

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

АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ МЕТАЛЛИЗАЦИИ ПОЛЫХ СТЕКЛЯННЫХ МИКРОСФЕР

1. Введение

В настоящее время мелкодисперсные частицы серебра используются в специальных лакокрасочных материалах и клеях, применяемых для защиты строительных конструкций и деталей в целях эффективного рассеивания электростатического заряда.

Имея высокую электрическую и тепловую проводимость, они также характеризуются отличной отражательной способностью во всей видимой и инфракрасной областях спектра. Кроме того, поверхность серебра медленно окисляется, что является проблемой для других электрических проводников, таких, как медь или никель, имеющих гораздо меньший срок эксплуатации материалов на их основе.

Высокая проводимость серебра также обуславливает возможность его использования для защиты электронных устройств от электромагнитных помех [1]. Это свойство имеет очевидную важность в аэрокосмической промышленности, где желательным является, например, защита чувствительных элементов конструкций и приборов от ударов молнии. Однако твердое серебро – материал с высокой плотностью ($d = 10,4 \text{ г/см}^3$), что ограничивает возможность его применения в качестве наполнителя в материалах для авиационно-космической промышленности. Не менее важной проблемой является постоянный рост цен на само серебро. Текущая цена в пять раз выше, чем в 2005 году. Согласно прогнозам фондового рынка предполагается, что цена драгоценных металлов будет расти и дальше, поскольку инвесторы ищут выход из продолжающейся глобальной финансовой нестабильности.

В последнее время как с научной, так и технологической точек зрения, большое внимание привлекает разработка методов синтеза металлизированных органических и неорганических полых микросфер, что обусловлено в первую очередь комплексом их уникальных практически полезных свойств: низкой плотностью, стабильностью и большой удельной поверхностью.

Несомненный практический интерес имеет разработка способов нанесения на поверхность микросфер и других перспективных наполнителей покрытий из благородных металлов и, в частности,

серебра. Работы в этой области направлены на получение фотонных кристаллов [2], катализаторов [3], биохимических сенсоров [4], антибактериальных материалов [5], микрокапсул с контролируемым высвобождением препаратов [6] и др.

Разработка технологий нанесения тонких слоев серебра на стеклянные или полимерные микросферы позволяет решить вопрос расширения их областей применения при одновременном снижении плотности и стоимости наполнителей на их основе. Считается, что нанесение серебра толщиной от 50 до 100 нм на стеклянные микросферы с толщиной стенок полого материала ~20 мкм позволяет получать металлизированные наполнители с необходимой полезной функциональностью (проводимостью, отражающей способностью и т.д.), соизмеримой с применением порошкообразного твердого серебра.

Такого типа наполнители уже находят широкое применение как наполнители в синтактных пенопластах для звукоизоляционных [7] и легких теплоизоляционных материалов [8].

В то же время следует отметить, что известные способы получения покрытых серебром микросфер или мелкодисперсных частиц непригодны или малопригодны для крупномасштабного их производства, поскольку синтезируемые частицы наполнителей являются дорогостоящими, а технологии их получения экологически небезопасны [9–10].

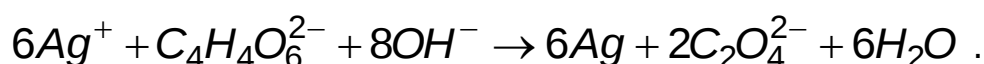
В данной статье приводятся данные по аппаратурному оформлению процесса химической металлизации – нанесению тонких слоев серебра с необходимой морфологией и толщиной покрытия на полые стеклянные микросферы, позволяющего обеспечить получение отечественных металлизированных наполнителей для перспективных теплозащитных и теплоизоляционных материалов авиационно-космической техники в промышленном масштабе.

2. Основная часть

В данной статье приведено аппаратурное оформление технологии химического осаждения серебра на полые стеклянные микросферы.

2.1. Микрофотографические исследования и XRD-анализ металлизированных микросфер

Процесс осаждения серебра на поверхности стеклянных микросфер из аммиачного комплекса $Ag(NH_3)NO_3$ в присутствии сегнетовой соли протекает по реакции:

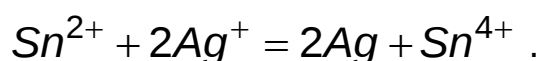


Выбор в качестве восстановителя сегнетовой соли обусловлен тем, что в присутствии других восстановителей увеличивается скорость разложения электролита с образованием порошка серебра в его объеме и уменьшением коэффициента полезного использования серебра.

