

УДК 621.315.6:621.357.74; 621.793; 678.029.6

А.Н. Симбиркина,
В.Г. Нефедов, д-р техн. наук,
О.В. Черваков, д-р техн. наук,
Н.И. Глоба, канд. хим. наук

МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫЕ ПОЛЫЕ СТЕКЛЯННЫЕ МИКРОСФЕРЫ ДЛЯ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ И РАДИОПОГЛОЩАЮЩИХ ПОКРЫТИЙ

1. Введение

Одним из эффективных средств борьбы с радиолокацией является использование композиционных радиопоглощающих материалов (РПМ) и покрытий. В качестве наполнителей таких материалов традиционно используют проводящие высокодисперсные металлы и оксиды. Однако наполнители данного класса характеризуются высокой стоимостью и неудовлетворительными удельными весовыми характеристиками, что ограничивает их применение в изделиях авиа-, ракетной и другой техники.

В связи с этим одним из перспективных направлений является разработка «облегченных» электропроводящих наполнителей для тонкослойных покрытий, используемых в системах радиопротиводействия для экранирования электронных устройств от электромагнитных помех.

В качестве «облегченных» наполнителей рассматриваются металлизированные полые стеклянные микросферы с нанесенным на их поверхность тонким слоем электропроводящего металла: серебра [1] или никеля [2, 3].

Так, например, известны полые стеклянные микросферы с покрытием на основе металлического серебра, которые уже производятся промышленным способом такими компаниями, как NANOSHEL LLC (США) [4], Microsphere Technology Ltd. (Англия) [5] и др. Наряду с высокой электронной проводимостью, хорошей способностью к отражению ИК-излучения они могут выполнять функцию керамического наполнителя при создании недорогих высокотехнологичных теплоизолирующих покрытий. В то же время они рекомендуются для создания экранов от воздействия электромагнитного излучения от 100 МГц до 25 ГГц и выше.

Целью данной работы была разработка методов получения металлизированных серебром и никелем полых стеклянных микросфер – перспективных наполнителей теплозащитных и радиопоглощающих покрытий для нового поколения ракетно-космической техники.

Нанесение металлических покрытий на материалы возможно разными методами: химическими, физическими и электрохимическими.

Наиболее распространенным является гальваническое осаждение металла, однако оно не применимо для нанесения металлических покрытий на неметаллические материалы.

Физические методы (погружение в расплавленный металл, вакуумное напыление) не пригодны для обработки легкоплавких материалов со сложной конфигурацией. Поэтому нами был выбран метод химического осаждения металлов. Описанию технологии получения металлизированных полых стеклянных микросфер посвящена данная статья.

2. Экспериментальная часть

2.1. Методика нанесения покрытий

2.1.1. Предварительная подготовка поверхности. При химическом осаждении металла ионы металла и восстановитель вводят непосредственно в раствор. Для осаждения на диэлектрике и получения качественного сцепления металла-покрытия с неметаллической подложкой и обеспечения возможно полного целевого использования реактивов необходимо выполнение следующих условий.

Первое. Покрываемое изделие должно быть тщательно очищено от различного вида загрязнений, а его поверхность должна иметь сложный рельеф для механического закрепления осаждаемого металла (отклонение микронеровностей от средней линии – до 1 мкм [6]).

Второе. Поверхность должна обладать каталитической активностью, обеспечивающей преимущественное протекание реакции на поверхности изделия, а не в растворе электролита. Поэтому поверхность стеклянных микросфер подвергалась травлению, сенсбилизации, промывке и активации [7–8].

В состав травильных растворов обычно входят смеси кислот с окислителями. Для травления стекла предлагается обработка в смеси хрома (VI) с плавиковой кислотой [7], в плавиковой кислоте с добавкой фторида аммония и серноокислого бария [9], а также в растворе, содержащем трехокись хрома и серную кислоту [10].

После ряда экспериментов, нами был выбран состав травления: плавиковая кислота 40% – 40 г/л, аммоний фтористый – 18 г/л, температура – 20°C, время обработки – 5 мин.

Реакции химического осаждения металлов (ХОМ) являются автокаталитическими, поэтому поверхность металла должна обладать каталитическими свойствами относительно реакции ХОМ. В связи с этим обрабатываемые изделия подвергают активации, которая осуществляется в две стадии, сенсбилизация и собственно активация.

