

Waldemar Pichór

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) 26.02.2009

WŁAŚCIWOŚCI MIKROSFER GLINOKRZEMIANOWYCH Z WARSTWĄ Cu JAKO SKŁADNIKA WIELOFUNKCYJNYCH KOMPOZYTÓW CEMENTOWYCH

Przedstawiono wyniki badań właściwości mikrosfer glinokrzemianowych pozyskiwanych jako uboczny produkt spalania węgla kamiennego, które pokrywano warstwą miedzi metodą bezprądową. Przewodzący lekki wypełniacz jest atrakcyjnym składnikiem kompozytów, pozwalającym rozszerzyć zakres ich stosowania. W szczególności dotyczy to kompozytów cementowych, w których obecność przewodzącego dodatku pozwala na wykorzystanie tego rodzaju materiałów w formie zapraw lub betonów do monitoringu temperatury budynków, ich stanu naprężeń lub do ekranowania przed niekorzystnym oddziaływaniem pola elektromagnetycznego. W badaniach prowadzono miedziowanie mikrosfer, w którym jako nośnika miedzi użyto $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Stosowano dwa rodzaje aktywatorów: PdCl_2 i AgNO_3 . Przeprowadzono badania podstawowych cech fizycznych mikrosfer z warstwami metalicznymi: gęstość nasypową, współczynnik przewodzenia ciepła i opór właściwy. Określono odporność naniesionych warstw miedzi na ścieranie w teście polegającym na oddziaływaniu strumienia ścierniwa. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono możliwość stosowania metody bezprądowej do pokrywania mikrosfer glinokrzemianowych warstwami metalicznymi oraz przydatność tak modyfikowanych mikrosfer jako składnika cementowych kompozytów wielofunkcyjnych.

Słowa kluczowe: mikrosfery, kompozyty cementowe, bezprądowe miedziowanie, powłoki metaliczne

PROPERTIES OF ELECTROLESS Cu COATED FLY-ASH CENOSPHERE PARTICLES FOR SMART CEMENT-BASED COMPOSITES

The result of investigation the physical properties of Cu coated cenospheres from coal fly-ash by electroless method were presented. Such lightweight filler with conductive metal layer is an interesting material which may improve the range of potentially application of composites with different matrixes, especially cement based composites. Cement mortars or concretes with conductive filler may be use to monitoring of wall temperatures in building and measuring of load or stresses into building walls. Also the cement-based composites with conductive filler may be use to electromagnetic interference shielding. Graphite or carbon fibers most common were use as conductive materials but in case of insulating materials is possible to modify by metallization the lightweight aggregates (e.g. cenospheres from coal ash) to obtain electro conductive filler. The Cu layer on the cenospheres surface were obtained by electroless method from $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ using two kinds of activators: PdCl_2 i AgNO_3 . SEM observation and XRD analysis were made. In both cases the Cu layer were compact but in case of AgNO_3 activator the layer were more porous. The basic physical properties: bulk density, thermal conductivity and electrical resistivity were shown. The abrasive resistance were also obtained by abrasion test which is simulation of cenospheres behavior during mortar mixing. The obtained results shows that the electroless method of Cu coating of cenospheres are useful and the modified cenospheres with metal layer may be use as conductive filler of cement-based multifunctional composites.

Keywords: cenospheres, cement composites, electroless metallization, Cu deposition, metal layers

WSTĘP

Mikrosfery glinokrzemianowe są przede wszystkim pozyskiwane jako uboczny produkt spalania węgla kamiennego w elektrowniach. Znajdują one zastosowanie jako lekki wypełniacz w kompozytach polimerowych, metalicznych, ale również o matrycy mineralnej, w szczególności zaś cementowej [1-4]. Dodatek mikrosfer obniża gęstość pozorną takich kompozytów, znacznie polepsza ich właściwości termoizolacyjne, a w wielu przypadkach obniża nasiąkliwość. Wykorzy-

stuje się również mikrosfery do polepszenia odporności kompozytów na działanie ognia, głównie z matrycą polimerową, w których pękające w czasie działania ognia mikrosfery uwalniają zamknięte w ich wnętrzach gazy (głównie CO_2), utrudniając tym samym rozprzestrzenianie się ognia.