Для нанесения покрытий серебра был выбран электролит, состав которого описан в работе [11]:

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

Поскольку восстановление металла происходит как на поверхности микросферы, так и в объеме электролита, целесообразно применять предварительное травление и сенсibilизацию микросфер соединениями олова:



Образующиеся на поверхности микросфер зародыши серебра служат катализатором, ускоряющим осаждение металла на твердой поверхности и уменьшающим долю серебра, выделяющегося в объеме.

После нанесения покрытий микросферы имеют чередующуюся гладкую и шероховатую поверхностную морфологию (рис. 1), которая в литературе получила название коралловой (a coral-like surface morphology) [12].

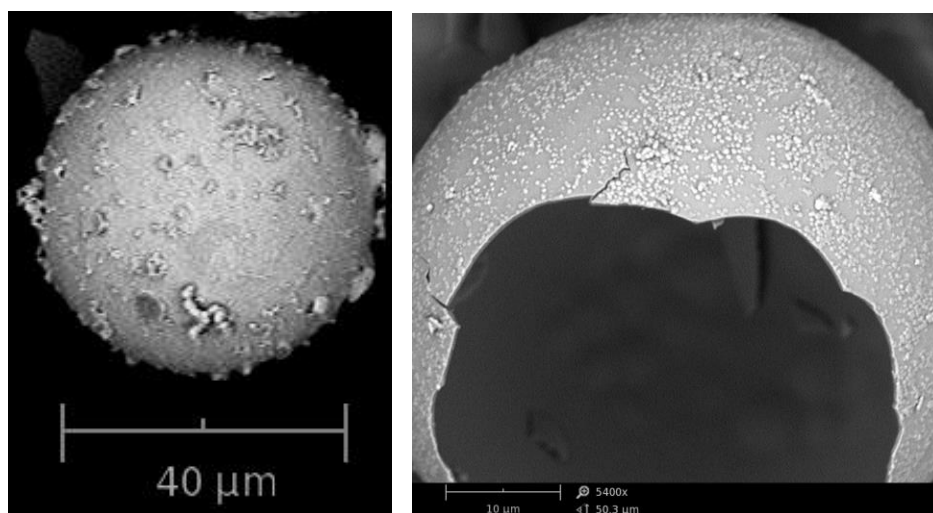


Рисунок 1 – Внешний вид серебряного покрытия на стеклянных микросферах

Следует отметить, что на морфологию поверхности металлизированных микросфер существенное влияние оказывают технологические параметры химической металлизации, в частности температуры и длительности процесса восстановления серебра. Особенности технологии восстановления часто приводят к получению частиц серебра с высокой агрегацией, которая проявляется в виде поверхностных отложений коралло-подобной формы.

Аналогичные формы поверхностных отложений наблюдали и другие исследователи при получении металлизированных микросфер на основе сульфированного полистирола (рис. 2) [13] и в товарных стеклянных микросферах с серебряным покрытием, производимых компанией Brazel Technology GmbH (рис. 3).

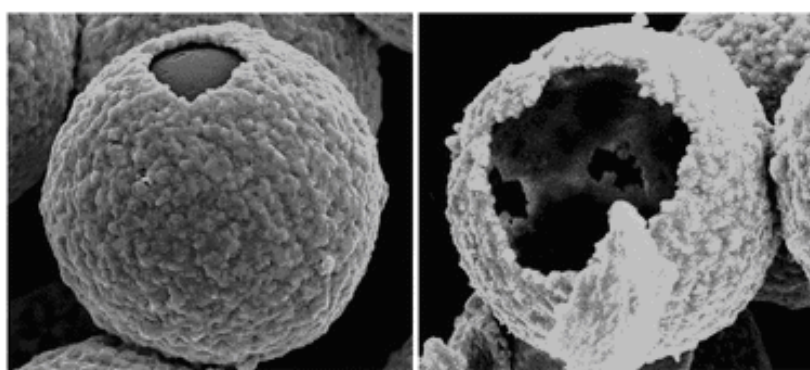


Рисунок 2 – Внешний вид серебряного покрытия на полимерных микросферах на основе сульфированного полистирола [13]



Рисунок 3 – Внешний вид товарных стеклянных микросфер торговой марки Mecofill SG2-100608 производства Brazel Technology GmbH (Германия) с серебряным покрытием

Сравнительный анализ внешнего вида отложений серебра на микросферах различной природы показал, что разработанная нами технология химической металлизации стеклянных микросфер позволяет осуществлять относительно равномерную металлизацию поверхности наполнителей неорганической природы. При этом обеспечивается получение осадков с коралло-подобной морфологией, свойственной и для других процессов получения покрытий из серебра на алюмосиликатных или полимерных микросферах, известных за рубежом.