В качестве сенсibilизаторов обычно применяют раствор хлорида олова. После обработки в этом растворе изделие промывается водой, при промывках олово гидролизуется и образует на поверхности изделия коллоидные частицы размером от 1,5 до 3,0 нм [11]. Коллоидные частицы прочно связаны с обрабатываемой поверхностью и придают ей гидрофильные свойства.

Качество обработки и количество адсорбированного на поверхности материала олова зависит от pH, наличия в них добавок, условия промывки и перемешивания. Кроме того, растворы хлорида олова могут стареть с образованием β -оловянной кислоты. Для сохранения эффективности действия раствора в него рекомендуют вводить металлическое олово, гидрохинон и другие восстановители [11].

Кроме хлорида олова в литературе предлагаются к использованию в качестве сенсibilизаторов соединения титана, меди, гипофосфита или формальдегида [6]. Однако эти соединения не способствуют гидрофилизации поверхности и требуют использования растворов, в 5–8 раз более концентрированных [12].

Непосредственно активация проводится в растворе хлорида палладия [6–8]. При этом формирование активных центров в растворе протекает частично и заканчивается только в растворе ХОМ [13]. Отмечается, что длительное хранение активированных подложек приводит к потере их каталитических свойств и после активирования необходимо проводить металлизацию поверхности как можно быстрее [8].

Были использованы следующие растворы:

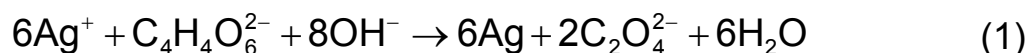
– раствор сенсibilизации № 1: хлорид олова – 25 г/л, кислота соляная плотностью $1,19 \text{ г/см}^3$ – 40 г/л, температура – 20°C , время обработки – 15 мин;

– раствор сенсibilизации № 2: хлорид олова – 100 г/л, кислота соляная плотностью $1,19 \text{ г/см}^3$ – 80 г/л, температура – 20°C .

Активация проводилась в растворе: палладий хлористый – 0,5 г/л, кислота соляная плотностью $1,19 \text{ г/см}^3$ – 20 г/л, температура – 20°C , время обработки – 5 мин.

2.1.2. Технология серебрения

Серебро может легко восстанавливаться под действием как сильных (гидразин, боргидрид, формальдегид) так и слабых восстановителей (аскорбиновая кислота, сегнетова соль, комплексы металлов с переменной валентностью). Для осаждения серебра обычно используют растворы его аммиачных комплексов, из которых оно восстанавливается глюкозой, сахарозой или сегнетовой солью. Процесс осаждения серебра сегнетовой солью протекает по реакции:



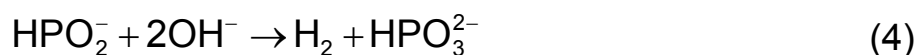
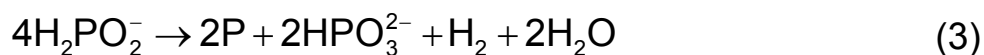
При восстановлении серебра глюкозой или сахарозой восстановление происходит и на поверхности металла, и в объеме раствора. Концентрация нитрата серебра в аммиачных комплексах находится в пределах 0,1 - 0,4 моль/л, аммиака 0,1 - 0,6 моль/л, восстановителя – 0,005 - 0,5 моль/л, рН раствора – 8-9. К недостаткам аммиачных комплексов относятся малая скорость осаждения металлов и малая толщина получаемых покрытий (не более 2 мкм).

Для нанесения покрытий серебра был выбран электролит состава:

Серебро азотнокислое	7 г/л
Натрий гидроксид	8 г/л
Аммиак 25% водный раствор	24 г/л
Иод 1% водный раствор	0,24 мл/л
Восстановитель – сегнетова соль	60 г/л

2.1.3. Технология никелирования

Для осаждения никеля используют как кислые, так и щелочные растворы. В качестве восстановителей обычно применяют боргидрид, гипофосфит и гидразингидрат. При этом никелевые покрытия могут содержать бор и до 25% фосфора. Реакцию осаждения никеля можно представить в виде



Протекание реакций (3) и (4) приводит к снижению коэффициента использования гипофосфита в процессе ХОМ. Поэтому в процессе ХОМ на моль осажденного никеля используется до трех молей гипофосфита.

