

М.С. Сатаев, П.А. Абдуразова*, Ш.Т. Қошқарбаева, Е.Б. Райымбеков, Ш.Н. Сұлтан
М.Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Шымкент, Қазақстан
*e-mail: abdurazova-p@mail.ru

ДИЭЛЕКТРЛІ МАТЕРИАЛДАРДЫҢ БЕТІНЕ МОДИФИЦИРЛЕНГЕН МЕТАЛЛ ҚАПТАМАСЫН АЛУ

Андатпа. Мақалада диэлектрлі материалдардың бетіне модифицирленген металл қаптамасын алу бойынша зерттеу нәтижелері келтірілген. Диэлектрлі материалдарға химиялық әдісті пайдаланып металл қаптамаларын алуды зерттеу ғылыми-зерттеу жұмыстарын жүргізудің маңызды бағыттарының бірі болып табылады. Қазіргі уақытта автомобильдерде ішінде де, сыртында да пластикалық бөлшектер өте көп. Эстетикалық және қорғаныс талаптарын қанағаттандыру үшін бұл пластикалық бөлшектерге металл қаптамаларын алады. Диэлектрлі материалдарды металдандыру өңделетін үлгілердің сипаттамаларын өзгерту үшін қолданылады. Үлгіге металл қабаты тұндырылғаннан кейін, үлгі қосымша тұрақтылыққа ие болады, атап айтқанда жоғары температураға, коррозияға, тозуға және эрозияға. Сонымен қатар, тұндырылған металл қабаты дайын өнімді қоршаған ортадан қорғайды және декоративті безендіру қызметін атқарады. Металдандыру арқылы металл емес үлгілерге белгілі бір қасиет беруге мүмкіндік туады.

Негізгі сөздер: диэлектрлі материалдар, металл қаптамасы, мыс, никель, шыны.

Кіріспе. Диэлектрлік материалдарды оларға физика-химиялық, механикалық және декоративті қасиеттер беру үшін металдандырады [1,2]. Металдандырылған диэлектриктер типтік қабатты композициялық материалдар болып табылады, олардың қасиеттері мыналарға тәуелді: тірек құрылымының қасиеттеріне (бастапқы диэлектрик), оны өнімге өңдеу әдісі мен режиміне, аралық қабаттың қасиеттеріне, бетті дайындау және металдандыру әдісі, металл жабынының қасиеттері (оның қалыңдығы, құрамы және құрылымы) [3].

Алайда химиялық-электролиттік металдандыруда қымбат заттар мен жоғары температураны қолдану және өте кеуекті материалдарды жабудың мүмкін еместігіне байланысты кейбір шектеулер кездеседі.

Көбіне, диэлектрлік материалдарға мыс және никель жағу үрдісінде мыс-никельмен қатар қоспалар бірге жүреді. Ресейлік ғалымдар Скопинцев Владимир Дмитриевич, Моргунов Андрей Владимировичтің зерттеулерінде [4] никель-мыс-фосфор қорытпасын құрамында никель және мыс тұздары, натрий гипофосфиті және органикалық заттардың қоспалары бар сулы ерітіндіде химиялық жағу әдісі келтірілген. Металдандыру пластмассадан, матадан және матадан тыс материалдардан жасалған бұйымдарда жүзеге асырылады. Бұл әдісті машина және құрылғылар мен аспаптар жасауда қолдануға мүмкіндік бар.

Келесі [5,6] еңбекте лазерлік сәулеленудің әсерінен металдарды олардың қосылыстарының ерітінділерінен тотықсыздану нәтижесінде диэлектрлік беттерде алу үдерісі қарастырылған. Лазермен тұндыру әдісі үш координаталық ауысуды қолдана отырып, басқарушы компьютермен орнатылған ерікті түрде күрделі конфигурацияның өткізгіш жолдарын жасауға мүмкіндік береді.