Bardzo dobre właściwości termoizolacyjne mikrosfer i niewielka nasiąkliwość spowodowana znikomą porowatością otwartą powodują, że mikrosfery idealnie

nadają się do różnych modyfikacji, w tym do pokrywania ich powierzchni warstwami o specjalnych właściwościach. Jedną z metod takiej modyfikacji jest pokrywanie powierzchni mikrosfer warstwami przewodzącymi prąd, głównie metalicznymi. Mikrosfery z warstwami przewodzącymi mogą znaleźć zastosowanie jako składnik cementowych kompozytów wielofunkcyjnych o różnym wykorzystaniu. Dzięki stosunkowo niskiej gęstości pozornej wprowadzenie mikrosfer do matrycy cementowej, jako części piasku w zaprawie lub betonie, znacznie obniża współczynnik przewodzenia ciepła, a obecność przewodzącej prąd fazy na ich powierzchni pozwala wykorzystać dodatkowe efekty elektryczne, analogicznie jak w kompozytach cementowych z grafitem, Fe_2O_3 lub włóknami stalowymi, węglowymi etc. Wykorzystać można generowaną siłę termoelektryczną przez kompozyt (efekt Seebecka) do monitoringu temperatury [5-8] lub efekt zmiany rezystancji w funkcji naprężenia zewnętrznego [9, 10]. Kompozyty takie można również wykorzystać do ekranowania promieniowania elektromagnetycznego [11, 12]. Zaprawy cementowe nabierają zatem nowych cech, dzięki którym mogą znaleźć (oprócz podstawowej funkcji konstrukcyjnej lub izolacyjnej) zupełnie nowe zastosowania. Jako ilustrację można przytoczyć potencjalne aplikacje, w których sygnał elektryczny pochodzący wprost z nasłonecznionej ściany z tynkiem cementowym z modyfikowanymi mikrosferami może sterować żaluzjami lub klimatyzacją domu, dowolny fragment obciążonej ściany lub fundamentu może posłużyć jako czujnik naprężeń czy wreszcie warstwa tynku może ochraniać wnętrze budynku przed niekorzystnym oddziaływaniem elektrosmog.

Istnieją różne metody pokrywania dielektryków warstwami przewodzącymi. Do najważniejszych zaliczyć można powlekanie elektrolityczne [13], metody osadzania z fazy gazowej (CVD i PVD) [14-17], napyłanie magnetronowe [18-20] lub metody powlekania bezprądowego [21-24].

Na szczególną uwagę dzięki prostocie i możliwej dużej wydajności zasługują metody bezprądowego pokrywania miedzią powierzchni ceramicznych. W metodzie tej wykorzystuje się zwykle aktywatory palladowe lub srebrowe, a proces prowadzony jest etapowo, w kilku kąpielach w roztworach wodnych. Podobną metodą można nanosić na powierzchnię ceramiki lub szkła warstwy Ni-P [25-28].

W przypadku otrzymywania zwartych powłok metali na powierzchni mikrosfer (z punktu widzenia właściwości termoizolacyjnych kompozytu) istotne jest, na ile osadzona warstwa metaliczna, np. Cu (bardzo dobrze przewodząca ciepło), podwyższa wartość współczynnika przewodzenia ciepła mikrosfer modyfikowanych. Z kolei z punktu widzenia potencjalnego zastosowania mikrosfer jako lekkiego przewodzącego prąd wypełniacza kompozytów cementowych szczególną uwagę należy zwrócić na niski opór właściwy warstw oraz trwałość powłoki. Metaliczna warstwa miedzi powinna być na tyle odporna, aby przetrwała bez odspojenia lub

starcia kilkuminutowy proces mieszania na mokro zaprawy lub betonu, w czasie którego warstwa ta może być ścierana lub nawet niszczone przez inne składniki mieszanki (piasek, kruszywo, włókna stalowe etc.)

W pracy przedstawiono wyniki badań mikrosfer glinokrzemianowych pokrytych warstwą miedzi otrzymaną metodą bezprądową z wykorzystaniem różnych aktywatorów. Ustalono optymalny czas pokrywania mikrosfer miedzią, zbadano wpływ powłoki na podstawowe właściwości fizyczne mikrosfer oraz zaproponowano metodę oceny trwałości warstwy metalicznej narażonej na abrazyjne działanie ścierniwa w postaci piasku kwarcowego, które ma symulować oddziaływanie ze składnikami zaprawy lub betonu w czasie ich mieszania.