Как следует из реакций (2) и (4), в процессе осаждения никеля происходит уменьшение рН. Это приводит к замедлению процесса ХОМ [14], что связано с увеличением термодинамической устойчивости ионов в электролите и уменьшением их адсорбции на поверхности подложки [15]. Для предотвращения этих процессов в раствор вводят буферные добавки [8].

Ионы никеля при $\text{pH} \geq 4$ способны образовывать малорастворимый фосфит никеля, взвесь которого может включаться в осадок, ухудшая его качество. Поэтому в раствор вводят лиганды – соли аммония или смесь цитратов и соли аммония [6], с которыми никель образует комплексные растворы.

Нами проведено исследование осаждения никеля из трех разных электролитов, составы которых приведены ниже.

Раствор № 1

Хлорид никеля шестиводный	0,11 моль/л (26 г/л)
Хлорид аммония	0,5 - 1 моль/л (25-50 г/л)
Аммиак	0,43 - 0,86 моль/л (25-50 г/л)
Гидрофосфит натрия	0,3 моль/л (41 г/л)

Раствор № 2

Хлорид никеля шестиводный	0,11 моль/л (26 г/л)
Хлорид аммония	0,5 - 1 моль/л (25-50 г/л)
Аммиак	0,43 - 0,86 моль/л (25-50 г/л)
Гидрофосфит калия	0,3 моль/л (41 г/л)

Раствор № 3

Сульфат никеля семиводный	29 г/л
Хлорид аммония	28 г/л
Парамолибдат аммония $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24})$	0,9 г/л
Гидрофосфит калия	0,3 моль/л (41 г/л)

2.2. Результаты экспериментов

2.2.1. Химическое осаждение серебра

При нанесении серебра восстановитель вводили в раствор после заполнения реактора микросферами. Установленное экспериментально соотношение между объемом раствора и количеством микросфер составляло $1:10 \text{ см}^3/\text{см}^2$, что позволяло получать покрытия с расчетной толщиной 0,3 мкм. Концентрацию серебра в объеме определяли с использованием тонкослойной вольтамперометрии. Преимуществом этого метода является то, что объем отбираемой на анализ пробы ничтожно мал по сравнению с объемом раствора в реакторе и не оказывает влияния на динамику изменения концентрации в реакторе.

Динамика изменения концентрации серебра в реакторе при металлизации микросфер показана на рис. 1.

В обоих случаях соотношение между поверхностью стекла и объемом электролита было одинаковым. Как следует из рис. 1, при металлизации микросфер скорость процесса несколько снижается.

После окончания процесса ХОМ микросферы отфильтровывались с помощью воронки Бюхнера и сушили при температуре 110 - 120°C.

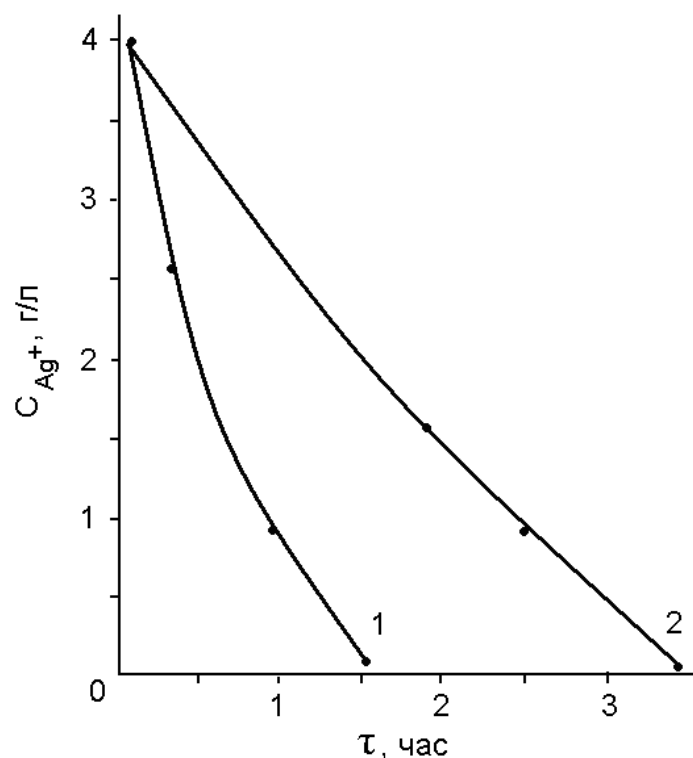


Рисунок 1 – Изменение концентрации ионов серебра при химическом осаждении металла на поверхность микросфер и гладкого стекла

По изменению удельного веса порции микросфер определялась толщина слоя серебра. Она составляла 0,25 мкм против расчетной 0,3 мкм. Некоторое несоответствие в толщинах серебра можно объяснить неполным использованием раствора и частичным осаждением серебра на поверхности реактора.

