

空心微珠表面金属化研究

蔡楚江, 俞晓正, 沈志刚, 麻树林, 邢玉山

(北京航空航天大学 北京市粉末技术开发重点实验室, 北京 100083)

摘要:采用化学镀膜的方法,在空心微珠(沉珠和漂珠)表面进行金属化处理。采用常用的胶体钯活化工艺在沉珠和漂珠表面包覆铜、镍等金属膜,并根据漂珠表面的性质,采用了直接镀银的方法在漂珠表面包覆金属膜,取得了比传统胶体钯活化工艺更好的效果,并在镀银的漂珠表面包覆铜、镍等金属膜,实现了在漂珠表面包覆单层和多层金属膜。其中直接镀银的方法所获得金属膜表面比采用胶体钯活化工艺所获得金属膜表面更加光滑。

关键词:化学镀;沉珠;漂珠;金属化

中图分类号:TQ153

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2006)S1-0241-04

Surface metallization of cenospheres and precipitators

CAI Chu-jiang, YU Xiao-zheng, SHEN Zhi-gang, MA Shu-lin, XING Yu-shan

(Beijing Key Laboratory for Powder Technology Research and Development, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

Abstract: Using a colloidal Pd catalytic system to metalize the surface of precipitators separated from coal fly-ash, the metals such as Cu, Ni, etc., are deposited on the precipitators surface. Alternatively, according to the characteristic surface of cenospheres, an Ag-coated catalytic system is adopted to first deposit Ag on the cenospheres surface, followed, if necessary, by the deposition of other metals such as Cu, Ni, etc. on the Ag-coated to produce monolayer and multilayer metal-coated cenospheres. The quality of metal coatings derived from the Ag coating catalytic system, is much glossier than that from the colloidal Pd catalytic system.

Key words: electroless plating; precipitator; cenosphere; metal coating

粉煤灰是火力发电厂的一种副产品,从其中筛选出来的沉珠与漂珠,作为填料被广泛应用于塑料、树脂、涂料等行业^[1-2]。沉珠与漂珠本身不具有导电导磁性能,不能改变基体的电磁性能,如能在其表面包覆一层或多层金属膜,如银、铜、镍、钴等,使之金属化后作为功能性填料填充到基体中,便可以改变基体的电磁性能,制备出导电塑料、电磁屏蔽塑料导电涂料、防静电涂料、吸波涂料^[3]等。目前常采用化学镀方法在无机材料表面包覆金属膜,其过程就是利用还原剂将金属离子还原为金属单质后包覆在非金属材料表面^[4],已成功的在自然花粉^[5]、PET 纤维^[6]等材料表面实现了金属包覆。笔者将采用化学镀膜的方法在沉珠与漂珠表面包覆金属膜的过程,并根据漂珠表面的性质,采用了直接镀银的方法在漂珠表面包覆金属膜,获得了很好的效果。

1 实验部分

1.1 主要实验原料

NH_4F 、 H_2SO_4 、 PdCl_2 、 SnCl_2 、 Na_2SnO_3 、 HCl 、 CuSO_4 、

HCHO 、 Na_2EDTA 、 $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 、 NaOH 、 AgNO_3 、 NH_4OH 、 NiSO_4 、 $\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}_2$ 、 NaH_2PO_2 、 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$ 等,均为分析纯。沉珠与漂珠均由深圳空微特种材料有限公司提供。

1.2 产品性能分析

包覆金属前后的沉珠和漂珠表面的形貌通过 LEO-1450 型电子扫描显微镜进行分析,同时利用 X 射线能谱分析仪(EDX)对其表面元素进行分析。还采用 ECSA LAB-5 型电子能谱仪对包覆金属前后沉珠的表面元素进行分析,采用 D8 Advance 型 X 射线多晶衍射仪对其进行晶型分析,并采用 DMRXE HC 型光学显微镜对其进行外观观察。

