

Waldemar Pichór*, Krzysztof Mars, Elżbieta Godlewska, Ryszard Mania

Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Poland

* Corresponding author. E-mail: pichor@agh.edu.pl

Otrzymano (Received) 18.02.2010

WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE MIKROSFER GLINOKRZEMIANOWYCH Z WARSTWAMI METALICZNYMI

Przedstawiono wyniki badań wybranych właściwości mechanicznych mikrosfer glinokrzemianowych pokrytych warstwami metalicznymi. Warstwy miedzi nanoszono albo metodą bezprądową (chemiczną) z wykorzystaniem katalizatora palladowego, albo metodą rozpylania magnetronowego. Warstwy niklu otrzymywano tylko metodą magnetronową. Magnetron zasilano za pomocą zasilacza Dora Power System (DPS), który generował impulsy o charakterze sinusoidalnym z częstotliwością 80 kHz. Pozwala to określić stosowaną technikę magnetronową jako impulsową (Pulsed Magnetron Sputtering). Katodami były tarcze wykonane z odpowiednich metali. Proces rozpylania magnetronowego prowadzono przy ciśnieniu argonu ok. 0,4 Pa i natężeniu prądu nieprzekraczającym 0,5 A. Specjalnie zaprojektowany stolik wibracyjny umożliwił obrót mikrosfer w trakcie procesu nanoszenia. Proces nanoszenia miedzi metodą bezprądową prowadzono w temperaturze 20°C w trzech etapach. Pierwszy etap, trwający 1 h, polegał na uczulaniu metalizowanej powierzchni mikrosfer jonami cyny(II) w kąpeli wodnej, o składzie 5 g/l SnCl₂ i 30 ml/l HCl. W drugim etapie, w kąpeli o składzie 0,5 g/l PdCl₂ i 5 ml/l HCl, w miejscu uprzednio zaadsorbowanych jonów cyny nastąpiło osadzenie metalicznego palladu (Pd⁰). Trzeci etap, trwający 6 min, polegał na bezpośrednim osadzeniu metalicznej miedzi z kąpeli o składzie 5 g/l NaOH, 30 g/l NaKC₄H₄O₆, 12 g/l CuSO₄·5H₂O i 20 ml/l HCHO.

Badania morfologii i składu chemicznego za pomocą elektronowej mikroskopii skaningowej i mikroanalizy rentgenowskiej wykazały, że warstwy niklu i miedzi naniesione metodą magnetronową były ciągłe, jednorodne i miały budowę kolumnową, a kryształity tworzące kolumny miały rozmiary submikronowe. Warstwy naniesione metodą bezprądową charakteryzują się brakiem uprzywilejowanej orientacji kryształitów. Na podstawie przebiegu krzywych nacisk-odkształcenie wyznaczono wytrzymałość na ściskanie i odporność na miażdżenie. Stwierdzono, że warstwy metaliczne o grubości nieprzekraczającej 2 μm powodowały wzmocnienie powierzchni mikrosfer. Podczas pęknięcia mikrosfer na ogół nie następowało oddzielenie warstwy od podłoża, co świadczy o dobrej przyczepności. Efekt podwyższonej wytrzymałości na ściskanie jest szczególnie istotny w przypadku wykorzystania mikrosfer glinokrzemianowych z warstwami metalicznymi do wytwarzania kompozytów.

Słowa kluczowe: mikrosfery, rozpylanie magnetronowe, powłoki metaliczne, bezprądowe miedziowanie