Степень покрытия микросфер металлом составляла 100%, при этом 30% микросфер имели шероховатую поверхность. Недостатком металлизации микросфер этим методом является использование драгоценного металла. Поэтому основное внимание нами уделялось процессу нанесения никелевых покрытий.

2.2.2. Химическое осаждение никеля

При выборе состава электролита химического никелирования нами были оценены динамические кривые изменения концентрации ионов никеля и фосфита в растворе. Величина загрузки микросфер составляла 70 см³ на 1 литр раствора. Определение содержания никеля осуществлялось трилометрическим, а фосфита – иодометрическим методом [15 - 16].

Изменение во времени концентрации ионов фосфита приведено на рис. 2, а ионов никеля – на рис. 3.

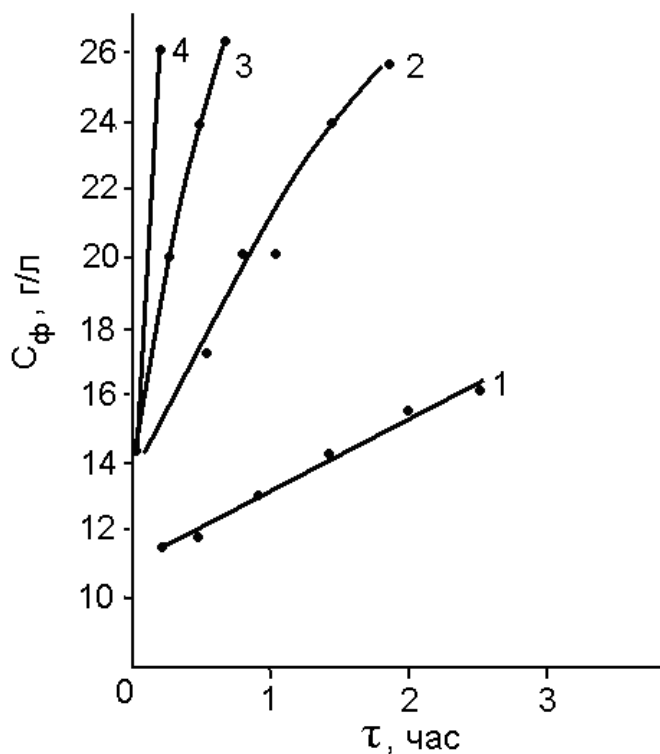


Рисунок 2 – Изменение концентрации ионов фосфита в процессе никелирования микросфер

- 1 – электролит никелирования № 1, электролит сенсibilизации № 1
- 2 – электролит никелирования № 1, электролит сенсibilизации № 2
- 3 – электролит никелирования № 2, электролит сенсibilизации № 1
- 4 – электролит никелирования № 3, электролит сенсibilизации № 1