На рис. 4 приведены данные *XRD*-анализа стеклянных микросфер до (а) и после нанесения на их поверхность серебра (б), подтверждающего эффективность разработанного химического процесса металлизации неорганических наполнителей.

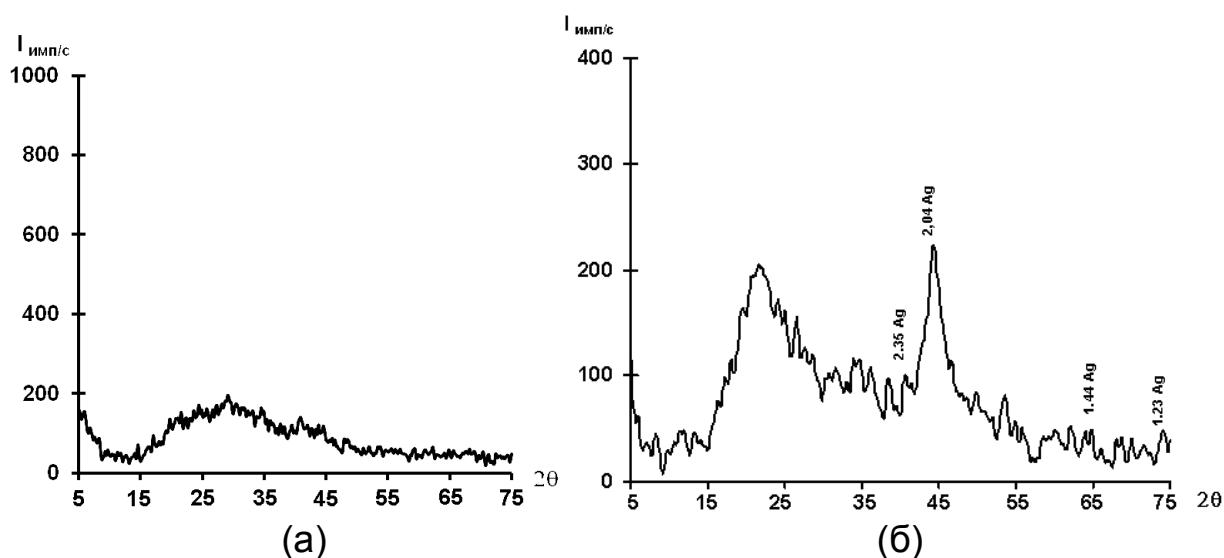


Рисунок 4 – Данные *XRD*-анализа стеклянных микросфер до (а) и после нанесения серебра на их поверхность (б)

2.2. Оценка удельной поверхности микросфер

Электролиты для химического осаждения серебра химически неустойчивы. Их готовят смешением компонентов непосредственно в реакторе перед нанесением покрытий, и многократное использование раствора для последовательной обработки нескольких порций микросфер невозможно. Поэтому необходимо, чтобы серебро из раствора в необходимом количестве осадилось на микросферах с образованием плотного слоя минимально возможной толщины.

Поэтому для контроля толщины наносимых покрытий, времени обработки и расхода электролитов необходимо знать удельную поверхность обрабатываемых материалов. Одним из способов определения удельной поверхности микросфер является

дисперсионный анализ. Результаты дисперсионного анализа микросфер приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Дисперсионный анализ микросфер

Размер фракции, мкм	Количество микросфер в статансамбле n, шт.	Относительная доля микросфер во фракции, n/n
До 20	11	0,13
21-40	25	0,30
41-60	18	0,22
61-80	18	0,22
81-100	8	0,10
101-120	3	0,04
Всего	83	

Средний размер микросфер в статистическом ансамбле

$$d_{CP} = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n} = 59 \text{ мкм} .$$

Для нескольких характерных размеров микросфер в различных фракциях поверхности рассчитывались по поверхности одной микросферы, их объему и количеству в 1 см³. При этом принималось, что размеры микросфер одинаковы и плотность гексагональной упаковки равна 0,74. Результаты расчета приведены в табл. 2.