MECHANICAL PROPERTIES OF METAL-COATED CENOSPHERES

The paper presents selected mechanical properties of cenospheres modified with metallic layers. Copper was deposited either by electroless (chemical) method using palladium catalyst or by magnetron sputtering. Nickel was deposited by magnetron sputtering only. Magnetron was supplied by Dora Power System (DPS) which generated sinusoidal pulses with a frequency of 80 kHz. This is why the applied technique can be referred to as Pulsed Magnetron Sputtering. Targets (cathodes) were made of suitable metals, i.e. copper or nickel. The magnetron sputtering process was conducted under an argon pressure of about 0,4 Pa and current intensity not exceeding 0,5 A. A specially designed vibrating support enabled rotation of cenospheres during the deposition. The pressureless deposition of copper was conducted at a temperature of 20°C in three steps. The first one, lasting about 1 hour, consisted in sensitization of the microsphere surface with tin (II) ions in an aqueous solution composed of 5 g/L SnCl₂ and 30 ml/L HCl. In the second step, the earlier adsorbed tin ions were replaced by metallic palladium (Pd⁰) in a solution composed of 0,5 g/L PdCl₂ and 5 ml/L HCl. The third step, lasting about 6 min, comprised direct deposition of metallic copper from a solution composed of 5 g/L NaOH, 30 g/L NaKC₄H₄O₆, 12 g/L CuSO₄·5H₂O and 20 ml/L HCHO.

Morphological observations and analysis of chemical composition by scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy indicated that the magnetron-sputtered nickel and copper layers were homogeneous and compact. The crystallites forming a columnar structure had submicrometric sizes. Electroless copper layers were characterized by random orientation of crystallites. The experimental load-deformation curves were used to determine compressive strength and crushing strength. It has been found that metallic layers, not exceeding 2 μm in thickness, brought about strengthening of the cenospheres. Cracking of the cenospheres was not accompanied by exfoliation of the metallic layers, which suggested good adherence. The effect of increased compressive strength appears particularly important for the envisaged application of cenospheres modified with metallic layers as components of composites.

Keywords: cenospheres, magnetron sputtering, metallic layers, electroless metallization

WSTĘP

Mikrosfery glinokrzemianowe, pozyskiwane z popiołów lotnych z węgla kamiennego spalane w instalacjach energetycznych, mają niską gęstość objętościową, niski współczynnik przewodzenia ciepła oraz znikomą porowatość otwartą [1-4]. Znajdują zastosowanie jako lekki wypełniacz kompozytów polimerowych [5], metalicznych [6] oraz mineralnych, na przykład kompozytów z osnową cementową [7-9]. Dodatek mikrosfer obniża gęstość objętościową kompozytów, znacznie polepsza ich właściwości termoizolacyjne, a w sytuacjach, kiedy jest to istotne, obniża nasiąkliwość, przepuszczalność gazów lub pary wodnej oraz poprawia mrozoodporność.

Powierzchnię mikrosfer można modyfikować warstwami o specjalnych właściwościach, na przykład warstwami przewodzącymi prąd elektryczny. Takie mikrosfery mogą znaleźć zastosowanie jako lekki składnik kompozytów wielofunkcyjnych, których właściwości elektryczne zmieniają się w zależności od temperatury i/lub stanu naprężeń. Mogą również być stosowane do ekranowania promieniowania elektromagnetycznego.

Do najbardziej rozpowszechnionych metod nanoszenia warstw należą: pokrywanie elektrolityczne [10], chemiczne [11-14] lub fizyczne [15-20] osadzanie z fazy gazowej oraz pokrywanie bezprądowe (chemiczne) z roztworów [21-24].

Celem pracy było określenie wpływu warstw na wybrane właściwości mechaniczne mikrosfer glinokrzemianowych z warstwami Cu lub Ni otrzymanymi metodą magnetronową oraz z warstwą Cu otrzymaną metodą bezprądową z roztworu, z wykorzystaniem aktywatora palladowego. Spodziewanym efektem było zwiększenie wytrzymałości mechanicznej mikrosfer z warstwami metalicznymi, a w konsekwencji podniesienie jakości tego lekkiego wypełniacza.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Mikrosfery glinokrzemianowe odzyskiwane z popiołów lotnych pochodzących z różnych źródeł mają zbliżone właściwości fizyczne [25]. Ścianki mikrosfer mają budowę amorficzną, a ich przeciętny skład mieści się w granicach: SiO₂ - 54÷65%, Al₂O₃ - 21÷39%, Fe₂O₃ - 2÷4%, MgO - 1÷2,5%, CaO <1%, Na₂O - 0,3÷1,3%. Do badań wykorzystano mikrosfery o uziarnieniu poniżej 0,50 mm, gęstości pozornej wynoszącej około 0,80 g/cm³, gęstości nasypowej 0,42 g/cm³ i średnim współczynnikiem przewodzenia ciepła równym 0,12 W/(m·K). Frakcja ziarnowa 125÷250 μm była w próbce dominująca i stanowiła ponad 65%.

