військового призначення.

Спеціальну хроматну плівку можливо отримати в електроліті наступного складу в г/л (табл. 4):

Таблиця 4

| №  | Найменування хімікатів | Хімічна формула | Кількість, г/л | Температура, °С розчину |
|----|------------------------|-----------------|----------------|-------------------------|
| 1. | Хромовокислий калій    | $K_2CrO_4$      | 100-150        | 18-22                   |
| 2. | Вуглекислий натрій     | $Na_2CO_3$      | 1-2            |                         |

При  $D_k=1$  а/дм<sup>2</sup> тривалість обробки 35 хв, а при  $D_k=3$  а/дм<sup>2</sup> час зменшується до 20 хв. Після обробки деталі промивають, сушать при температурі 60-70<sup>0</sup> С на протязі 5-10 хв. В результаті такої обробки плівка стає щільною, міцною, еластичною і добре захищає від потемнінь.

### **Висновки**

1. Проаналізовано сучасний стан технології нанесення срібних покриттів на різні основи з метою отримання компактних та напівблискучих катодних відкладень. Наведено механізм неможливості адсорбції органічних речовин на електродній поверхні електропозитивних металів.

2. Зроблено висновок, що для отримання якісних металевих осадів необхідно використовувати спеціальні комплексні електроліти. Доведено, що за економічними показниками пірофосфатні електроліти є більш ефективними ніж шкідливі ціанідні. Нами розроблено та запропоновано в пірофосфатному середовищі електроліт нанесення срібла з використанням препарату ДС-10.

3. Параметры работы электролита нанесения серебра мiстять велику кількість технологiчних показників, яка може бути основою для розробки технологiї процесу.

**Список використаних джерел**

1. Белоус А. И. СВЧ – электроника в системах радиолокации и связи. Техническая энциклопедия. Книга 1. / Белоус А. И., Мерданов М. К., Шведов С. В. – М. : , 2016. – 819 с.
2. Винтизенко И. И. Релятивистские магнетроны / Винтизенко И. И. – М. : Физматлит, 2013. – 360 с.
3. Шапник М. С. Комплексы в гальванотехнике / Шапник М. С. // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – № 9, С. 64-71.
4. Вячеславов П. М. Гальванотехника благородных и редких металлов / Вячеславов П. М., Грилихес С. Я., Буркат Г. К., Круглова Е. Г. – К. : Машиностроение, 1970. – 248 с.
5. ГОСТ 9.305-84 Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий. Москва. Издательство стандартов. Дата введения – 01.01.1986.

**References**

1. Belous, A.I., Merdanov, M.K. & Shvedov, S.V. (2016). *SVCh – elektronika v sistemakh radiolokatsii i svyazi*. [Microwave electronics in radar and communication systems]. *Tekhnicheskaya entsiklopediya. Kniga 1. Moscow* [in Russian].
2. Vintizenko, I.I. (2013). *Relyativistskie magnetrony* [Relativistic magnetrons]. Moscow: Fizmatlit [in Russian].
3. Shapnik, M.S. (1996). *Kompleksy v galvanotekhnike* [Complexes in electroplating] – *Sorosovskiy obrazovatelnyy zhurnal*, 64-71 [in Russian].
4. Vyacheslavov, P.M., Grilikhes, S.Ya., Burkat, G.K. & Kruglova, Ye.G. (1970). *Galvanotekhnika blagorodnykh i redkikh metallov* [Electroplating of precious and rare metals]. Kyiv: Mashinostroenie [in Russian].
5. *GOST 9.305-84 Edinaya sistema zaschityi ot korrozii i stareniya. Pokryitiya metallicheskie i nemetallicheskie neorganicheskie. Operatsii tehnologicheskikh protsessov polucheniya pokryitiy*. [GOST 9.305-84 Unified system of protection against corrosion and aging. Metallic and non-metallic inorganic coatings. Operations of technological processes of obtaining coatings.] Moscow, Publishing standartov [in Russian].

**Tkachenko Oleksandr**

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2268-5472>

[dodor@bigmir.net](mailto:dodor@bigmir.net)

Kyiv National University of  
Technologies and Design

**Sorokina Olena**

[sorokina6991@gmail.com](mailto:sorokina6991@gmail.com)

Kyiv National University of  
Technologies and Design

**Экономически выгодные электролиты нанесения металлического серебра**

**Ткаченко А. В., Сорокина Е. Е.**

*Киевский национальный университет технологий и дизайна*

**Цель.** Проанализировать свойства и поведение стандартных электролитов нанесения серебряных покрытий и предложить эффективный электролит серебрения и предоставить технологические приемы предотвращения потемнения катодных отложений этого металла.

**Методика.** Анализ кривых поляризации и исследования в электрохимических ячейках Хулла и ваннах промышленного электролиза.

**Результаты.** Определен вариант самого эффективного и недорогого электролита нанесения серебра на различные основания (в том числе и алюминий) и он рекомендован для использования в промышленном электролизере для нанесения серебряных покрытий.

**Научная новизна.** Предложены технологические операции по нанесению покрытий серебра на изделия из различных металлов. Рекомендуется новый раствор для предотвращения потемнения покрытий серебра.

**Практическая значимость.** Найдены электролиты для экономного использования технологий электроосаждения серебра и предложен раствор для предотвращения появления темных пятен на отложениях этого металла.

**Ключевые слова:** серебро, потенциал, цианидные вещества, пирофосфатных электролит

### ***The cost effective electrolytes for metallic silver deposition***

***Tkachenko A. V., Sorokina E. E.***

*Kiev National University of Technology and Design*

**Purpose.** To analyze the properties and behavior of standard electrolytes for applying silver coatings and to offer an effective silver plating electrolyte and provide technological techniques for preventing the darkening of the cathode deposits of this metal.

**Methodology.** Analysis of polarization curves and studies in Hull electrochemical cells and industrial electrolysis baths.

**Findings.** The variant of the most effective and inexpensive silver plating electrolyte for deposition on various bases (including aluminum) was determined and it was recommended for use in industrial electrolyzer for silver coatings application.

**Originality.** Technological operations for applying silver coatings on products made of different metals were proposed. A new solution to prevent darkening of silver coatings was recommended.

**Practical value.** Electrolytes for economical use of silver electrodeposition technologies were found and a solution for preventing the appearance of dark spots on the deposits of this metal was proposed.

**Keywords:** silver, potential, cyanide solutions, pyrophosphate electrolyte