Таблица 2 – Удельные характеристики микросфер

Диаметр, мкм	Насыпная плотность, г/см ³	Площадь поверхности микросферы, см ²	Объем микросферы, см ³	Количество микросфер в 1 см ³	Удельная поверхность, см ² /см ³
35	0,11	3,80×10 ⁻⁵	2,4×10 ⁻⁸	3,30×10 ⁷	1250
50	0,15	7,85×10 ⁻⁵	6,5×10 ⁻⁸	1,13×10 ⁷	890
59	0,15	11,30×10 ⁻⁵	11,0×10 ⁻⁸	0,64×10 ⁷	730

Расчетная толщина стенки микросферы, определенная из насыпного веса и количества микросфер, составляет около 1 мкм. Расход электролита в соответствии с объемом микросфер определялся соотношением

$$S_{y\partial} \times v/V ,$$

где $S_{y\partial}$ – удельная поверхность пробы микросфер, см²/см³; v – объем порции микросфер, см³; V – объем электролита, л.

2.3. Конструкция реактора для химической металлизации

Химическое осаждение металлов на крупногабаритные детали производится в обычных гальванических ваннах при проточном или непроточном режиме движения электролита. Нанесение химических покрытий на стеклянные микросферы имеет ряд особенностей, что обусловлено особенностями используемых материалов:

- малый размер 10–100 мкм;
- положительная плавучесть (насыпной вес 0,11–0,15 г/см³);
- необходимость равномерного распределения микросфер в растворе;
- большая поверхность раздела фаз (800–1200 см²/см³);
- малая прочность (толщина стенки микросферы около 1 мкм).
- использование драгметаллов (активирование палладием) и агрессивных веществ (плавиковая кислота).

Для равномерного распределения дисперсионной фазы и получения суспензий для серебрения можно использовать различные массообменные аппараты и перемешивающие устройства, в частности:

- реактор барабанного типа (рис. 5);
- реактор с воздушным перемешиванием (рис. 6);
- реактор с механическим перемешиванием (рис. 7).

В нашем случае реактор барабанного типа был выполнен из полимерного материала – полиметилметакрилата и представлял собой цилиндр диаметром 120 мм и толщиной 45 мм.

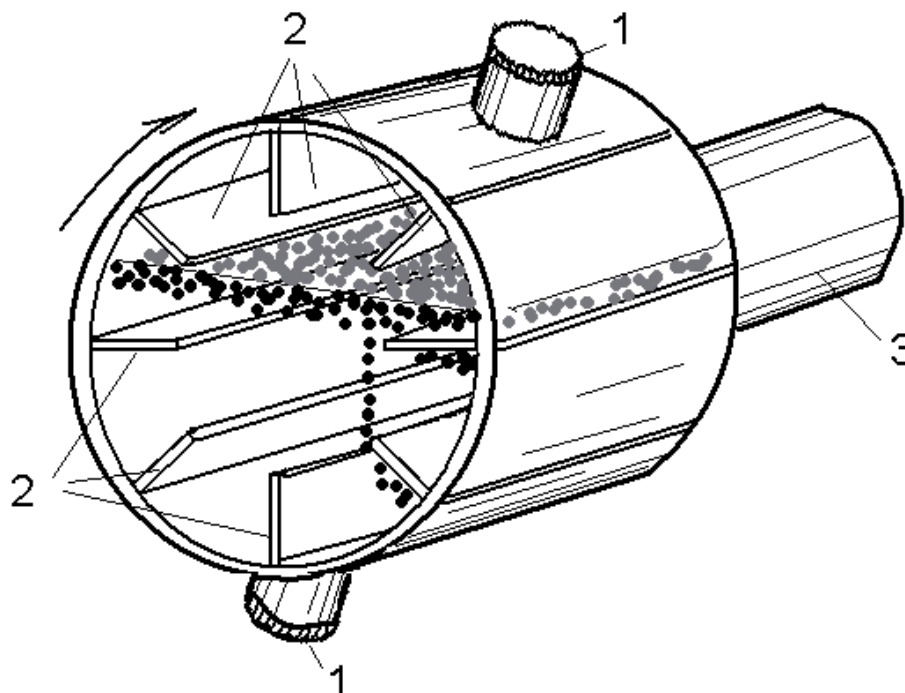


Рисунок 5 – Схема барабанного электролизера для серебрения микросфер: 1 – штуцера для загрузки-выгрузки микросфер; 2 – ребра для диспергирования микросфер в растворе; 3 – электродвигатель

На внутренней поверхности барабана были размещены ребра для лучшего перемешивания. Ширина ребер составляла $\frac{1}{4}$ от внутреннего диаметра барабана.

Для загрузки и выгрузки микросфер, заливки и слива раствора на цилиндре диаметрально были расположены два штуцера. Степень заполнения барабана раствором составляла 0,75 от внутреннего объема. Реактор приводился во вращение вокруг собственной оси со скоростью около 9 об/мин.

В таком барабане наблюдалось хорошее диспергирование микросфер в растворе и отсутствие у них механического повреждения. К недостаткам этой конструкции относится сложность загрузки-выгрузки микросфер и промывки реактора, а также относительно невысокая скорость перемешивания.