W wyniku separacji ziarnowej otrzymano frakcje: <63 μm, 63÷125 μm, 125÷250 μm i >250 μm. Na mikrosfery nanoszono warstwy metali (Cu i Ni) metodą magnetronową. W cylindrycznej komorze próżniowej o średnicy 600 mm i wysokości 700 mm zainstalowano planarną wyrzutnię magnetronową WMK - 50. Magne-

tron zasilano za pomocą zasilacza Dora Power System (DPS), który generuje impulsy o charakterze sinusoidalnym z częstotliwością 80 kHz. Pozwala to określić stosowaną technikę magnetronową jako impulsową (*ang. Pulsed Magnetron Sputtering*). Regulacja mocy doprowadzonej do magnetronu odbywała się poprzez zmianę wypełnienia grupy impulsów modulowanych z częstotliwością 2,5 kHz. Katodami były tarcze wykonane z odpowiednich metali. Proces rozpylania magnetronowego prowadzono przy ciśnieniu argonu ok. 0,4 Pa i natężeniu prądu nieprzekraczającym 0,5 A. Czas poszczególnych syntez wynosił 2 h. Specjalnie zaprojektowany stolik wibracyjny umożliwiał obrót mikrosfer w trakcie procesu nanoszenia.

Przed chemicznym nanoszeniem Cu metodą bezprądową mikrosfery były wygrzewane w temperaturze 600°C przez około 1 h w celu usunięcia zanieczyszczeń organicznych. Proces prowadzono w temperaturze 20°C w trzech etapach. Pierwszy etap, trwający 1 h, polegał na uczulaniu metalizowanej powierzchni mikrosfer jonami cyny(II) w kąpeli wodnej, o składzie 5 g/l SnCl₂ i 30 ml/l HCl. W drugim etapie, w kąpeli o składzie 0,5 g/l PdCl₂ i 5 ml/l HCl, w miejscu uprzednio zaadsorbowanych jonów cyny następowało osadzenie metalicznego palladu (Pd⁰). Trzeci etap, trwający 6 min, polegał na bezpośrednim osadzaniu metalicznej miedzi z kąpeli o składzie 5 g/l NaOH, 30 g/l NaKC₄H₄O₆, 12 g/l CuSO₄·5H₂O i 20 ml/l HCHO.

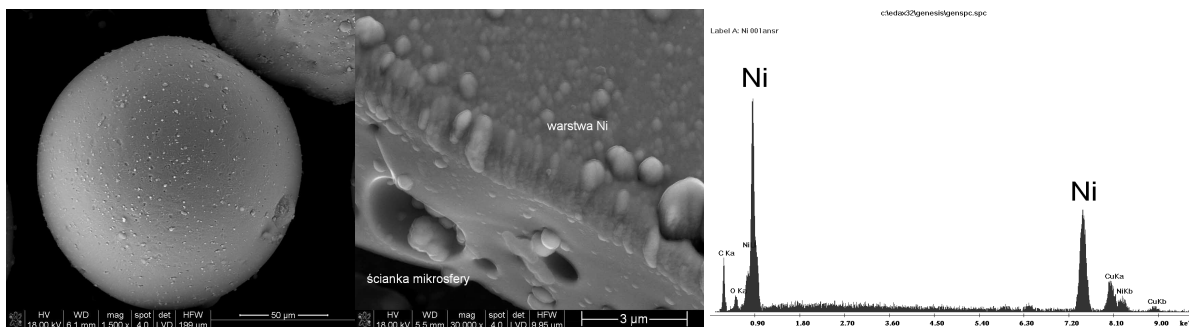
Właściwości mechaniczne określono metodą ściskania jednoosiowego, stosując próbki o średnicy 10 mm i wysokości 10 mm. Prędkość przyrostu odkształcenia wynosiła 1 mm/min. Do pomiaru siły używano przetwornika tensometrycznego o zakresie pomiarowym do 5 kN.