MATERIAŁY I METODY BADAŃ

W celu osadzenie warstwy metalicznej na powierzchni cząstek mikrosfer można wykorzystać metody bezprądowego osadzania metali z użyciem odpowiedniego aktywatora chemicznego. Jednym z najczęściej wykorzystywanych aktywatorów jest PdCl_2 , jednakże jego wysoka cena, która przekłada się na całkowity koszt procesu, sprawia, że często wykorzystuje się tańsze aktywatory, np. srebrowe. W technice tej można uzyskiwać powłoki o równomiernej grubości pod warunkiem swobodnego dostępu kąpeli do powierzchni. Spełnienie tego warunku w przypadku mikrosfer (o mniejszej gęstości pozornej od wody) jest dość trudne. Niekorzystny efekt niejednorodnego pokrywania mikrosfer można ograniczyć, stosując znaczne nadmiary roztworów soli miedzi w stosunku do ilości wprowadzonych mikrosfer i ich intensywne mieszanie.

Do badań użyto mikrosfer glinokrzemianowych odzyskiwanych jako uboczny produkt spalania w klasycznych paleniskach w elektrowniach węglowych (Kazachstan). Mikrosfery glinokrzemianowe odzyskiwane z popiołów lotnych pochodzących z różnych źródeł mają zbliżone właściwości fizyczne [29]. Ścianki mikrosfer mają budowę amorficzną, a ich przeciętny skład mieści się w granicach: SiO_2 - 54÷65%, Al_2O_3 - 21÷39%, Fe_2O_3 - 2÷4%, MgO - 1÷2,5%, CaO < 1%, Na_2O - 0,3÷1,3%. Do badań wykorzystano mikrosfery o uziarnieniu mieszczącym się w przedziale 0,125÷0,250 mm, o gęstości pozornej wynoszącej 0,80 g/cm³, gęstości nasypowej 0,42 g/cm³ i współczynnika przewodzenia ciepła równym 0,12 W/(m·K).

Przed nanoszeniem warstw miedzi mikrosfery były płukane i następnie wygrzewane w temperaturze 600°C przez około 1 h w celu usunięcia możliwych zanieczyszczeń organicznych, pyłu węglowego oraz zanieczyszczeń olejowych pochodzących z paliw płynnych stosowanych do rozpalania kotłów w elektrowniach.

Proces powlekania mikrosfer warstwami miedzi przeprowadzono dwoma sposobami, wykorzystując jako aktywator chlorek palladu(II) (PdCl_2) oraz azotan(V) srebra (AgNO_3). W obu przypadkach proces

składał się z trzech etapów, a nośnikiem jonów miedzi był $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Proces nanoszenia warstwy miedzi prowadzono w temperaturze 20°C . W przypadku stosowania PdCl_2 pierwszy etap polegał na uczulaniu metalizowanej powierzchni mikrosfer jonami cyny(II) w kąpeli wodnej o składzie 5 g/l SnCl_2 i 30 ml/l HCl , przez 1 h, w wyniku którego wytworzyły się na uczulanej powierzchni centra aktywne, ułatwiające późniejsze osadzenie się aktywatora. W drugim etapie, w kąpeli o składzie 0,5 g/l PdCl_2 i 5 ml/l HCl , w miejscu uprzednio zaadsorbowanych jonów cyny następowało osadzenie Pd^0 , będącego katalizatorem w kolejnym etapie. Trzeci etap polegał na bezpośrednim osadzaniu metalicznej miedzi z roztworu na uprzednio aktywowanej powierzchni mikrosfer w kąpeli o składzie 5 g/l NaOH , 30 g/l $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, 12 g/l $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i 20 ml/l HCHO . W celu ustalenia optymalnego czasu trzeciego etapu procesu przeprowadzono nanoszenie miedzi w różnych czasach (3, 6, 12, 24 i 30 minut) na przygotowane uprzednio podłoża szklane w formie płytek o wymiarach 76×26 mm i na podstawie obserwacji wyglądu i morfologii naniesionej warstwy wybrano optymalny czas osadzania miedzi. Płytki z najlepiej naniesioną warstwą (jednorodną i bez złuszczeń) posłużyły również do oceny odporności warstwy na abrazyjne działanie piasku. W przypadku stosowania jako aktywatora AgNO_3 etap uczulania prowadzono w kąpeli wodnej 10 g/l SnCl_2 i 40 ml/l HCl przez 2 h, po czym po odfiltrowaniu mikrosfery przenoszono do kąpeli aktywującej zawierającej 9 g/l AgNO_3 i 9 ml/l 25% wodnego roztworu amoniaku na 2 h. Następnie mikrosfery po przefiltrowaniu i przemyciu wodą dejonizowaną przenoszono do kąpeli o składzie 12 g/l $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 10 g/l NaOH , 50 g/l $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ i 12 ml/l HCHO , w której następowało osadzanie miedzi. Wybór optymalnego czasu kąpeli nanoszącej wykonano analogicznie jak w przypadku aktywatora w postaci PdCl_2 . Pokryte warstwą metaliczną cząstki mikrosfer były filtrowane i przemycane dejonizowaną wodą, a następnie suszone w suszarce próżniowej w temperaturze 110°C przez 1 h.