1.3 实验过程

采用了常用的胶体钯活化工艺在沉珠表面包覆金属膜,其镀铜工艺过程如图 1 所示。如果将镀铜液改为其他金属镀液,便可以在沉珠表面包覆镍、钴等金属膜。

采用了如图 1 所示的胶体钯活化工艺,在漂珠表面包覆金属膜,并根据漂珠表面的性质,提出了采

收稿日期:2005-11-07

基金项目:航空科学基金(05H51046)和北京市教育委员会共建项目建设计划资助

作者简介:蔡楚江(1979-),男,博士生;沈志刚(1958-),男,教授,博士生导师,主要从事颗粒制备与表面包覆处理研究,010-82316046, szgjc@263.net。

用直接镀银的工艺在漂珠表面包覆金属膜,其工艺过程如图 2 所示。首先在漂珠表面直接镀银,然后在银膜表面镀铜,在铜膜表面镀镍等,实现漂珠表面的单层和多层包覆。

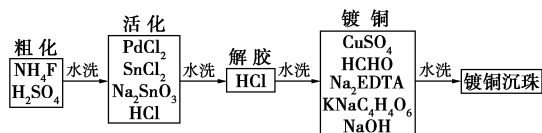


图 1 沉珠表面金属化工工艺过程示意图

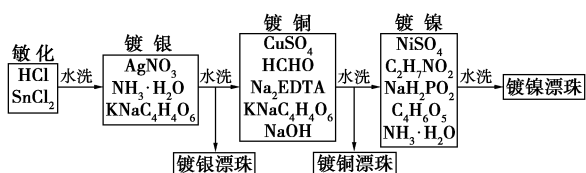


图 2 漂珠表面金属化工工艺过程示意图

本文选用的沉珠电镜照片如图 3 所示,其表面主要为 Si、Al、O 等元素。选用的漂珠电镜照片如图 4 所示,可看到选用的漂珠球形度很高,表面光滑。其表面主要为 Si、Al、O 等元素组成。这些漂珠主要是由莫来石、石英等矿物相组成。

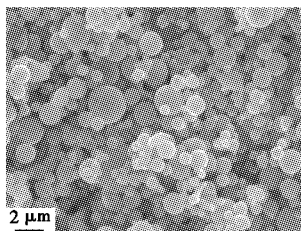


图 3 沉珠扫描电镜照片

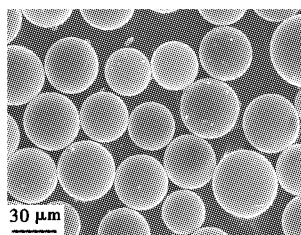


图 4 漂珠扫描电镜照片

2 结果分析与讨论

2.1 沉珠表面金属化

采用图 1 所示化学镀工艺,在沉珠表面包覆金属膜,包覆金属后的沉珠扫描电镜照片如图 5 所示,图 5(a)和图 5(b)为镀铜沉珠,可以看到,沉珠表面完全包覆了一层金属铜,图 5(c)和图 5(d)为镀镍沉珠,沉珠表面也是完全包覆了一层金属镍,在高倍数