Отмечается, что скорость осаждения серебра лимитируется скоростью диффузии компонентов к обрабатываемой поверхности. Коэффициент использования серебра в случае интенсивного перемешивания, например методом пневмораспыления, повышает этот коэффициент от 15–30 до 95%. Поэтому нами были разработаны и созданы еще две модели реакторов, показанные на рис. 6 и 7.

Реактор с воздушным перемешиванием представляет собой обечайку цилиндрической формы с внутренним диаметром 60 мм и высотой 140 мм. Верхняя и нижняя крышки отделяются от внутреннего объема диафрагмами из хлориновой ткани (на основе хлорированного поливинилхлорида) с диаметром отверстий 1–2 мм. В крышках и в нижней боковой поверхности обечайки сделаны штуцера для загрузки-выгрузки микросфер, подачи электролита и воздуха.

Реактор работает следующим образом.

Операция 1 – загрузка микросфер. К штуцеру на верхней крышке подводится вакуум. При закрытом штуцере на нижней крышке открывается штуцер на боковой поверхности реактора и в него засасывается суспензия микросфер.

Операция 2 – удаление воды из реактора. Вентиль бокового штуцера перекрывается, открывается вентиль на нижней крышке. Через вентиль на верхней крышке в реактор подается сжатый воздух, который выжимает воду из реактора через диафрагму.

Операция 3 – заполнение реактора раствором химического осаждения металла. Через верхний штуцер создается разрежение, а через нижний – подается раствор химической металлизации определенного объема, соответствующего количеству внесенных микросфер.

Операция 4 – осаждение покрытия на микросферы. Через верхний штуцер создается разрежение, а через нижний – засасывается воздух, перемешивающий суспензию микросфер.

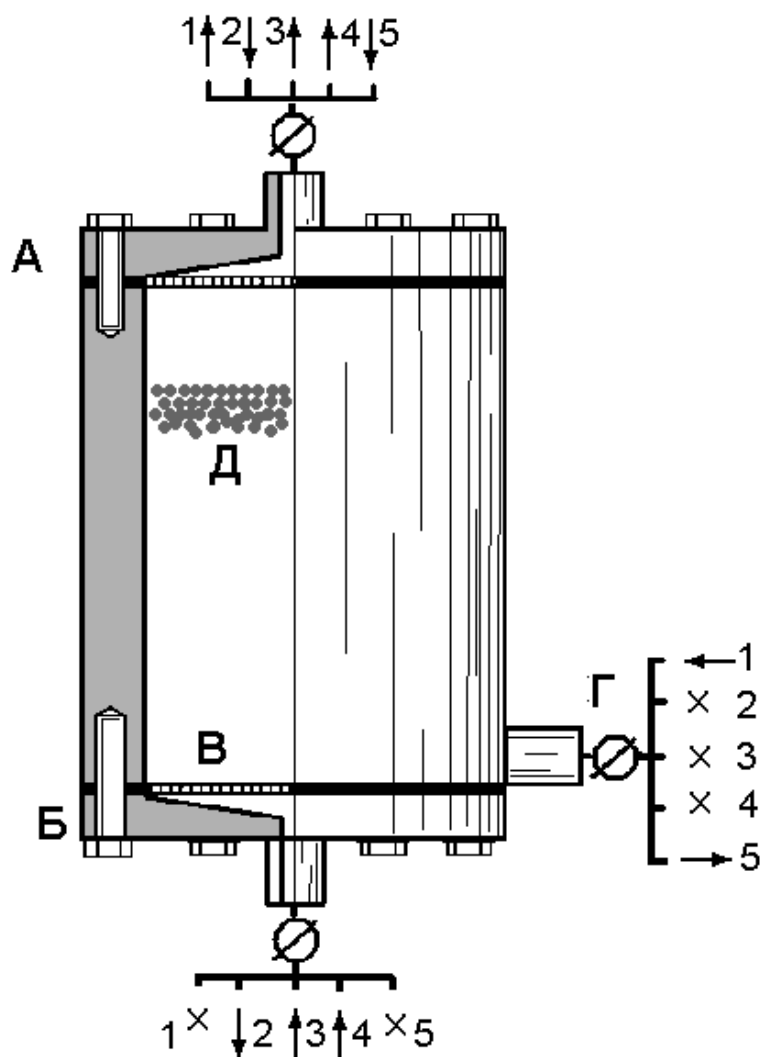


Рисунок 6 – Схема реактора с воздушным перемешиванием:
 А, Б – верхняя и нижняя крышки; В – диафрагма; Г – штуцер для загрузки микросфер; Д – микросферы; стрелкой показано направление движения среды; × – вентиль перекрыт. Цифрами указана последовательность выполнения операций от загрузки до выгрузки

Операция 5 – выгрузка микросфер. Вентиль на нижней крышке перекрыт, вентиль на боковой поверхности открывается. Через штуцер на верхней крышке подается сжатый воздух, который вытесняет суспензию микросфер из реактора.