Morfologię i skład chemiczny warstw badano za pomocą elektronowej mikroskopii skaningowej (SEM) oraz analizy energii promieniowania rentgenowskiego (EDS).

WYNIKI I DISKUSJA

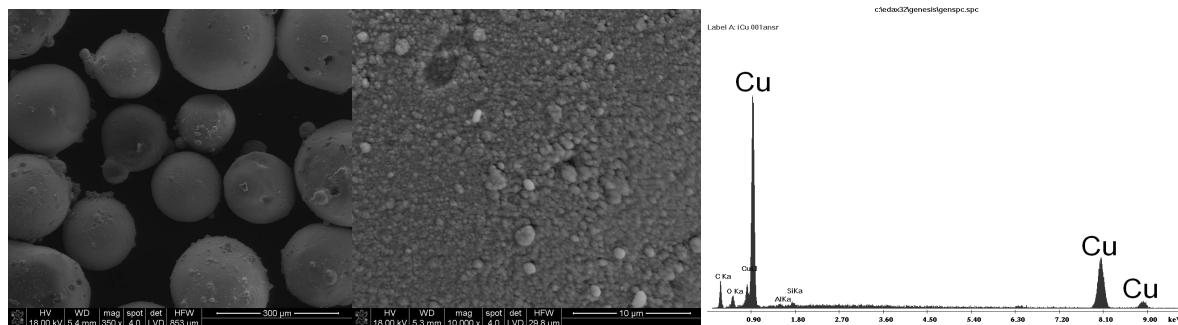
Rysunki 1 i 2 przedstawiają mikrofotografie powierzchni warstw naniesionych metodą rozpylania magnetronowego wraz z analizą składu chemicznego. Warstwy Ni i Cu, o grubości nieprzekraczającej 2 μm, są ciągłe i mają budowę kolumnową. Kryształy tworzące kolumny mają rozmiary submikronowe. Podczas pęknięcia mikrosfer na ogół nie następuje oddzielenie warstwy od podłoża, co świadczy o dobrej przyczepności. Ponadto brak spękań na powierzchni warstwy może świadczyć o znikomych naprężeniach własnych.

Rysunek 3 przedstawia mikrosfery z warstwą Cu naniesioną metodą bezprądową. Warstwa jest równomierna o grubości ok. 2 μm. Charakteryzuje się znacząco chropowatością oraz niejednorodnością. W odróżnieniu od warstw nanoszonych metodą magnetronową orientacja kryształów tworzących warstwę jest przypadkowa.



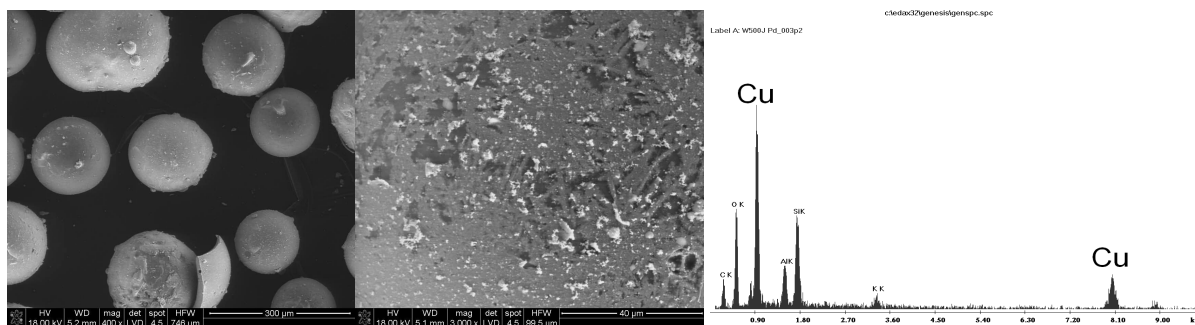
Rys. 1. Mikrosfery z warstwą niklu naniesioną metodą rozpylania magnetronowego oraz mikroanaliza rentgenowska