Określono gęstość pozorną mikrosfer po naniesieniu warstw miedzi, współczynnik przewodzenia ciepła, opór właściwy mikrosfer modyfikowanych oraz odporność na ścieranie w symulowanym procesie oddziaływania ziaren piasku w zaprawie. Współczynnik przewodzenia ciepła wyznaczono metodą niestacjonarną, tzw. gorącego dysku w średniej temperaturze pomiaru 25°C w aparacie ISOMET 2401 (Applied Precision Ltd.). Wykonano również obserwacje mikroskopowe SEM oraz analizę składu fazowego metodą dyfrakcji rentgenowskiej.

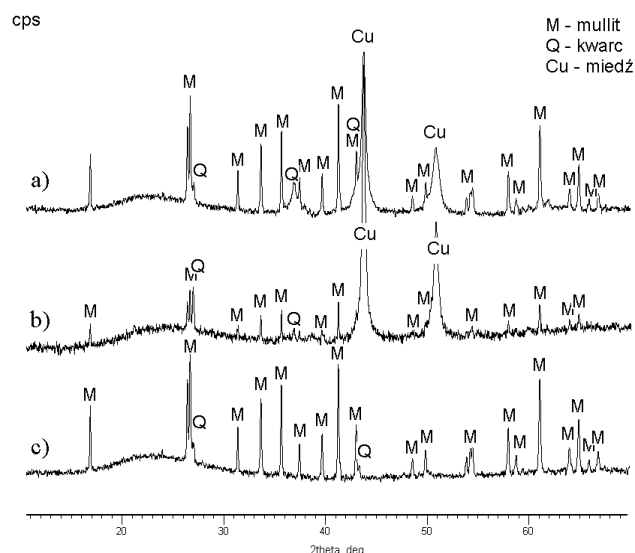
WYNIKI

Czas kąpeli mikrosfer zasadniczo wpływa na grubość osadzonej warstwy miedzi. Krótki czas kąpeli powodował powstawanie niewielkiej ilości warstwy

metalicznej na powierzchni cząstek mikrosfer oraz znaczna ilość cząstek mikrosfer nie ulegała pokryciu, natomiast znaczne wydłużenie czasu trzeciego etapu skutkowało zbyt grubą i niejednorodną warstwą miedzi, która w konsekwencji ulegała złuszczeniu. W celu zoptymalizowania czasu miedziowania mikrosfer przeprowadzono próbę nanoszenia warstw miedzi na przygotowane płytki szklane, wykorzystując analogiczne kąpiele chemiczne oraz taki sam czas trwania pierwszego i drugiego etapu. W trzecim etapie natomiast próbki przetrzymywano w roztworze, odpowiednio przez 3, 6, 12, 24 i 30 minut. Z uwagi na różnice w składzie chemicznym podłoża w stosunku do mikrosfer wyniki te mają charakter względny, niemniej jednak pozostają w dużej zbieżności z obserwacjami warstw osadzonych na powierzchni mikrosfer.