Реактор такого типа позволяет упростить загрузку и выгрузку микросфер, обеспечивает хорошее перемешивание и не разрушает микросферы.

Реактор с радиальнопоточным перемешивающим устройством также выполнен из оргстекла, внутренний диаметр – 80 мм, высота – 100 мм. По оси установлен вал 6 с перемешивающим устройством радиальнопоточного типа. Диаметр мешалки – 40 мм, ширина лопасти – 8 мм. Для улучшения перемешивания и разрушения центральной воронки по высоте реактора установлены три ребра 7 шириной 15 мм.

На верхней и нижней крышках размещены по два штуцера, один из которых соединен с внутренним пространством реактора напрямую, а другой – через диафрагму 5.

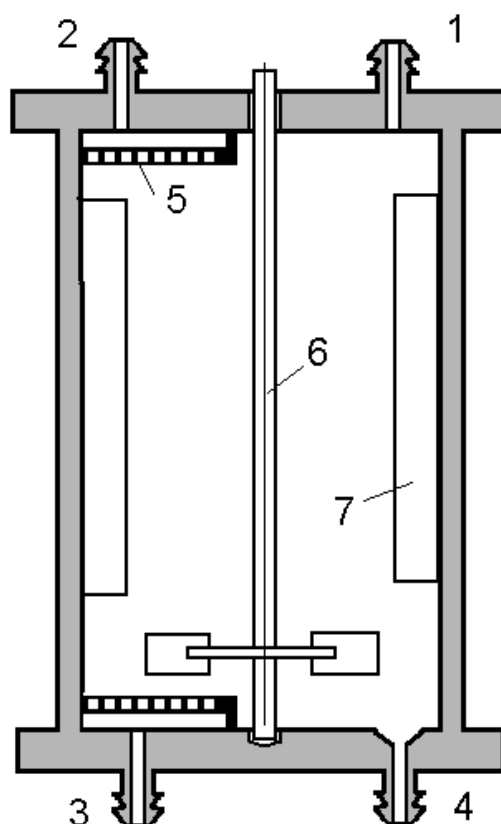


Рисунок 7 – Схема реактора с радиальнопоточным перемешивающим устройством: 1–4 штуцера; 5 – диафрагма; 6 – перемешивающее устройство; ребра для турбулизации потоков; 7 – ребро

Реактор работает следующим образом.

Загрузка суспензии микросфер производится при перекрытых вентилях нижних штуцеров 3 и 4 через штуцер 1. Для интенсификации загрузки допускается подвод вакуума к штуцеру 2. После заполнения реактора при перекрытых вентилях 1 и 4 открывается вентиль 3, а к вентилю 2 подводится избыточное давление. После удаления воды в реактор через штуцер 1 заливается рабочий раствор, штуцер 1 закрывается, 2 – открывается и включается перемешивающее устройство. Выделяющийся водород отводится через штуцер 2. После окончания обработки микросферы удаляются через штуцер 4. В реакторе такой конструкции была значительно увеличена удельная загрузка микросфер, достигающая 10% по объему.

Поскольку в реакторах с воздушным и механическим перемешиванием раствора используются диафрагмы, были определены требования и проведены эксперименты по выбору их материала и пористости. Диафрагмы должны быть максимально пористыми, иметь размер пор меньше размера самых маленьких микросфер, достаточную

механическую прочность. В качестве диафрагменного материала опробовались парафинированная капроновая ткань, пористый фторопласт с размером пор 0,6–0,7 мкм и пористостью 50%, мипора и хлориновая ткань. Было показано, что использование мипоры и фторопластовой диафрагмы ограничивает скорость фильтрации, увеличивает время на загрузку-выгрузку микросфер и требует применения высоких давлений. Капроновая ткань не отвечает требованиям механической прочности. Наиболее удачным является использование хлориновой ткани.

Необходимо отметить, что конструкции аппаратов, показанные на рис. 6 и 7, применялись не только для осаждения серебра, но и меди, никеля и сплавов, процессов, которые сопровождаются обильным газовыделением.