А. Manshina, А. Povolotskiy, Т. Ivanova [7] ғалымдардың зерттеулерінде электролит ерітінділерінен металды лазерлік тұндыру оксидті шыны бетіне мыс құрылымдарын қою арқылы жүргізілген. Стационарлы режимде тұндырудың оңтайлы параметрлері анықталды (субстрат бетінде лазерлік сәулеленуді сканерлемей), алынған металл конструкцияларының диаметрінің әсер ету уақытына және лазерлік сәулелену қуатына тәуелділігі келтірілген.

[8] ғылыми мақала авторлары глюкоза датчиктерін құрастыру үшін никель мен мыс-никель қорытпасының материалын көміртекті талшықтарға электродаралық беруді қолдану әдісін қарастырған. Миниатюралық глюкоза датчиктерін жинау үшін никель мен мыс-

никель қорытпасын таза суда анодтау кезінде көміртекті талшықтың микроэлектродтарына электрохимиялық тұндыру қолданылған.

Әр түрлі никель және аралас мыс-никель модификацияланған микроэлектродтар глюкоза датчиктері ретінде зерттелген, ал ең тиімді қосындылы тұнба электродтары өте жоғары сезімталдықты (5720 мкА - 1 см - 2), төмен анықтау шегін (0,3 мкм) көрсеткен.

Келесі [9] мақалада мысқа қоспа ретінде никельдің орнына фосфорды алып қарастырған. Мұнда мыс-фосфор қаптамасын химиялық жолмен алу әдісі өңделген. Мыс фосфидінің ток өткізетін қабыршақтарын диэлектрлік материалдардың бетіне қондыру технологиясы көрсетілген. Металдан жасалған бұйымдардың беттері механикалық өңдеу, майсыздандыру және қышқыл мен сілтілік өңдеуден өткізіледі, ал диэлектрлік материалдардың беті осындай алдын-ала өңдеуден өтіп, бұдыр болады және қаптама жақсы жабысады. Нәтижесінде мыс-фосфорлық қаптамалардың қаттылығы гальваникалық никель мен хром қабыршақтардың және химиялық никель қабыршақтың беріктілігінен асады.

[10] мақалада диэлектрлік материалға мыс және никельді химиялық жағу үрдісі қарастырылған. Бастапқы кезеңде ол тек катализатордың жеке бөлшектерінде пайда болған, содан кейін автокаталитикалық түрде жалғасады. Біртіндеп бөлшектер өсіп, үздіксіз жабынға айналады. Процесс электрохимиялық жабындарды (әдетте 0,3-0,8 мкм) жағу үшін жеткілікті электр өткізгіштікті қамтамасыз ететін қалыңдық алынғанға дейін жалғасады.

Осы орайда, диэлектрлі материалдарға мыс және никель қаптамаларын химиялық әдіспен тұндыру арқылы модифицирленген, тозуға, механикалық зақымдануға, жоғары ылғалдылыққа төзімді қаптама алу өзекті мәселелердің бірі болып табылады.

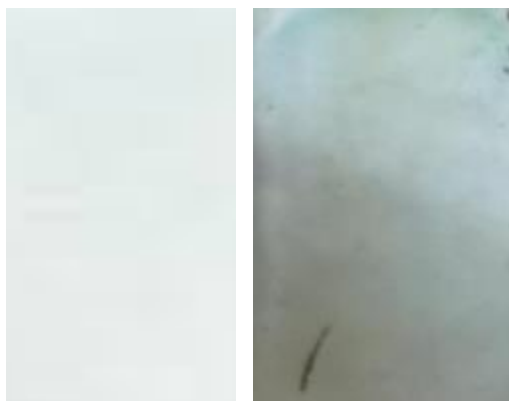
Диэлектрлі материалдарға металл қаптамасын алу үшін зерттеу жұмыстарын жүргізу әдістемесі. Диэлектрлі материалдар ретінде зерттеу жұмыстарында шыны үлгісі қолданылды.

Диэлектрлі материалдардың бетіне металл қаптамасын алу үшін үлгі бетін өңдеу металл бетін өңдеуге қарағанда өте күрделі үрдіс болып табылады. Диэлектрлі үлгілерге металл қаптамасын алу үшін оның бетін әр түрлі лас заттардың қоспасынан тазартамыз және адгезияны жеңілдету үшін, сонымен қатар үлгі бетіне жақсы жабысқан металл қаптамасын алу үшін үлгі бетін кедір-бұдырландырамыз (травление жүргіземіз).