Na podstawie obserwacji ustalono, że optymalną warstwę metaliczną uzyskuje się po 12 minutach kąpeli w przypadku zastosowania AgNO_3 jako aktywatora, natomiast w przypadku PdCl_2 jednorodną warstwę miedzi bez złuszczeń uzyskano po 6 minutach. Odpowiednio dla każdego przypadku dłuższe czasy kąpeli powodowały powstawanie zbyt grubej powłoki metalicznej, która ulegała złuszczeniu. Dalsze badania prowadzono na mikrosferach pokrywanych przez ustalony optymalny czas kąpeli.

Na rysunku 1 przedstawiono wyniki analizy składu fazowego mikrosfer po metalizacji metodą dyfrakcji rentgenowskiej. W obu przypadkach uzyskano powłokę metalicznej miedzi bez wykrywalnych ilości faz przejściowych lub produktów utleniania powłoki.

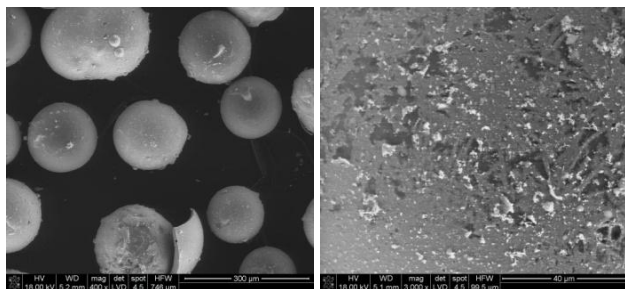


Rys. 1. Analiza składu fazowego metodą dyfrakcji rentgenowskiej mikrosfer z naniesioną warstwą miedzi: a) z wykorzystaniem aktywatora PdCl_2 , b) z wykorzystaniem aktywatora AgNO_3 , c) mikrosfery bez warstwy

Fig. 1. XRD patterns of Cu coated cenospheres: a) PdCl_2 activator, b) AgNO_3 activator, c) before coating

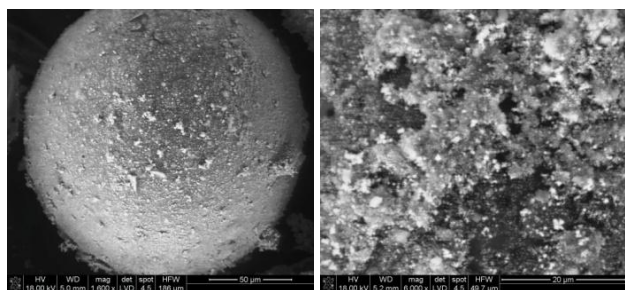
Na rysunku 2 przedstawiono obraz obserwacji mikroskopowych mikrosfer z naniesioną warstwą miedzi. W obu przypadkach warstwa jest zwarta, w miarę jed-

norodna, jednak w przypadku stosowania aktywatora w postaci AgNO_3 widoczne są porowate narosty spowodowane prawdopodobnie efektem samorozkładu roztworu, manifestującego się niekontrolowanym wydzielaniem ziaren miedzi w objętości roztworu (rys. 3).



Rys. 2. Mikrosfery z naniesioną warstwą miedzi z wykorzystaniem aktywatora PdCl_2

Fig. 2. SEM observation of coated cenospheres with PdCl_2 activator



Rys. 3. Mikrosfery z naniesioną warstwą miedzi z wykorzystaniem aktywatora AgNO_3

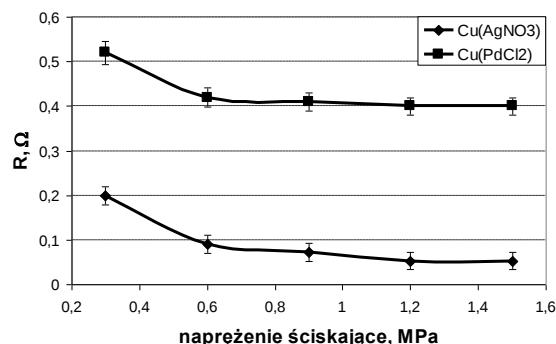
Fig. 3. SEM observation of coated cenospheres with AgNO_3 activator

Wyznaczenie oporu właściwego mikrosfer z naniesioną warstwą miedzi, bazujące na pomiarze rezystancji, przeprowadzono metodą czteroprzewodową, wykorzystując multimetr ESCORT 3145A, przy czym próbkę mikrosfer umieszczono w izolowanym cylindrycznym naczyniu z łokiem, do którego podłączono złożone elektrody pomiarowe. Naczynie pomiarowe umieszczono w prasie, w której kontrolowano nacisk wywierany na mikrosfery. Zabieg ten pozwolił wyznaczyć wartość oporu właściwego przy zapewnieniu dobrego kontaktu między ziarnami mikrosfer a elektrodami pomiarowymi. Do obliczenia oporu właściwego wykorzystano końcową odczytaną z miernika rezystancję, kiedy jej wartość nie zmieniała się w funkcji przyłożonej siły (odpowiadało to naprężeniu $>1,2$ MPa). Na rysunku 4 zestawiono uzyskane wyniki podczas pomiaru rezystancji mikrosfer z warstwą miedzi.