2.4. Универсальная технологическая схема металлизации микросфер серебром, медью и никелем

Опыт обработки микросфер показал, что проведение всех операций технологического цикла химической металлизации микросфер в одном аппарате нецелесообразно. Это связано с тем, что, например, после активации и сенсibilизирования металл осаждается не только на микросферах, но и на внутренних поверхностях реакторов. Это приводит не только к лишнему расходу драгоценного металла, но и ускоренной выработке растворов. Поэтому при нанесении металлов на микросферы использовали распределение операций, приведенное в табл. 3, и технологическая схема, показанная на рис. 8.

Суспензия микросфер готовится смешением ранее определенного их объема с водой. Затем она подается в реактор для травления II. Травильный раствор, промывная вода и раствор сенсibilизации подаются из соответствующих емкостей 1 и 2 и после обработки микросфер возвращаются в эти же емкости. Кроме того, предусмотрены емкости 3 и 4 для сбора отработанных растворов. Промывка осуществляется проточной водой. После последней промывки вода с микросферами перекачивается из реактора II в реактор для активации III. Раствор палладия после активации возвращается в емкость, где он хранится, а промывка осуществляется тремя растворами, собираемые в отдельные емкости, которые работают подобно ваннам улавливания. Место первого раствора заменяют вторым, затем третьим. Этим обеспечивается возврат драгоценного металла в рабочий цикл.

Из реактора III суспензия микросфер подается в реактор для химической металлизации (ХОМ) IV. Раствор для ХОМ подается из бака 11, для сбора и корректировки применяется бак 12, что также позволяет уменьшить расход реактивов. После металлизации микросферы поступают на сушку.

Таблица 3 – Распределение операций при нанесении металлов на микросферы и их продолжительность

Реактор для травления	Время, мин	Реактор для активации	Время, мин	Реактор для осаждения металла	Время, мин
1. Загрузка	5	1. Активация	5	1. Осаждение металла	30
2. Травление	5	2. Трехкратная промывка	5	2. Промывка и выгрузка	10
3. Трехкратная промывка	5				
4. Сенсibilизация	15				
5. Трехкратная промывка	5				
Итого	35		10		40

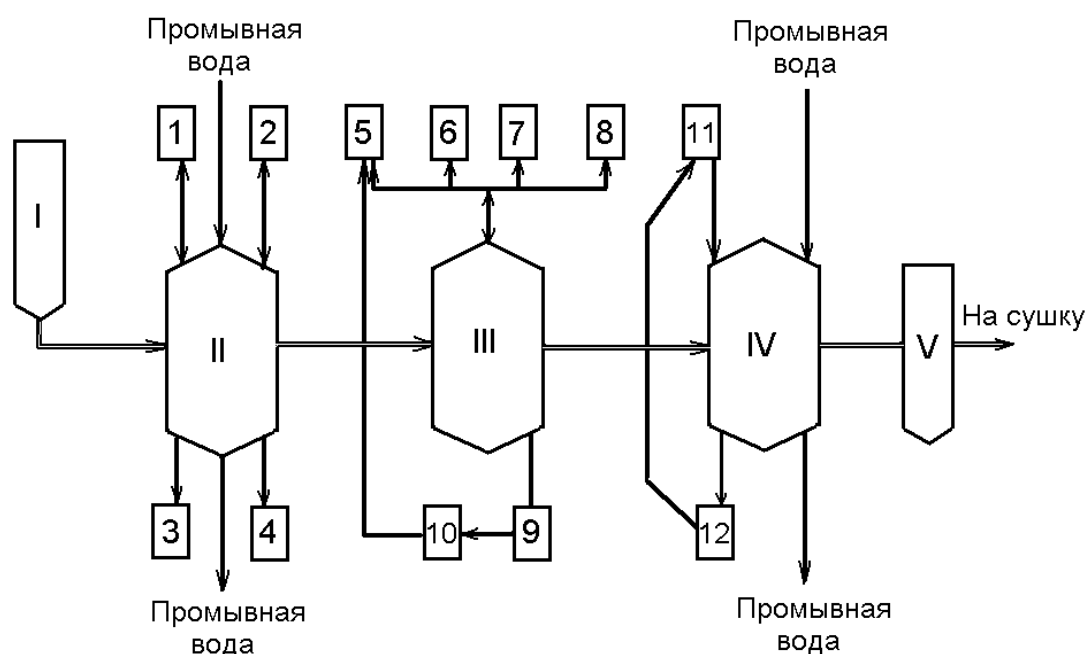


Рисунок 8 – Аппаратурная схема процесса химической металлизации стеклянных микросфер: I – емкость для приготовления суспензии микросфер; II – реактор для травления и сенсibilизации микросфер; III – реактор для активирования микросфер; IV – реактор для металлизации; V – фильтр; 1 – емкость для раствора травления; 2 – емкость для раствора сенсibilизации; 3, 4 – емкости для отработанных растворов травления и сенсibilизации соответственно; 5 – бак для хранения раствора активации; 6–8 – баки для последовательной промывки микросфер после активации; 9 – емкость для упаривания раствора активации; 10 – бак для корректировки раствора активации; 11 – бак для реактивов химического осаждения металла; 12 – бак для корректировки раствора химического осаждения металла.