Fig. 1. SEM images of cenospheres with a magnetron-sputtered Ni layer and EDS analysis



Rys. 2. Mikrosfery z warstwą miedzi naniesioną metodą rozpylania magnetronowego oraz mikroanaliza rentgenowska

Fig. 2. SEM images of cenospheres with a magnetron-sputtered Cu layer and EDS analysis



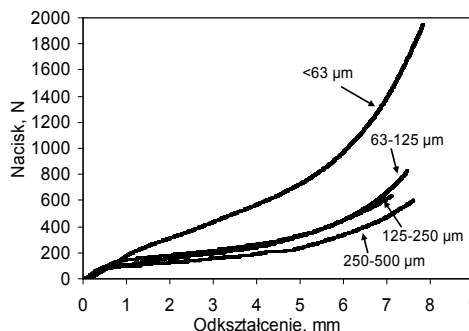
Rys. 3. Mikrosfery z warstwą miedzi naniesioną bezprądowo (aktywator PdCl₂) oraz mikroanaliza rentgenowska

Fig. 3. SEM images of cenospheres with electroless Cu layer (PdCl₂ activator) and EDS analysis

Na rysunku 4 przedstawiono krzywe nacisk-odkształcenie dla poszczególnych frakcji ziarnowych mikrosfer bez warstw metalicznych. Wyodrębnić można dwa obszary: pierwszy to odcinek prostoliniowy, odpowiadający odkształceniom sprężystym w początkowej fazie ściskania mikrosfer, drugi - nieliniowy, związany z pękaniem mikrosfer. Zakres sprężystości można przyjąć jako granicę wytrzymałości na ściskanie, po przekroczeniu której mikrosfery sukcesywnie pękają i w końcowym etapie ulegają zmiążdżeniu.

Do wyznaczenia wartości wytrzymałości na ściskanie oraz odporności na miażdżenie wykorzystano zmodyfikowaną metodykę obliczeń zaproponowaną w pracy [26]. Wytrzymałości na ściskanie odpowiada naprężenie obliczone w punkcie przecięcia prostych przechodzących przez odcinek zakresu odkształceń sprężystych i początkową liniową część wykresu odpowiadającego procesowi pękania mikrosfer. Odporność na miażdżenie wyznaczono jako naprężenie od-

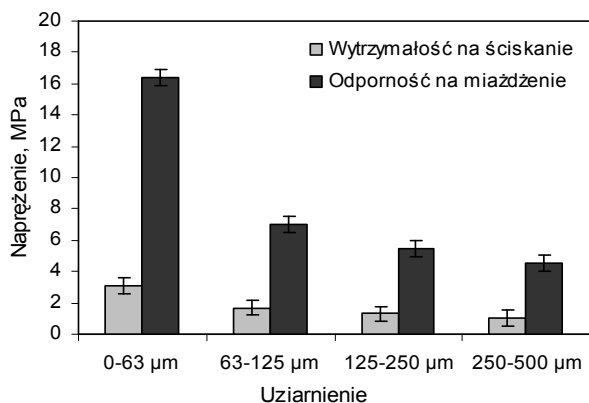
powiadające punktowi przecięcia stycznej w punkcie maksymalnej wypukłości krzywej nacisk-odkształcenie z prostą przechodzącą przez liniową część wykresu w obszarze maksymalnych odkształceń.