的扫描电镜照片上还可以看到,包覆在沉珠表面的金属膜并不光滑,而是由一些金属小颗粒沉积在沉珠表面,其原因将在后面讨论。

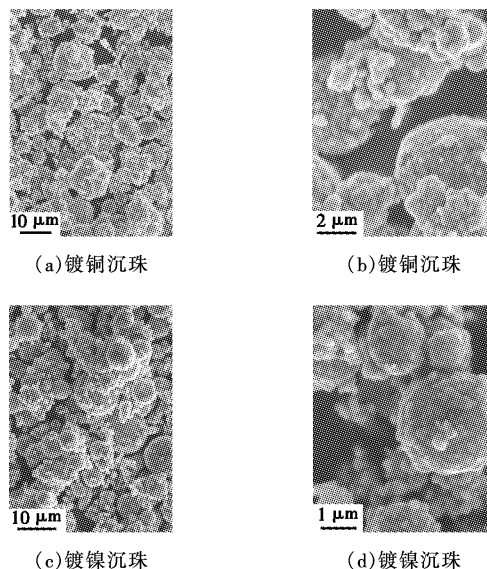
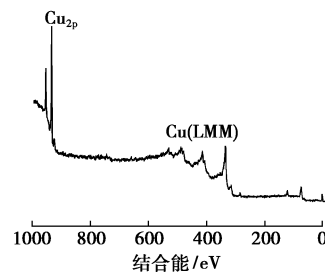
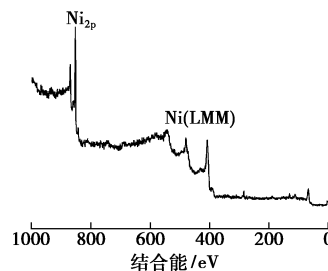


图 5 包覆金属的沉珠电镜照片

对表面包覆金属膜的沉珠进行 XPS 表面元素分析,其结果如图 6 所示。可以看到图 6(a)和图 6(b)分别呈现出金属铜和金属镍的特征峰,并没有出现 Si、Al、O 等元素的特征峰,可说明在沉珠表面完全包覆了一层金属膜。



(a) 镀铜沉珠



(b) 镀镍沉珠

图 6 表面包覆金属后的沉珠 XPS 谱图

2.2 漂珠表面金属化

由于漂珠的壁厚为粒径的 5% ~ 8%,很薄,进

行粗化时不易控制,很容易在漂珠的壁面上形成孔洞,因而在化学镀过程中不能采用粗化工艺,只能在漂珠表面直接进行化学镀。采用胶体钯活化工艺在漂珠表面包覆金属铜,其扫描电镜照片如图7所示。图7(a)中部分漂珠表面包覆了铜膜,也有一些漂珠表面没有包覆铜膜,与文献[7]中的现象相同。这可能是由于漂珠表面没有粗化,Pd粒子在漂珠表面附着力不够所引起的。由图7(b)可以看到,包覆在漂珠表面的金属膜也不光滑,而像是一些金属小颗粒沉积在漂珠表面,与沉珠表面包覆的金属膜形态一样。

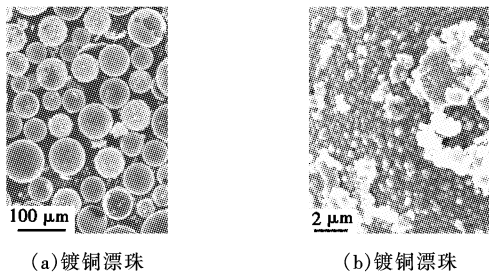


图7 采用胶体钯活化处理包覆金属后的漂珠扫描电镜照片

为了在所有漂珠表面包覆一层均匀、致密、光滑的金属膜,笔者根据漂珠表面的性质,提出了采用直接镀银的工艺在漂珠表面包覆金属膜。包覆金属后的漂珠扫描电镜照片如图8所示。图8(a)和图8(b)为镀银的漂珠扫描电镜照片,所有的漂珠表面包覆了一层金属银,在高倍数条件下,可以看到其表面比较光滑,但有一些金属银屑,这可能是由于在实验过程中所选用的镀银液配方为基础配方,以后可以通过添加一些助剂来减少银屑的产生。

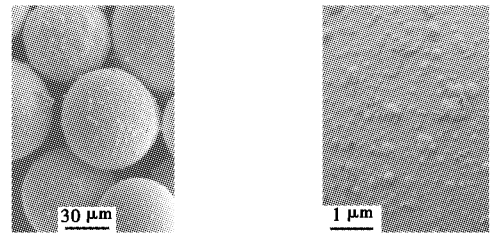
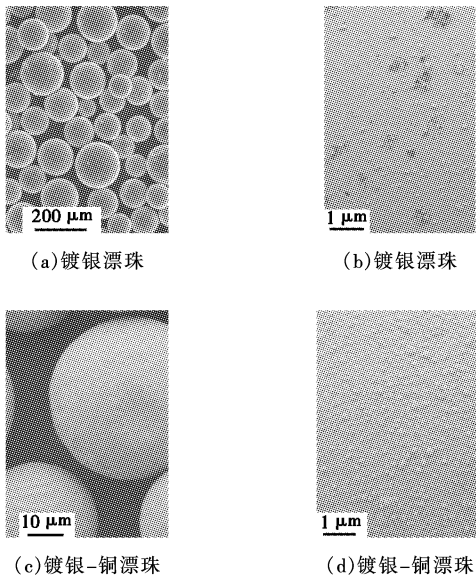