Приведенная технологическая схема позволяет вести процесс металлизации в непрерывном режиме с высоким коэффициентом использования оборудования.

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. Moroz, A. Photonic crystals of coated metallic spheres [Текст] // EPL (Europhysics Letters). – 2000. – Vol.50, N4. – P. 466–472.
3. Wu, Junjie. Cellulose/silver nanoparticles composite microspheres: eco-friendly synthesis and catalytic application [Текст] / Junjie Wu, Ning Zhao, Xiaoli Zhang, Jian Xu // Cellulose. – 2012. – Vol.19, Issue 4, P. 1239–1249.
4. Antipov, A. A. Fabrication of a Novel Type of Metallized Colloids and Hollow Capsules [Текст] / A. A. Antipov, G. B. Sukhorukov, Y. A. Fedutik, J. Hartmann, M. Giersig, H. Möhwald // Langmuir. – 2002. – Vol. 18, N17. – P. 6687–6693.
5. Wang, J. X. Immobilization of silver on hollow silica nanospheres and nanotubes and their antibacterial effects [Текст] / Jie-Xin Wang, Li-Xiong Wen, Zhi-Hui Wang, Jian-Feng Chen // Mater. Chem. Phys. – 2006. – Vol. 96, Issue 1. – P. 90–97.
6. Caruso, F. Hollow Capsule Processing through Colloidal Templating and Self-Assembly [Текст] // Chemistry-A European Journal. – 2000. – N6. – P. 413–419.
7. Chen, X. Hollow magnetite spheres: Synthesis, characterization, and magnetic properties [Текст] / Xiangying Chen, Zhongjie Zhang, Xiaoxuan Li, Chengwu Shi // Chem. Phys. Lett. – 2006, Vol.422, Issues 1–3. – P. 294–298.
8. Gao, Z. Y. Mechanical behaviour of metallic hollow sphere (MHS) materials. An experimental study [Текст] / Z. Y. Gao, T. X. Yu, H. Zhao // J. Aerospace Eng. – 2008. – Vol. 21, N4. – P. 206–216.
9. Park, J. H. Fabrication of hollow silver spheres by MPTMS-functionalized hollow silica spheres as templates [Текст] / J. H. Park, Y. G. Kim, C. Oh, S. I. Shin, Y. C. Kim, S. G. Oh, S. H. Kong // Mater. Res. Bull. – 2005. – Vol. 40, Issue 2. – P. 271–280.
10. Zhang, J. H. A facile colloidal templating method to monodisperse hollow Ag and Ag/Au submicrometer spheres [Текст] / J. H. Zhang, P. Zhan, H. Y. Liu, Z. L. Wang, N. B. Ming // Mater. Lett. – 2006. – Vol. 60, Issue 2. – P. 280–283.

11. Металлизированные полые стеклянные микросферы для перспективных теплоизоляционных и радиопоглощающих покрытий [Текст] / А.Н. Симбиркина, В.Г. Нефедов, О.В. Черваков, Н.И. Глоба // Вопросы проектирования и производства конструкций летательных аппаратов. – 2015. – Вып. 3 (83). – С. 79–88.

12. Preuksarattanawut, T. Fabrication of silver hollow microspheres by sodium hydroxide in glycerol solution [Текст] / Т. Preuksarattanawut, S. Asavavisithchai, E. Nisaratanaporn // Materials Chemistry and Physics. – 2011. – Vol.130, Issues 1–2. – P. 481–486.

13. Wujin, Cai. Sulfonated polystyrene spheres as template for fabricating hollow compact silver spheres *via* silver–mirror reaction at low temperature [Текст] / Wujin Cai, Wenqin Wang, Yanqiong Yang, Guohong Ren, Tao Chen // RSC Adv. – 2014. – N4. – P. 2295–2299.

Поступила в редакцию 15.01.2016.

*Рецензент: д-р техн. наук, К.М. Сухой,
ГВУЗ «Украинский государственный
химико-технологический университет».*