Диэлектрлі материалдардың бетін металдандыру алдында сенсублизациялау (активтендіру) үрдісі ерекше орын алады.

Зерттеу жұмыстарында қолданылған диэлектрлі материал шыны бетіне металл қаптамасын алу үшін үлгі бетін дайындау және зерттеу жүргізу.

Бұл зерттеу жұмысында үлгі ретінде кәдімгі шыны алынды. Ең алдымен шыны бетінің жылтырлығын жою мақсатында зімпара қағазымен бұлыңғыр болғанға дейін өңделді (1-сурет). Содан соң ағынды суда жуылады.



Сурет 1. Шыны үлгісінің бастапқы және зімпара қағазымен өңделгеннен кейінгі бейнесі

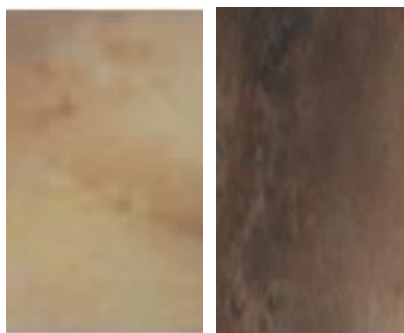
Ары қарай шыныны майсыздандыру үшін температурасы 60-70°C NaOH-40г/л; Na₂ CO₃ -40 г/л ерітіндісінде 20 мин өңделді. Содан соң ыстық және мұздай суда жуылады. Шынының бетіне металл қабықшасын қондыру қабілетін жоғарылату мақсатында шыны фтор қышқылының буынында ұсталынады. Ұстау уақыты 30 мин, өңдеу температурасы 20 – 22⁰ С.

Зерттеу жұмысында ары қарай шыны үлгісін активтендіру үшін концентрациялары 100 г/л мыс хлориді мен мыс бромиді ерітінділерінде өңделді. Өңдеу процесінде химиялық мыстау ерітіндісінің құрамы, г/л: CuSO₄·6H₂O -15; NiCl₂ - 3; NaOH -15; NaCO₃ - 3; KNaC₄H₄O₆ -60; формалин CH₂O 40% - ті 20 мл/л; температурасы: 20-22⁰ С және аскорбин қышқылының ерітіндісі: концентрациясы 50 г/ л, температурасы 20 – 22⁰ С, өңдеу уақыты 30 сек қолданылды. Себебі аскорбин қышқылы эквивалентті хлоридті моноваленттікке айналдыру үшін қажетті күшті тотықсыздандырғыш болып табылады [11]. Осы кезде аскорбин қышқылы (А-(ОН)₂) дегидроаскорбин қышқылына (А-ООН) дейін тотығады. Бұл процесте мыс бөлшектерінің шыны бетінде түзілуі келесі механизммен анықталады, реакция барысында моновалентті мыс хлоридінің түзілуі келесі реакциямен жүреді:

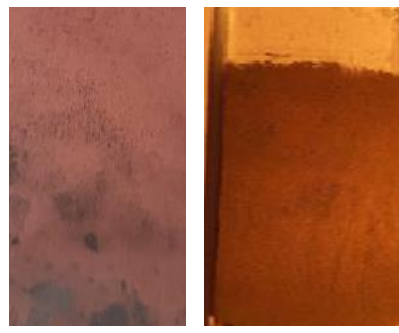


Содан соң үлгілер күн сәулесінде 30 мин кептіріледі. Күн сәулесінде кептірілгеннен кейін шыны бетіне түзілген металл қабықшалардың түсіне қарай белсендіру үрдісінің жылдамдығы мыс бромидінде жоғары екендігі анықталды.