图8 采用直接镀银工艺包覆金属后的漂珠扫描电镜照片

图8(c)和图8(d)为镀银-铜双层金属膜的漂珠扫描电镜照片,图8(e)和图8(f)为镀银-铜-镍3层金属膜的漂珠扫描电镜照片。采用直接镀银工艺所获得的金属膜,均比较光滑,而采用胶体钯活化工艺所获得的金属膜比较粗糙,像一些金属小颗粒沉积在漂珠表面。这可能是由于采用胶体钯活化工艺,钯粒子吸附在漂珠表面,形成的是活化点而不是活化面,在化学镀过程中,金属离子在活化点上发生还原反应并进行结晶生长,粒子间相互融合后而形成如图7(b)所示的金属膜。而采用直接镀银工艺,在漂珠表面形成的是活化面而不是活化点,所形成的金属膜就比较光滑。

包覆金属后的漂珠显微镜照片如图9所示。从图中可以看到,包覆金属膜的漂珠表面具有很好的金属光泽。

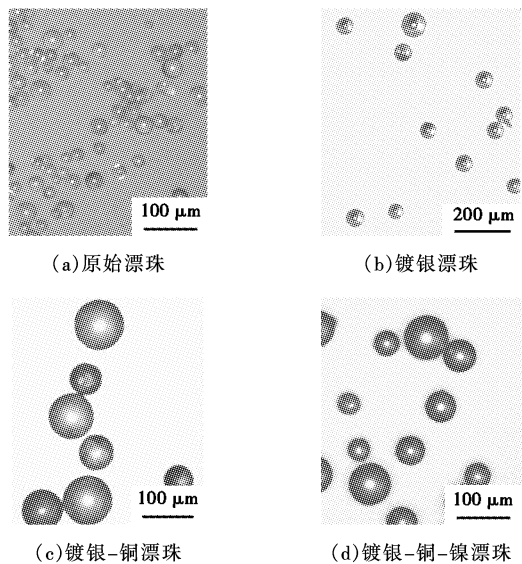
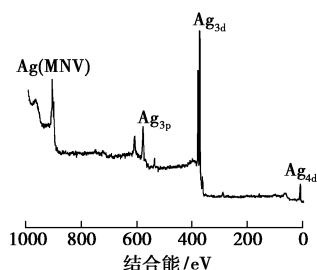


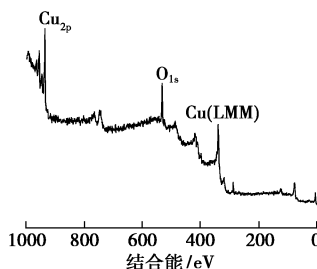
图9 包覆金属后的漂珠光学显微镜照片

对包覆金属银、银-铜和银-铜-镍的漂珠进行XPS表面元素分析,结果如图10所示,包覆金属银的漂珠呈现出银的特征峰,没有出现Si、Al、O等元素的特征峰,这说明在漂珠表面完全包覆了一层银

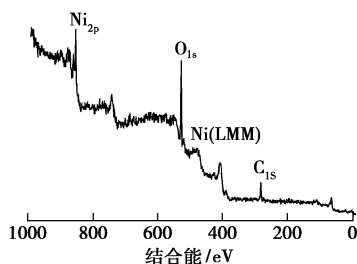
膜。而包覆银-铜和银-铜-镍的漂珠也出现了金属铜和镍的特征峰,这也表明在包覆银-铜漂珠表面的最外层包覆的是金属铜,而在包覆银-铜-镍漂珠表面的最外层包覆的是金属镍。