W tabeli 1 zestawiono wyniki badań podstawowych cech fizycznych mikrosfer glinokrzemianowych po procesie bezprądowego miedziowania z wykorzystaniem obu aktywatorów. Wyniki stanowią średnią z trzech oznaczeń.

Warstwa miedzi spowodowała wzrost gęstości nasypowej mikrosfer o około 36% w przypadku stosowania AgNO_3 i o około 24% dla PdCl_2 jako aktywatora, co świadczy o jej stosunkowo dużej grubości. Te różnice

w gęstości nasypowej przekładają się na pogorszenie właściwości termoizolacyjnych. Efekt wzrostu przewodnictwa cieplnego głównie związany jest z bardzo wysokim przewodnictwem miedzi. Współczynnik przewodzenia ciepła dla mikrosfer modyfikowanych jest około 25% większy dla aktywatora w postaci AgNO_3 i o około 20% w przypadku użycia PdCl_2 . Ta nieproporcjonalna zmiana w stosunku do gęstości nasypowej związana jest prawdopodobnie z powstawaniem porowatej warstwy miedzi w przypadku aktywacji AgNO_3 .



Rys. 4. Zmiana rezystancji mikrosfer z warstwą miedzi w funkcji przyłożonej siły

Fig. 4. Changes of electrical resistivity of Cu coated cenospheres as function of load

TABELA 1. Podstawowe właściwości fizyczne mikrosfer po bezprądowym miedziowaniu w zależności od rodzaju aktywatora

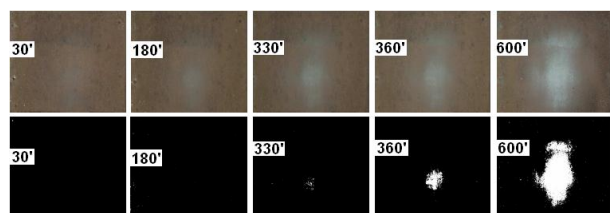
TABLE 1. Basic physical properties of Cu coated cenospheres due to activator type

Właściwość	Mikrosfery surowe	Mikrosfery z warstwą miedzi w aktywatorze:	
		AgNO_3	PdCl_2
Gęstość nasypowa, g/cm^3	$0,42 \pm 0,02$	$0,57 \pm 0,04$	$0,52 \pm 0,05$
Współczynnik przew. ciepła $\text{W/(m} \cdot \text{K)}$	$0,12 \pm 0,01$	$0,16 \pm 0,01$	$0,15 \pm 0,01$
Opór właściwy, $10^{-3} \Omega \text{cm}$	-	$0,34 \pm 0,05$	$2,50 \pm 0,19$

Wyznaczony opór właściwy mikrosfer pokrytych warstwą miedzi świadczy o dobrym ich przewodnictwie elektrycznym, wskazującym na możliwość ich stosowania jako cząstek przewodzących w kompozytach.

Przeprowadzono również symulację zachowania się mikrosfer z warstwą miedzi w czasie mieszania ze składnikami zaprawy. Powłoka powinna być na tyle trwała, aby wytrzymała kilkuminutowe (zwykle 3÷5 min) mieszanie składników zaprawy lub betonu. Symulacja polegała na oddziaływaniu strumienia swobodnie spadającego materiału ściernego (piasku kwarcowego) o uziarnieniu $0,5 \div 1$ mm na próbkę w postaci płytki szklanej o wymiarach 76×26 mm z naniesioną warstwą miedzi. Płytkę umieszczoną była w odległości 15 cm od wylotu ścierniwa pod kątem 45° w stosunku do jego strumienia, średnica strumienia ścierniwa u wylotu wynosiła 5 mm, przy czym przy powierzchni