Rys. 4. Krzywe nacisk-odkształcenie dla poszczególnych frakcji ziarnowych mikrosfer

Fig. 4. Load-deformation curve of cenospheres for different particle fractions

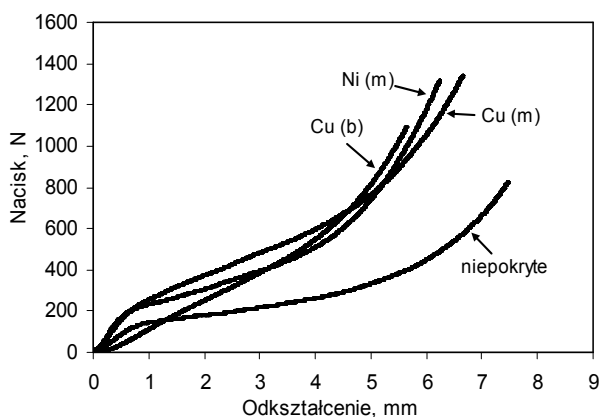
Na rysunku 5 przedstawiono zależność wytrzymałości na ściskanie oraz odporności na miażdżenie w funkcji uziarnienia. Stwierdzono, że ze wzrostem uziarnienia właściwości mechaniczne ulegają pogorszeniu. Do badań nie wyodrębniano frakcji o wielkości ziaren < 63 μm , ponieważ jej zawartość w próbce nie przekraczała 2%.



Rys. 5. Wytrzymałość na ściskanie oraz odporność na miażdżenie mikrosfer w funkcji uziarnienia

Fig. 5. Calculated compressive strength and crushing strength of cenospheres for different particle fractions

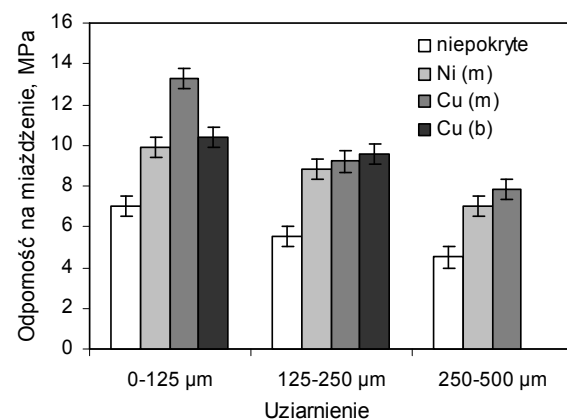
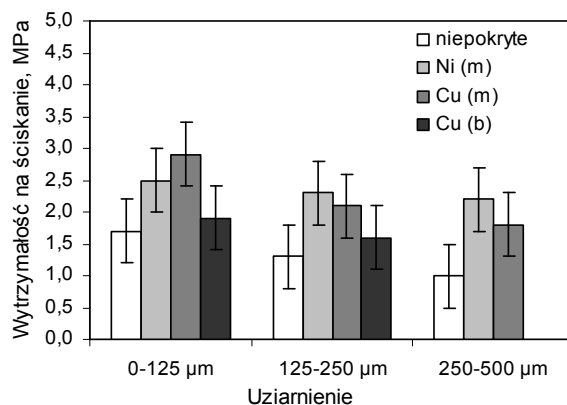
Na rysunku 6 przedstawiono przykładową krzywą nacisk-odkształcenie dla mikrosfer o uziarnieniu < 0,125 mm bez warstw oraz z warstwami naniesionymi metodą magnetronową (Cu i Ni) oraz metodą bezprądową (Cu).



Rys. 6. Krzywe nacisk-odkształcenie dla mikrosfer bez warstw i z warstwami metalicznymi; (m) - metoda magnetronowa, (b) - metoda bezprądowa

Fig. 6. Load-deformation curve for uncoated and metal-coated cenospheres; (m) - magnetron sputtering, (b) - electroless method

Dla mikrosfer z warstwą Cu naniesioną metodą bezprądową przebieg niszczenia w początkowej fazie był odmienny. Nie zaobserwowano wzrostu nachylenia odcinka prostoliniowego w zakresie odkształceń sprężystych. Efekt ten jest prawdopodobnie związany z odmienną budową warstwy metalicznej, co prowadzi do innego mechanizmu jej niszczenia.