(a) 镀银漂珠



(b) 镀银-铜漂珠



(c) 镀银-铜-镍漂珠

图 10 包覆金属后的漂珠 XPS 谱图

对包覆金属膜的漂珠进行 X 射线衍射(XRD)分析,其结果如图 11 所示,可以看到镀银漂珠的谱图中出现了多条金属银的结晶峰,这表明在漂珠表面包覆了一层金属银;镀银-铜漂珠的谱图中出现了多条金属铜的结晶峰,并且也出现了金属银的(111)结晶峰,这表明漂珠表面包覆了银和铜两层金属膜;镀银-铜-镍漂珠的谱图中出现了金属银和铜的结晶峰,在 44.6°处出现散漫的馒头峰,结合前面有关 XPS 表面元素分析,在镀银-铜-镍漂珠的表面检测到了镍元素,这可能是由于本文中采用的是碱性化学镀镍工艺,用次亚磷酸钠作为还原剂,所镀的镍镀层中含有较高含量的磷元素,从而导致镍镀层为非晶态结构。

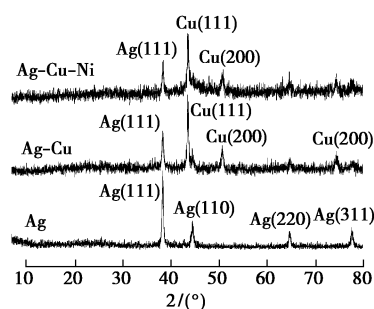


图 11 包覆金属后的漂珠 XRD 谱图

对包覆银-铜-镍 3 层金属膜的漂珠进行 EDX 分析(图略),同时出现了金属镍、铜、银的特征峰,这也说明在漂珠表面成功地实现了多层金属膜包覆。

3 结语

采用化学镀膜的方法在空心微珠(沉珠和漂珠)表面进行金属化处理。采用常用的胶体钯活化工艺在沉珠和漂珠表面包覆铜、镍等金属膜,并根据漂珠表面的性质,采用了直接镀银的方法在漂珠表面包覆金属膜,取得了比传统胶体钯活化工艺更好的效果,并在镀银的漂珠表面包覆铜、镍等金属膜,实现了在漂珠表面包覆单层和多层金属膜。对所包覆的金属膜进行了分析研究,表明采用化学镀膜的方法能够实现空心微珠的表面金属化处理,其中直接镀银的方法所获得金属膜表面比采用胶体钯活化工艺所获得金属膜表面更加光滑。

参考文献

- [1] Cardoso R J, Shukla A. Effect of particle size and surface treatment on constitutive properties of polyester-cenosphere composites[J]. J Mater Sci, 2002, 37(3): 603 - 613.
- [2] Wang Mingzhu, Shen Zhigang, Cai Chujiang, et al. Experimental investigations on PP&PVC composites filled with plerospheres[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 92(1): 126 - 131.
- [3] Nordwall B D. Tiny ceramic spheres used to absorb energy[J]. Aviation Week & Space Technol, 1999, 151(10): 44, 69.
- [4] Henry J R. Electroless (autocatalytic) plating[J]. Met Finish, 2000, 98(1): 424 - 435.
- [5] Xu L, Zhou K C, Xu H F, et al. Copper thin coating deposition on natural pollen particles[J]. Appl Surf Sci, 2001, 183(1/2): 58 - 61.
- [6] Han E G, Kim E A, Oh K W. Electromagnetic interference shielding effectiveness of electroless Cu-plated PET fabrics[J]. Synth Met, 2001, 123(3): 469 - 476.
- [7] Akesson J, Seal S, Shukla S, et al. Copper plating process control by SEM[J]. Adv Mater Processes, 2002, 160(2): 33 - 35. ■