Нәтижелер және оларды талқылау. Металды өзінің қосылысының құрамынан тотықсызданып шығуы үшін, яғни ион күйіндегі металдың металл күйіне өту үшін күн сәулесінің фотондары негізгі тотықсыздандырғыштың рөлін атқарады [12]. Нәтижесінде шыны бетінде жұқа металл қабықшасы пайда болады. Мыс хлориді ерітіндісіне алынған шыны бетінде сарғыш түсті қабықша түзілді (2-сурет, 1). Мыс бромиді ерітіндісінде өңделген шыны бетіне қара түсті қабықша түзілгенін байқалды (2-сурет, 2).



Сурет 2. Әр түрлі мыс қосылыстарында өңделген шыны үлгілері: 1 - мыс хлориді ерітіндісінде өңделген үлгі; 2 - мыс бромиді ерітіндісінде өңделген үлгі



Сурет 3. Химиялық әдіспен мыс қаптамасы алынған шыны үлгілері: 1 - мыс хлориді ерітіндісінде өңделген үлгі; 2 - мыс бромиді ерітіндісінде өңделген үлгі

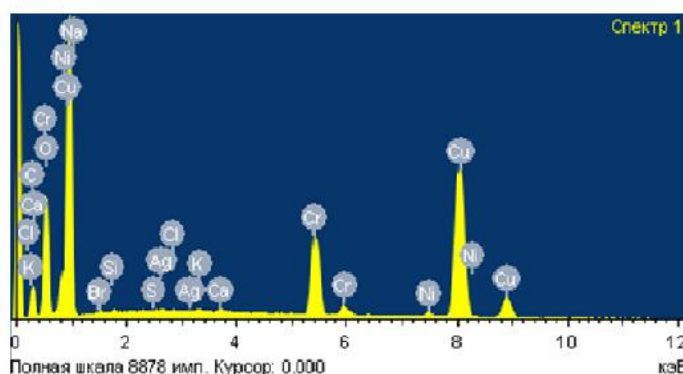
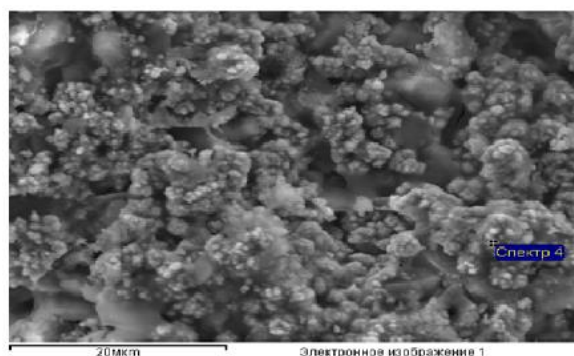
Шынының бетіне мыс құрамды қаптама алынды. Қаптаманың түсі қызыл-қоңыр. Күн сәулесінде жылтырайды. Қаптама ток өткізгіштік қасиетіне ие [13]. Химиялық мыстау үрдісінен соң шынының бейнесі келесі 3-суретте бейнеленген.

Мыс хлориді және мыс бромиді ерітінділерінде өңделген шыны үлгілері бетіндегі алынған мыс қаптамасының сапасына қарай отырып, мыс бромидімен өңделген шыны бетінде тегіс мыс қаптамасы алынғандығы анықталды. Ары қарай тегіс, сапалы алынған қаптаманың элементтік құрамы JSM6490LV расторлы электронды микроскопта анықталды.

Төмендегі 1-кесте және 4-суретте шыны үлгісінде алынған мыс қаптамасының элементтік құрамы келтірілген.

Кесте 1. Шыны үлгісінде алынған мыс қаптамасының элементтік құрамы

Элемент	Салмақтық, %	Атомдық, %
C	18,00	42,06
O	15,27	26,79
Na	0,61	0,75
Si	0,18	0,18
S	0,05	0,04
Cl	0,04	0,03
K	0,15	0,11
Ca	0,20	0,10
Cr	9,90	5,30
Ni	1,60	0,50
Cu	53,96	24,11
Br	0,04	0,03

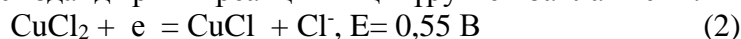


Сурет 4. Шыны үлгісіне алынған мыс қаптамасының элементтік құрамы

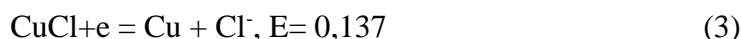
Алынған нәтижелер бойынша мыс қаптамасының құрамында мыстың массалық үлесі 53,96 %- ға тең, бромның массалық үлесі 0,04 % екендігі анықталды.

