

ОСНОВЫ ПРОЦЕССА

Получение серебряного покрытия химическим способом основано на открытой Либихом в 1835 году реакции восстановления Ag^+ альдегидом.

Рассмотрим процесс серебрения при погружении. Осуществляют его главным образом из растворов, содержащих комплексную соль серебра (чаще всего аммиачную $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3$) и восстановитель. Важным компонентом традиционных (аммиачных) растворов является щелочь.

Химическое осаждение серебра, как и других металлов, начинается на активной поверхности катализатора, которым являются частицы серебра, мгновенно образующиеся на погруженной в раствор серебрения сенсibilизированной поверхности вследствие реакции.

По истечении некоторого времени и на несенсibilизированной поверхности, а также в объеме раствора появляются активные центры кристаллизации, на которых также выделяется серебро. Причем, если величина сенсibilизированной поверхности остается постоянной, поверхность центров кристаллизации со временем резко возрастает за счет увеличения их количества. Соответственно растет и масса восстановленного на них металла в виде порошка. Если количество активных центров восстановления в растворе велика то все серебро может выделяться в растворе в виде мелкодисперсного порошка и не выделяться на обрабатываемой поверхности вовсе. Таким образом, чем медленнее протекает реакция восстановления, тем больше металла осаждается в виде покрытия.

ВЛИЯНИЕ КОМПОНЕНТОВ И ПАРАМЕТРОВ НА ПРОЦЕСС СЕРЕБРЕНИЯ

Основной характеристикой процесса серебрения является коэффициент использования серебра. Он определяется как отношение массы металла, осевшего в виде покрытия на сенсibilизированной поверхности, к общей массе восстановленного серебра. Наиболее значительное влияние на коэффициент использования серебра оказывают способ нанесения покрытия, стабильность раствора, плотность его загрузки деталями. Ориентировочно в аммиачных растворах при небольшой плотности загрузки и серебрении погружением он составляет 10-15%, поливом 30-50%, пневмораспылением 80-95% и более. Коэффициент использования серебра существенно снижается при высокой концентрации азотнокислого серебра и возрастает при повышении концентрации аммиака и щелочи и снижении температуры до $5-10^\circ\text{C}$. Его увеличению также способствует введение в раствор серебрения специальных присадок.

С раствором концентрации аммиака увеличивается максимальная толщина покрытия и продолжительность работы раствора серебрения, но уменьшается средняя (и особенно начальная) скорость серебрения. При значительном избытке аммиака ухудшается качество покрытия. Увеличение содержания щелочи способствует ускорению восстановления серебра, росту массы и, соответственно, толщины покрытия. При отсутствии щелочи или незначительной ее концентрации осаждение покрытия происходит медленно, а при большом содержании ухудшается его качество.

С ростом концентрации азотнокислого серебра средняя скорость серебрения в начале процесса остается постоянной, затем довольно резко увеличивается и при превышении меняется незначительно. При возрастании концентрации восстановителя и достижении ею величины, превышающей определенный предел, увеличивается скорость реакции восстановления серебра, но при этом снижаются масса и толщина получаемого покрытия. Оптимальная концентрация восстановителя определяется в основном содержанием серебра и щелочи в растворе.

Однако используемые на практике эмпирические рецептуры растворов серебрения далеки от оптимальных. Повышение температуры раствора серебрения приводит к значительному ускорению данного процесса и снижению максимальной массы покрытия. На процесс серебрения весьма сильное влияние оказывают различные примеси, имеющиеся в применяемых реактивах или случайно внесенные в растворы.

Эти примеси могут сильно замедлить реакцию восстановления серебра, уменьшить полученную толщину покрытия, в разы снижать коэффициент отражения получаемого покрытия и приводить к возникновению дефектов в виде темных точек и пятен на поверхности покрытия. Поэтому для изготовления растворов и промывочных операций используют чистые реактивы и обессоленную (деионизированную) воду.