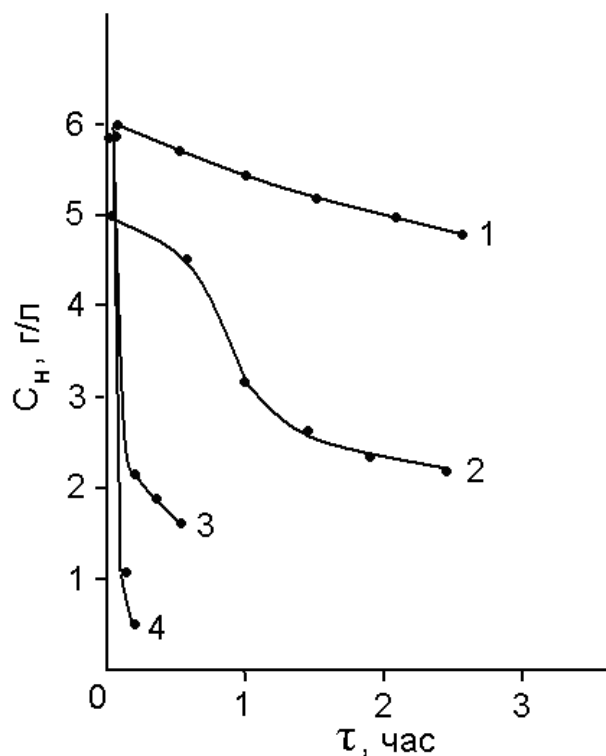


Рисунок 3 – Изменение концентрации ионов никеля в процессе никелирования микросфер

Скорость процесса ХОМ больше всего в электролите 4, но полученное покрытие отслаивается от микросфер, степень покрытия очень невелика (порядка 10%).

В последующих опытах оценивалось влияние рН электролита на процесс металлизации микросфер. Изменение рН и буферной емкости достигалось за счет изменения концентрации хлорида и гидроксида аммония в базовом электролите № 1. Изменение концентрации фосфит-ионов при разном соотношении указанных компонентов и при прочих равных условиях показано на рис. 4.

В целях определения воздействия повышенных температур на микросферы с нанесенным никелевым покрытием они подвергались термообработке в диапазоне температур от 200 до 800°C и затем исследовались с помощью металлографического микроскопа про 350-кратном увеличении. Было показано, что во всем диапазоне температур растрескивания и отслаивания покрытия не происходит, но при температурах выше 400°C наблюдалось изменение цвета покрытия.

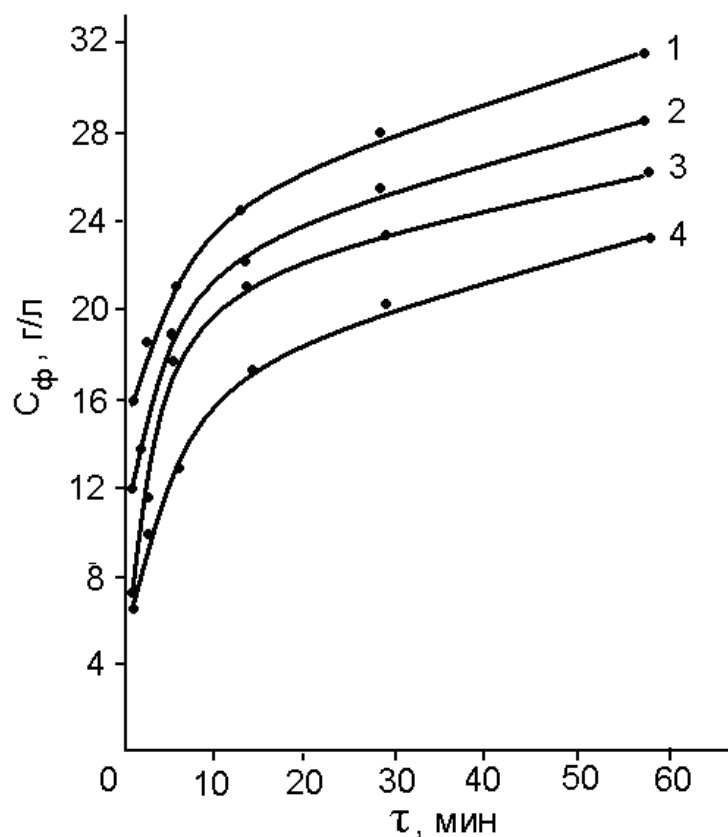


Рисунок 4 – Изменение концентрации фосфит-ионов при никелировании микросфер в электролитах с разной буферной емкостью и pH раствора.

Базовый электролит:

- 1 – $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$ – 50/50, pH нач 8,4, pH кон 7,3
- 2 – $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$ – 50/30, pH нач 8,15, pH кон 6,1
- 3 – $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$ – 25/25, pH нач 8,4, pH кон 6,3
- 4 – $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$ – 50/20, pH нач 7,9, pH кон 6,0

Из рис. 4 следует, что достаточно высокая скорость процесса сохраняется и при снижении содержания хлорида и гидроксида аммония до 25 г/л. Это позволяет уменьшить расход реактивов и понизить стоимость процесса в целом.