próbki wynosiła około 1 cm. Badanie prowadzono przez 10 minut, fotografując powierzchnię próbki co 30 s. Uzyskane obrazy poddawano binaryzacji z progiem w połowie skali szarości (dla skali 8-bitowej jego wartość wynosiła 127) [30]. Przyjęto, że warstwa metalicznej miedzi ulega ścieraniu przy takim rozjaśnieniu obrazu w części poddanej oddziaływaniu ścierniwa, dla której przypisano rozjaśnienie powyżej progu binaryzacji. Pojawienie się białego pola w obrazie po progowaniu świadczyło zatem o starciu warstwy miedzi. Badania przeprowadzono dla płytki szklanej z osadzoną warstwą miedzi przy użyciu aktywatora PdCl_2 . Na rysunku 5 przedstawiono wybrane obrazy płytki szklanej z warstwą miedzi uzyskiwane w czasie badania w funkcji czasu ścierania.



Rys. 5. Wybrane obrazy płytki szklanej z warstwą miedzi w funkcji czasu ścierania przed i po binaryzacji

Fig. 5. Pictures of Cu coated surface of glass sample during abrasion test before and after image conversion

Wyniki symulowanego oddziaływania ściernego piasku na powierzchnię pokrytą miedzią mikrosfer w czasie mieszania zaprawy cementowej pokazują, że warstwa ta jest stosunkowo trwała i w czasie badania wytrzymuje około 6 minut bezpośredniego oddziaływania strumienia piasku. Mimo że w warunkach rzeczywistych podczas mieszania mikrosfery poddane będą ostrzejszym warunkom ścierania, wydaje się jednak, że warstwy miedzi mają wystarczającą trwałość, aby w czasie mieszania z pozostałymi składnikami kompozytów cementowych warstwa ta nie ulegała zniszczeniu przy typowych czasach mieszania. Odrębnym zagadnieniem jest trwałość powłoki miedzi w zasadowym środowisku zaczynu cementowego.

WNIOSKI

Zastosowanie aktywatora procesu bezprądowego miedziowania w postaci PdCl_2 pozwala otrzymać na powierzchni mikrosfer glinokrzemianowych warstwy miedzi odznaczające się wysoką jednorodnością oraz dobrą adhezją do ich powierzchni. Zastąpienie odznaczającego się wysoką ceną PdCl_2 tańszym aktywatorem w postaci AgNO_3 daje możliwość wytworzenia na powierzchni mikrosfer warstw miedzi, charakteryzujących się zwartością, przy czym warstwy te są bardziej porowate. Mikrosfery z naniesioną powłoką metaliczną nadal mogą być traktowane jako lekki wypełniacz, cechując się wyższą gęstością nasypową w stosunku do mikrosfer niemodyfikowanych (nie przekracza wartości $0,6 \text{ g/cm}^3$). Zaobserwowano pogorszenie się właściwo-

ści termoizolacyjnych na poziomie $20 \div 25\%$ w stosunku do mikrosfer niemodyfikowanych. Opór właściwy mikrosfer z warstwą miedzi wskazuje na możliwość ich wykorzystania jako dodatku przewodzącego do wielofunkcyjnych kompozytów cementowych, szczególnie, że przeprowadzona ocena odporności abrazyjnej pokazuje, że odpowiednio otrzymana warstwa metaliczna miedzi odznacza się dobrą adhezją do szklanego podłoża oraz kilkuminutową odpornością na ścieranie. Daje to możliwość stosowania mikrosfer jako składnika zapraw budowlanych bez obawy, że w procesie mieszania twarde ziarna piasku zniszczą metaliczną powłokę.