Диэлектрлі материалдар бетіне мыс қабықшасын алуды зерттеу нәтижелері. Зерттеу үлгілерін активтендіруге арналған мыс хлоридінің оңтайлы концентрациясын анықтау мақсатында мыс хлоридінің 100 г/л құрамды концентрациялы ерітіндісі дайындалды. Оңтайлы концентрацияны анықтау үшін қалыңдығы 1 мм болатын мыс үлгілері пайдаланылды. Үлгілер ерітіндіде 1-2 минут аралығында өңделеді, содан соң үлгілер күн сәулесіне қойылып кептіріледі, нәтижесінде үлгі бетінде қара түсті қабықша түзіледі.

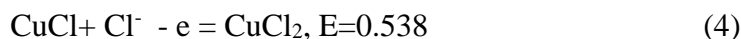
Реакция барысында моновалентті мыс хлориді түзілуі мүмкін. Сонымен қатар, CuCl_2 тотықсыздануы тотықсыздандырғыш реакцияның жүруімен байланысты:



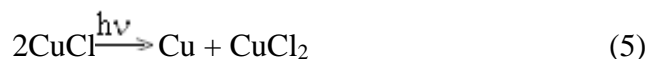
Бұл реакцияның стандартты потенциалдарының мәндеріне сүйене отырып, келтірілген реакция термодинамикалық мүмкін, бірақ күннің сәулесі түспеген жағдайда реакция жүрмейді. Сол себептен күн сәулесі электрод катализаторы қызметін атқарады. Бұл үрдісте пайда болған монохлоридті мыс бинарлы жартылай өткізгіш болып табылады және оның бетінде фотохимиялық процестер жүруі мүмкін. Фотондардың әсерінен күн сәулесінің электромагниттік сәулелеріне ұшыраған кезде жартылай өткізгіште қосымша энергия пайда болады, ал қозған электрондар қарапайым мыс түзуге қажетті тотықсыздандырғыш қабілетіне ие болады:



Осы процесстен кейін жартылай өткізгіште бос орындар («тесіктер») қалады, олардың толтырылуы өз электрондарын беру қабілетіне ие заттардың жүйеде болуын талап етеді.



3 және 4 реакцияның потенциал айырмашылығы - 0,401В құрайды. Сондықтан, күн сәулесінен алынған қосымша энергия жүйеде осы мәннен асатын нақты кернеуді қамтамасыз етуі керек. Бұл жағдайда фотохимиялық реакция пайда болады.



Зерттеу барысында төмен концентрацияда түзілген қабықшаның қараю деңгейі төмен екендігі анықталды. Ал концентрация жоғарылаған сайын қараю деңгейі жоғарылайды, бірақ өте жоғары концентрацияда қабықшаның үлгі бетіне адгезиясы төмендейтіндігі байқалды. Сондықтан оңтайлы концентрация 100 г/л екендігі анықталды.

Қорытынды. Шыны үлгілерін концентрациялары 100 г/л мыс хлориді мен мыс бромиді ерітінділерінде өңдеп, фотохимиялық процесстен соң белсендіру үрдісінің жылдамдығы мыс бромидінде жоғары екендігі және элементтік құрамында мыстың массалық үлесі 53,96 %-ға тең, бромның массалық үлесі 0,04 % екендігі анықталды. Химиялық никель қаптамасы қышқылды және сілтілі ерітінділерде жүргізіліп, никель қаптамасының қону жылдамдығы қышқылды электролитте жоғары болатындығы орташа қалыңдығы 2,695 мкм-ге тең, ал сілтілі ерітінділерде тұну жылдамдығы төмен болатындығын көрсетті. Орташа қалыңдығы 1,105 мкм-ге тең. Сондықтан қышқыл ерітіндімен зерттеу жұмыстарын жүргізу тиімді деп есептелінеді.