Rys. 7 Wytrzymałość na ściskanie oraz odporność na miażdżenie mikrosfer z warstwami metalicznymi; (m) - metoda magnetronowa, (b) - metoda bezprądowa

Fig. 7. Calculated compressive strength and crushing strength of metal-coated cenospheres; (m) - magnetron sputtering, (b) - electroless method

Rysunek 7 przedstawia obliczone wartości wytrzymałości na ściskanie i odporności na miażdżenie w funkcji uziarnienia mikrosfer z warstwami metalicznymi. W przypadku warstw nanoszonych techniką magnetronową zaobserwowano wzrost wytrzymałości na ściskanie i odporności na miażdżenie mikrosfer. Warstwy nanoszone metodą bezprądową powodowały wzrost odporności na miażdżenie mikrosfer. Nie stwierdzono istotnych różnic w wytrzymałości na ściskanie.

PODSUMOWANIE

Przedstawione badania wykazały przydatność metody magnetronowej do nanoszenia warstw metalicznych (Cu i Ni) na mikrosfery. Uzyskane warstwy cechuje dobra przyczepność do podłoża, jednorodność oraz dobre właściwości mechaniczne. Stwierdzono wzrost wytrzymałości na ściskanie i odporności na miażdżenie mikrosfer pokrytych metalami w stosunku do mikrosfer niepokrytych. Dla mikrosfer pokrytych metodą bezprądową przebieg krzywej nacisk-odkształcenie wskazuje na odmienny charakter niszczenia materiału. Nie zaobserwowano wzrostu wytrzymałości na ściskanie w zakresie odkształceń sprężystych.

Wytrzymałość na ściskanie jest szczególnie istotna w przypadku wykorzystania mikrosfer glinokrzemianowych z warstwami metalicznymi do wytwarzania kompozytów. Podwyższenie wytrzymałości na ściskanie zaobserwowano dla mikrosfer z warstwami naniesionymi techniką magnetronową. Stwarza to możliwości opracowania technologii przydatnej do otrzymywania kompozytów z mikrosferami z warstwami metalicznymi.

Podziękowania

Praca finansowana w ramach projektu badawczego MNiSW nr N506 1597 33.