Podziękowania

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

LITERATURA

- [1] 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.
- [2] Pichór W., Petri M., Właściwości kompozytów cementowo-włóknistych z dodatkiem mikrosfer, *Kompozyty (Composites)* 2004, 4, 11, 319-325.
- [3] Matyszewski T., Bania A., Mickiewicz D., Właściwości betonów piaskowych z dodatkiem mikrosfer, *Cement-Wapno-Gips* 1986, 2-3, 53-55.
- [4] Suryavanshi A.K., Swamy R.N., Development of lightweight mixes using ceramic microspheres as fillers, *Cement and Concrete Research* 2002, 32, 1783-1789.
- [5] Wen S., Chung D.D.L., Seebeck effect in steel fiber reinforced cement. *Cement and Concrete Research* 2001, 30, 661-664.
- [6] Chung D.D.L., Cement-matrix composites for smart structures, *Smart Materials Structures* 2000, 9, 389-401.
- [7] Wen S., Chung D.D.L., Cement-based thermocouples, *Cement and Concrete Research* 2001, 30, 507-510.
- [8] Pichór W., Możliwości wykorzystania cementowych kompozytów multifunkcjonalnych do monitorowania stanu obiektów budowlanych, *Mat. Sem. Miasto Przyszłości i Dziedzictwo Kulturowe - Pomorze 2005, Rewitalizacja Budowli Miejskich*, Politechnika Gdańska, Gdańsk 2005, 157-160.
- [9] Hui Li, Hui-gang Xiao, Jin-ping Ou, A study on mechanical and pressure-sensitive properties of cement mortar with nanophase materials, *Cement and Concrete Research* 2004, 34, 435-438.
- [10] Hussain M., Yong-ho Choa, Niihara K., Fabrication process and electrical behavior of novel pressure-sensitive composites, *Composites: Part A* 2001, 32, 1689-1696.
- [11] Hongtao Guan, Shunhua Liu, Yuping Duan, Ji Cheng, Cement based electromagnetic shielding and absorbing building materials, *Cement and Concrete Composites* 2006, 28, 468-474.
- [12] Gaohui Wu, Xiaoli Huang, Zuoyong Dou, Su Chen, Longtao Jiang, Electromagnetic interfering shielding of aluminium alloy-cenospheres composite, *Journal of Materials Science* 2007, 42, 2633-2636.
- [13] 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.

- [14] Cho N., Park D., Microstructures of copper thin films prepared by chemical vapor deposition, *Thin Solid Films* 1997, 308-309, 465-469.
- [15] 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, 3, 975-979.
- [16] Pulker H.K., *Coatings on Glass. Thin Film Science and Technology*, Elsevier, Amsterdam 1984.
- [17] Lux T., Adhesion of copper on polyimide deposited by arc-enhanced deposition, *Surface and Coatings Technology* 2000, 133-134, 425-429.
- [18] Kelly P.J., Arnell R.D., Magnetron sputtering: a review of recent development and applications, *Vacuum* 2000, 56, 159-172.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [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] Shukla S., Seal S., Rahaman Z., Scammon K., Electroless copper coating of cenosphere using silver nitrate activator, *Materials Letters* 2002, 57, 151-156.
- [23] Bieliński J., Bielińska A., Cieśla Z., Konopka K., Rosłonec D., Zastosowanie bezprądowego miedziowania do wytwarzania kompozytów Al_2O_3/Cu , *Kompozyty (Composites)* 2006, 1(6), 62-67.
- [24] Ling G.P., Li Y., Influencing factors on the uniformity of copper coated nano- Al_2O_3 powders prepared by electroless plating, *Materials Letters* 2005, 59, 1610-1613.
- [25] Bieliński J., Badania procesów bezprądowego osadzania warstw Ni-P, *Chemia Stosowana* 1986, 30(4), 519-525.
- [26] Bieliński J., Kulak I., Bielińska A., Michalski J., Bezprądowe niklowanie materiałów litych i proszkowych, *Ochrona przed Korozją* 2003, 46(11s/A), 115-119.
- [27] Bieliński J., Bielińska A., Kulak I., Kuziak J., Michalski J., Konopka K., Bezprądowa metalizacja proszków korundowych do wytwarzania niskofosforowych kompozytów $Al_2O_3/Ni-P$, *Kompozyty (Composites)* 2005, 2(5), 52-57.
- [28] Aixiang Z., Weihao X., Jian X., Electroless Ni-P coating of cenospheres using silver nitrate activator, *Surface and Coatings Technology* 2005, 197, 142-147.
- [29] Pichór W., Kierunki wykorzystania w budownictwie mikrosfer powstających jako uboczny produkt spalania węgla kamiennego, *Materiały Ceramiczne* 2005, 4, 160-165.
- [30] Zawada-Tomkiewicz A., *Komputerowa analiza i przetwarzanie obrazów*, Wyd. Uczelniane Politechniki Koszalińskiej, Koszalin 1999.