Алғыс. Бұл зерттеу ҚР БҒМ Ғылым комитеті тарапынан гранттық қаржыландыру аясында орындалды (Грант нөмірі АР08956891).

ӘДЕБИЕТТЕР

- [1] Шалкаускас М.И., Вашкялис А.Ю. Химическая металлизация пластмасс. - Л.: Химия, 2000. - 144 с.
- [2] Lomovsky O.I., Zaikova I.O. Thermal Decomposition of Copper Hypophosphite and Possibility of the Reaction Control // Thermochemica Acta. - 2005.- V.92.- P. 645-648.
- [3] А с. 176151 (СССР). Способ химического серебрения изделий / Р.Г.Головчанская, Н.Т.Кудрявцев, К.Н.Тютина. Опул. в Б.И. 1989. Н 21.
- [4] Патент РФ № 2481423С1,МПК: С25D5/54, С23С28/00. Способ металлизации диэлектрических частиц / Мушенко В.Д., Васильев И.А., Кудрявцева О.В., Соколов В.В. Опул. 10.05.2013.

- [5] Kordás K., Bali K., Leppävuori S., Uusimäki A., May L. Laser direct writing of copper on polyimide surface from solution // *Applied Surface Science*. - 2000. – No.154–155. - P. 399–404.
- [6] Manshina A., Povolotskiy A., Ivanova T. Laser-assisted metal deposition from CuSO₄-based electrolyte solution // *Laser Physics Letters*. - 2007. – No.2. - P. 163–167.
- [7] Manshina A., Povolotskiy A., Ivanova T. CuCl₂-based liquid electrolyte precursor for laser-induced metal deposition // *Laser Physics Letters*. - 2007. – No.3. - P. 242–246.
- [8] Bell J.G., Dao M., Wang J. Qualitative dependence of the electro-oxidation behavior of sulfite on solution pH // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2018. – Vol.816. – P.1-6.
- [9] Wee L.M., Li L. Multiple-layer laser direct writing metal deposition in electrolyte solution // *Applied Surface Science*. - 2005. – Vol.247. - P. 285–293.
- [10] Официальный сайт завода гальванических покрытий и металлообработки НПП Электрохимия. URL: <https://zctc.ru/sections/uslugi> (Доступно на 08.08.2021).
- [11] Du J., Cullen J.J., Buettner G.R. Ascorbic acid: Chemistry, biology and the treatment of cancer // *Biochim. Biophys. Acta*. - 2012. - Vol. 1826. - P. 443–457.
- [12] Parveen F., Sannakki B., Mandke M.V., Pathan H.M. Copper nanoparticles: synthesis methods and its light harvesting performance // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. - 2016. -Vol. 144.- P. 371–382.
- [13] Chen W., Wang Z., Zhi C., Zhang W. High thermal conductivity and temperature probing of copper nanowire / up conversion nanoparticles / epoxy composite // *Composites Science and Technology*. - 2016. - Vol. 130. - P. 63–69.