ЭКСПЛУАТАЦИЯ РАСТВОРОВ

Серебряные покрытия наносят способами погружения, полива и пневмораспыления. Первый из них применяют при серебрении деталей небольших размеров, второй - при нанесении покрытий на большие плоские поверхности, преимущественно из стекла, и третий - при обработке больших как плоских, так и рельефных поверхностей из самых разнообразных материалов.

Наиболее экономичным и производительным является способ получения покрытия пневмораспылением. Он позволяет получать беспористое однородное покрытие с высоким коэффициентом отражения. При этом не образуется шлам, скорость серебрения в 10 – 20 раз выше, чем при использовании способа полива, толщина покрытия легко регулируется измерением продолжительности обработки.

Растворы серебрения, как правило, обладают весьма незначительной стабильностью (от секунд до нескольких минут). Поэтому готовят и хранят их в виде двух, иногда – трех отдельных растворов, один из которых содержит соль серебра, второй – восстановитель. Смешивают эти растворы в установленных соотношениях непосредственно перед использованием. Перед серебрением поверхности деталей должны быть обезжирены и сенсibilизированы.

Сенсibilизация – это процесс обработки поверхности диэлектрика раствором восстановителя. В качестве его в большинстве случаев используют кислые растворы двухлористого олова. Содержащиеся в них ионы сорбируются поверхностью диэлектрика и при последующей промывке подвергаются гидролизу, с образованием малорастворимых химических соединений.

Они прочно закрепляются на обрабатываемой поверхности слоем толщиной от тысячных до нескольких десятых микрометров. На их количество, состав и структуру влияют соотношение кислоты и ионов олова в растворе, структура самой поверхности, ее шероховатость и форма, а также гидродинамический режим промывки. При интенсивной структурной промывки возможно удаление продуктов гидролиза с отдельных частей поверхности.

На результаты сенсibilизации влияют также ионообменные свойства травленой поверхности диэлектрика и полнота удаления с нее посторонних ионов.

При оптимальном количестве ионов на поверхности диэлектрика каталитические центры плотно и равномерно укладываются при последующем активировании, что способствует прочному сцеплению получаемого покрытия с основой. Избыток ионов ведет к формированию рыхлого, легко отслаивающегося покрытия, а недостаток – к неравномерному его осаждению.

Растворы сенсibilизации восстанавливают до металлического состояния ионы всех благородных металлов. Поэтому при химическом серебрении, палладировании и золочении активацию поверхности ограничивают лишь сенсibilизацией.

После сенсibilизации даже нетравленая поверхность должна равномерно смачиваться водой. В противном случае процесс химической подготовки поверхности повторяют, часто начиная с обезжиривания.

Для серебрения погружением мокрые детали помещают в эмалированную, стеклянную или пластмассовую ванну, колокол или барабан, последовательно заливают раствор содержащий соль серебра и раствор восстановителя, равномерно их перемешивают. Процесс серебрения производят в минимальном объеме раствора при покачивании повестки с деталями или ванны и вращении колокола (барабана) до заметного образования шлама. Затем детали выгружают, промывают в обессоленной воде а образовавшийся шлам удаляют.

При поливе на подготовленную поверхность наносят равномерный слой раствора серебрения, который удерживается на ней за счет сил поверхностного натяжения.

При пневмораспылении растворы смешиваются вблизи от покрываемой поверхности в виде аэрозолей. При этом качество покрытия определяется главным образом скоростью реакции восстановления серебра, которая в свою очередь зависит от отношения смешиваемых растворов, содержащих в них щелочи и аммиака, температуры, вида восстановления и его концентрации. Скорость нанесения покрытия должна быть такой, чтобы обработка 1 м² поверхности продолжалась 1-1.5 мин, а расход растворов составлен не более 10-13 м/ч. Покрытия чаще всего наносят с помощью двустольных пистолетов, снабженных клапанами для точного регулирования обоих растворов.