LITERATURA

- [1] Fisher G.L., Chang D.P.Y., Brummer M., Fly ash collected from electrostatic precipitators: Microcrystalline structures and they mystery of the spheres, *Science* 1976, 192, 553-555.
- [2] Kolay P.K., Singh D.N., Physical, chemical, mineralogical and thermal properties of cenospheres from an ash lagoon, *Cement and Concrete Research* 2001, 31, 539-542.
- [3] Matsunaga T., Kim J.K., Hardcastle S., Rohatgi P.K., Crystallinity and selected properties of fly ash particles, *Materials Science and Engineering A* 2002, 325, 333-343.
- [4] Pichór W., Petri M., Właściwości mikrosfer pozyskiwanych jako uboczny produkt spalania węgla kamiennego, *Ceramika* 2003, 80, 705-710.
- [5] Jian Gu, Gaohui Wu, Xiao Zhao, Effect of surface-modification on the dynamic behaviors of fly ash cenospheres filled epoxy composites, *Polymer composites* 2009, 30, 232-238.
- [6] Daoud A., Abou El-khair M.T., Abdel-Aziz M., Rohatgi P., Fabrication, microstructure and compressive behavior of ZC63 Mg-microballoon foam composites, *Composites Science and Technology* 2007, 67, 1842-1853.
- [7] Lilkov V., Djabarov N., Bechev G., Kolev K., Properties and hydration products of lightweight and expansive cements, Part I: Physical and mechanical properties, *Cement and Concrete Research* 1999, 29, 1635-1640.
- [8] Pichór W., Petri M., Właściwości kompozytów cementowo-włóknistych z dodatkiem mikrosfer, *Kompozyty (Composites)* 2004, 4, 319-325
- [9] Suryavanshi A.K., Swamy R.N., Development of lightweight mixes using ceramic microspheres as fillers, *Cement and Concrete Research* 2002, 32, 1783-1789.
- [10] Gui-Xiang W., Ning L., Hui-Li H., Yuan-Chun Y., Process of direct copper plating on ABS plastic, *Applied Surface Science* 2006, 253, 480-484.
- [11] Cho N., Park D., Microstructures of copper thin films prepared by chemical vapor deposition, *Thin Solid Films* 1997, 308-309, 465-469.
- [12] Park M.Y., Son J.H., Kang S.W., Rhee S.W., Comparison of (hexafluoroacetylacetonate)Cu(vinyltrimethylsilane) and (hexafluoroacetylacetonate)Cu(allyltrimethylsilane) for metalorganic chemical vapor deposition of copper, *Journal of Materials Research* 1999, 14, 975-979.
- [13] Pulker H.K., *Coatings on Glass, Thin Film Science and Technology*, Elsevier, Amsterdam 1984.
- [14] Lux T., Adhesion of copper on polyimide deposited by arc-enhanced deposition, *Surface and Coatings Technology* 2000, 133-134, 425-429.
- [15] Kelly P.J., Arnell R.D., Magnetron sputtering: a review of recent development and applications, *Vacuum* 2000, 56, 159-172.
- [16] Xiaozheng Yu, Zhigang Shen, Zheng Xu, Sen Wang, Fabrication and structural characterization of metal films coated on cenospheres particles by magnetron sputtering deposition, *Applied Surface Science* 2007, 253, 7082-7088.
- [17] Xiaozheng Yu, Zhigang Shen, Zheng Xu, Preparation and characterization of Ag-coated cenospheres by magnetron sputtering method, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 2007, 265, 637-640.
- [18] Mania R., Rękas M., Tarniowy A., The effect of thermal treatment on the structure and electrical properties of amorphous titanium nitride thin films, *Thin Solid Films* 1997, 311, 93.
- [19] Mania R., Mars K., Wojciechowski K., Wielowarstwowe powłoki z trójantymonku kobaltu i miedzi nanoszone techniką magnetronową, *Ceramics* 2001, 66/2, 975-980.
- [20] Mania R., Magnetron sputtering of aluminium nitride thin films, *Ceramics* 1997, 54, 429-434.
- [21] Shukla S., Seal S., Akesson J., Oder R., Carter R., Rahaman Z., Study of mechanism of electroless copper coating of fly-ash cenosphere particles, *Applied Surface Science* 2001, 181, 35-50.
- [22] Aixiang Z., Weihao X., Jian X., Electroless Ni-P coating of cenospheres using silver nitrate activator, *Surface and Coatings Technology* 2005, 197, 142-147.
- [23] Chujiang Cai, Xiaozeng Yu, Zhigang Shen, Yushan Xing, A comparison of two methods for metallizing fly-ash cenosphere particles: electroless plating and magnetron sputtering, *Journal of Physics D: Applied Physics* 2007, 40, 6026-6033.
- [24] Pichór W., Właściwości mikrosfer glinokrzemianowych z warstwą Cu jako składnika wielofunkcyjnych kompozytów cementowych, *Kompozyty (Composites)* 2009, 9, 164-169.
- [25] Pichór W., Kierunki wykorzystania w budownictwie mikrosfer powstających jako uboczny produkt spalania węgla kamiennego, *Materiały Ceramiczne* 2005, 4, 160-165.
- [26] Bartake P.P., Singh D.N., A generalized methodology for determination of crushing strength of granular materials, *Geotechnical and Geological Engineering* 2007, 25, 203-213.