REFERENCES

- [1] Shalkauskas M.I., Vashkjalis A.Ju. Himicheskaja metallizacija plastmass. - L.: Himija, 2000. - 144 s.
- [2] Lomovsky O.I., Zaikova Ī.O. Thermal Decomposition of Copper Hypophosphite and Possibility of the Reaction Control // *Thermochemica Acta*. - 2005.- V.92.- P. 645-648.
- [3] А с. 176151 (SSSR). Sposob himicheskogo serebrenija izdelij / R.G.Golovchanskaja, N.T.Kudrjavcev, K.N.Tjutina. Opubl. v B.I. 1989. N 21.
- [4] Patent RF № 2481423C1,MPK: C25D5/54, C23C28/00. Sposob metallizacii dijelektricheskikh chastic / Mushenko V.D., Vasil'ev I.A., Kudrjavceva O.V., Sokolov V.V. Opubl. 10.05.2013.
- [5] Kordás K., Bali K., Leppävuori S., Uusimäki A., May L. Laser direct writing of copper on polyimide surface from solution // *Applied Surface Science*. - 2000. – No.154–155. - P. 399–404.
- [6] Manshina A., Povolotskiy A., Ivanova T. Laser-assisted metal deposition from CuSO₄-based electrolyte solution // *Laser Physics Letters*. - 2007. – No.2. - P. 163–167.
- [7] Manshina A., Povolotskiy A., Ivanova T. CuCl₂-based liquid electrolyte precursor for laser-induced metal deposition // *Laser Physics Letters*. - 2007. – No.3. - P. 242–246.
- [8] Bell J.G., Dao M., Wang J. Qualitative dependence of the electro-oxidation behavior of sulfite on solution pH // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2018. – Vol.816. – P.1-6.
- [9] Wee L.M., Li L. Multiple-layer laser direct writing metal deposition in electrolyte solution // *Applied Surface Science*. - 2005. – Vol.247. - P. 285–293.
- [10] Oficial'nyj sajt zavoda gal'vanicheskikh pokrytij i metalloobrabotki NPP Jelektrohimija. URL: <https://zctc.ru/sections/uslugi> (Dostupno na 08.08.2021).
- [11] Du J., Cullen J.J., Buettner G.R. Ascorbic acid: Chemistry, biology and the treatment of cancer // *Biochim. Biophys. Acta*. - 2012. - Vol. 1826. - P. 443–457.
- [12] Parveen F., Sannakki B., Mandke M.V., Pathan H.M. Copper nanoparticles: synthesis methods and its light harvesting performance // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. - 2016. -Vol. 144.- P. 371–382.
- [13] Chen W., Wang Z., Zhi C., Zhang W. High thermal conductivity and temperature probing of copper nanowire / up conversion nanoparticles / epoxy composite // *Composites Science and Technology*. - 2016. - Vol. 130. - P. 63–69.

М.С. Сатаев, П.А. Абдуразова*, Ш.Т. Кошкарбаева, Е.Б. Райымбеков, Ш.Н. Султан
Южно-Казахстанский университет им.М.Ауэзова, Шымкент, Казахстан
*e-mail: abdurazova-p@mail.ru

ПОЛУЧЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Аннотация. В статье представлены результаты исследований по получению модифицированного металлического покрытия на поверхности диэлектрических материалов. Исследование получения металлических покрытий с использованием химического метода на диэлектрических материалах является одним из важнейших направлений проведения научно-исследовательских работ. В настоящее время в автомобилях очень много пластиковых деталей как внутри, так и снаружи. Для удовлетворения эстетических и защитных требований эти пластиковые детали получают металлические покрытия. Металлизация диэлектрических материалов используется для изменения характеристик обрабатываемых образцов. После осаждения на образце слоя металла образец приобретает дополнительную устойчивость, а именно к высоким температурам, коррозии, износу и эрозии. Кроме того, наплавленный слой металла защищает готовое изделие от окружающей среды и служит декоративным украшением. Металлизация позволяет придать неметаллическим образцам определенное свойство.

Ключевые слова: диэлектрические материалы, металлическое покрытие, медь, никель, стекло.

M.S. Sataev, P.A. Abdurazova*, Sh.T. Koshkarbaeva, Y.B. Raiymbekov, Sh.N. Sultan
M.Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan
*e-mail: abdurazova-p@mail.ru

OBTAINING A MODIFIED METAL COATING ON THE SURFACE OF DIELECTRIC MATERIALS

Abstract. The article presents the results of research on obtaining a modified metal coating on the surface of dielectric materials. The study of the production of metal coatings using a chemical method on dielectric materials is one of the most important areas of research. Currently, there are a lot of plastic parts in cars, both inside and outside. To meet the aesthetic and protective requirements, these plastic parts receive metal coatings. Metallization of dielectric materials is used to change the characteristics of the processed samples. After the metal layer is deposited on the sample, the sample acquires additional resistance, namely to high temperatures, corrosion, wear and erosion. In addition, the deposited metal layer protects the finished product from the environment and serves as a decorative decoration. Metallization allows you to give non-metallic samples a certain property.

Keywords: dielectric materials, metal coating, copper, nickel, glass.