Таким образом, исследованы процессы осаждения металлов на мелкодисперсные материалы. Установлены основные параметры процессов химического осаждения серебра и никеля и их влияние на скорость процессов ХОМ.

Отработанная технология нанесения серебряных и никелевых покрытий на полые стеклянные микросферы может быть использована для получения металлизированных наполнителей для перспективных теплоизоляционных и радиопрозрачных покрытий.

Список использованных источников

1. Wang, Yi-Long. Silver Hollow Microspheres: Large-scale Synthesis, Characterization and Electromagnetic Shielding Property [Текст] / Wang Yi-Long, Zhang Qiao-Xin, Shao Han-Mei, Guan Jian-Guo // Chinese J. Struct. Chem. – 2010. – Vol. 29, № 4. – P. 555 – 564.
2. Баранова, Н.В. Адсорбция эпоксидной смолы на никелированных стеклянных микросферах [Текст] / Н.В. Баранова // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 2004. – Т.47, № 9. – С.111–113.
3. Баранова, Н.В. Получение композиционного материала на основе никелированных стеклянных полых микросфер и эпоксидной смолы ЭД-20 [Текст] / Н.В. Баранова // Сб. матер. Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием: Инновации в материаловедении. – Москва, 3 - 5 июня 2013. – С. 33.
4. Рекламные материалы фирмы NANOSHEL LLC (США) / <http://www.nanoshel.com>.
5. Каталог фирмы Microsphere Technology Ltd. (Англия) / www.microspheretechnology.com.
6. Шалкаускас, И.И. Химическая металлизация пластмасс [Текст] / И.И. Шалкаускас, А.Ю. Вашкялис. – Л.:Химия, 1977. – 168 с.
7. Химическое осаждение металлов из водных растворов электролитов [Текст] / под ред. В.В.Свиридова.– Мн: МГУ, 1987. – 288 с.
8. Грилихес, С.Я. Электролитические и химические покрытия [Текст] / С.Я. Грилихес, К.И. Тихонов. – Л.: Химия, 1990. – 270 с.
9. Вишенков, С.А. Химические и электрохимические способы осаждения металлопокрытий [Текст] / С.А. Вишенков. – М.: Машиностроение, 1975. – 312 с.
10. Пат 53-19932 Япония, МКИ4 С23 с 3/02. Предварительная обработка стеклянных пластин перед химическим никелированием / (Япония), №51-93967, заявлено 9.08.76, опубл. 23.02.78.
11. Бодрых, Т.И. Фотохимическая активация полиимидной пленки для химического осаждения меди [Текст] / Т.И. Бодрых, Т.Н. Воробьева, В.В. Свиридов // Изв. АН БССР, Сер. Химические Науки, 1984. – Т.57, № 10. – С.191–196.
12. Степанова, Л.И. Химическое и электрохимическое осаждение металлов, сплавов и металл-оксидных композитов на непроводящие подложки [Текст] / Л.И. Степанова // Выбранные научные работы беларускага дзяржаўнага ўніверсітэта ў сямі тамах 1921 - 2001 (Мінск, БДУ, 2001). – С.196–215.
13. Головчанская, Р.Г. Электронно-микроскопические исследования природы «совмещенного» активатора, применяемого при металлизации диэлектриков [Текст] / Р.Г. Головчанская, В.Л. Калихман, А.П. Тихонов // Журнал прикладной химии. – 1982. – Т.54, № 4. – С. 908–911.

14. Горбунова, К.М. Осаждение металлических покрытий восстановлением / К.М. Горбунова // ЖВХО. – 1980. – Т.25, № 2. – С.175–188.

15. Горбунова, К.М. Физико-химические основы процесса химического никелирования [Текст] / К.М. Горбунова, А.А. Никифорова. – М.: Изд. АН СССР. – 1960. – 206 с.

16. Хоперия, Т.Н. Химическое никелирование неметаллических материалов [Текст] / Т.Н. Хоперия. – М.: Металлургия, 1982. – 144 с.

17. Никандрова, Л.И. Химические способы получения металлических покрытий [Текст] / Л.И. Никандрова. – Л.: Машиностроение, 1971. – 103 с.

Поступила в редакцию 01.09.2015.

*Рецензент: канд. техн. наук, ст. науч. сотр. О.А. Карпикова,
ГП «Конструкторское бюро «Южное», г. Днепропетровск.*