

玻璃微珠表面包膜及其反射隔热性能研究

于明涛^{1,2}, 万隆¹, 刘小磐¹

(1. 湖南大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410082;

2. 湘潭大学低维材料及其应用技术教育部重点实验室, 湖南 湘潭 411105)

[摘要] 通过液相法制备二氧化钛镀液, 并采用浸镀的手段对粒度为 200 目的微珠进行表面镀膜, 制备出表面高折射率的改性玻璃微珠, 并通过扫描电镜和 X 射线衍射分析仪对镀膜后玻璃微珠的表面形貌和结构进行了观察和表征。将镀膜玻璃微珠用于涂料中, 考察了玻璃微珠在涂料中的应用及其红外隔热效率的变化, 结果表明: 采用浸镀法对微珠表面镀 TiO₂ 后, 可以大大提高微珠的折射效率, 隔热效果比未镀前提高了 4℃。

[关键词] 玻璃微珠; 表面镀膜; 反光隔热

[中图分类号] TQ153.4; TB332

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2007)06-0045-03

Surface Coating on Cenosphere and Study on Its Reflection Heat Insulating

YU Ming-tao^{1,2}, WAN Long¹, LIU Xiao-pan¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;

2. Key Laboratory of Low Dimensional Materials & Application Technology of Ministry of Education, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

[Abstract] TiO₂ solution was made by liquid-phase process, surface of cenosphere was coated by immersion plating and gained modification cenosphere with high refractive index. By SEM and XRD, surface micromorphology and structure of modification cenosphere were observed. Then, modification cenosphere was used to prepare coating and detect its reflection heat insulating efficiency. The result shown that reflection heat insulating efficiency of modification cenosphere is improved by 4℃ than cenosphere without modified.

[Key words] Glass microbead; Surface plating; Light-reflecting and heat-insulation

0 引言

粉煤灰空心微珠是从热电厂的废渣粉煤灰中分离而得到的一种新型微粒材料, 它的矿物成分主要有铝酸盐玻璃、石英、方解石还有铁的氧化物等等^[1], 具有抗压强度、耐火度、电阻率和耐腐蚀率高, 热传导系数低和热收缩系数小等优异特性。由于其质轻价廉, 性能优异, 不管是从环境保护还是材料研究的角度来讲, 对粉煤灰微珠的研究都比较有意义^[2]。近年来, 国内外开展了很多相关的对粉煤灰玻璃微珠表面改性的研究, 并取得了一定的进展^[3-7]。

任何物质都具有反射或吸收一定波长的太阳光的性能。由太阳光谱能量分布曲线可知, 太阳能绝大部分处于可见光和近红外光区, 按波长可分为 3 部分: 在紫外光区热辐射的能量比例为 5%, 可见光区热辐射的比例为 45%, 近红外光区热辐射的比例为 50%^[8]。因此, 作为隔热涂料中的填料使用的玻璃微珠除

了其空心结构可以对热量起到一定的阻隔作用外, 如果表面对可见光和近红外光的反射效率越高, 则可以发挥越好的隔热效果。所以, 在微珠表面镀覆一层反射型薄膜对于提高微珠的反射效率具有重要的意义。从反射光谱中可看到, 二氧化钛是一种折射系数较大的物质, 金红石型二氧化钛的折射系数达到了 2.76, 其在可见光和近红外光的大部分区域内反射率都超过了 90%^[9], 因此, 金红石型二氧化钛是一种较为理想的反射膜层材料。

本试验通过溶胶法制备镀液, 然后通过浸镀的方法在微珠表面施镀一层二氧化钛层来提高微珠表面的折光率, 以达到更好的反射隔热效果, 并对镀层表面形貌、镀膜后的红外隔热效率进行了分析研究。

1 试验过程

1.1 原料和设备

原料: 钛酸丁酯, 三乙醇胺, 无水乙醇, 去离子水, 丙酮, 粉煤灰玻璃微珠(200 目)。

设备: 烧杯, 量筒, 滴管, 药匙, TH-500 电子天平, 箱式电阻炉, 超声波分散仪。

[收稿日期] 2007-07-24

[基金项目] 低维材料及其应用技术教育部重点实验室开放基金资助项目(KF0505)

[作者简介] 于明涛(1982-), 男, 山东淄博人, 硕士, 主要从事涂料和涂膜方面的研究。

1.2 镀膜工艺

1.2.1 溶胶镀液的制备

首先将 10mL 三乙醇胺加入到 34mL 钛酸丁酯溶液中,搅拌均匀,然后加入 140mL 无水乙醇,混合均匀后高速搅拌 2h,再往混合液中缓慢滴加 10mL 无水乙醇和 1mL 去离子水的混合物,然后高速搅拌 2h 后置于 50℃ 的烘箱中静置 20min 即可。

1.2.2 微珠的表面预处理

为了使涂层均匀,增强基体粉末颗粒与涂层的结合强度,防止涂层在基体上分布不均匀,必须对微珠粉末表面进行一定预处理,使之洁净、无油污,保证微珠能较好地被镀液包裹。用烧杯称取一定量的溶剂丙酮,将微珠完全浸入丙酮中,然后将烧杯置于超声波清洗器中清洗 1h,清洗结束后过滤混合液,过滤掉溶剂丙酮,此时采用去离子水对微珠进行清洗以除去微珠表面残留的丙酮,连续清洗几次后过滤,最后将清洗好的微珠置于烘箱中干燥待用。

1.2.3 微珠的表面镀膜

将表面处理过的微珠置于早已经配好的溶胶-凝胶中,使溶胶凝胶完全浸没微珠,然后将混合物放入超声波分散器中震荡 30min,使微珠与溶液充分接触,静置 30min 过滤掉滤液后干燥。待微珠表面干燥后,重复上一步操作,保证微珠表面镀膜的厚度。最后将镀好的微珠在高温 850℃ 下煅烧 2h,保证表面的氧化钛完全转化为金红石型。

1.3 涂层的制备

为了对比改性微珠的反射隔热效果,分别将表面处理的微珠和未处理的微珠作为填料制作涂料,然后涂刷于马口铁板上,涂层厚度小于 0.4mm。

1.4 性能测定

用 SiemensD5000 型 X 衍射仪对通过表面处理的微珠和未处理的微珠原料进行 XRD 分析,Cu 靶 $K\alpha$ 辐射,管电压 35kV。

用扫描电镜对经过表面处理的微珠和未处理的微珠表面进行形貌观察,比较二者之间的表面差别,并用能谱仪对样品镀层进行能谱分析。

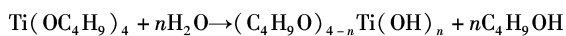
通过自制的红外反射装置对制作的 2 种涂层进行红外隔热测试。

2 结果与讨论

2.1 镀膜的原理

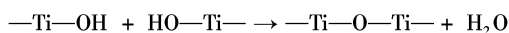
在镀液的制备中,钛酸丁酯 $Ti(OC_4H_9)_4$ 作为钛源,水解产生 TiO_2 ,但是钛酸丁酯水解的速度过快,为了在实际的操作中控制其水解速度,需要加入适量的无水乙醇对其进行稀释,并同时加入抑制剂三乙醇胺,延缓钛酸丁酯的强烈水解。具体的反应如下:

醇盐水解:

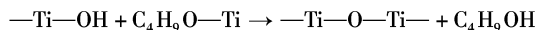


通过脱水或脱醇,缩聚形成 $-Ti-O-Ti-$,得到无机聚合网络。

脱水反应:



脱醇反应:



随着母液中溶剂不断地蒸发,有机物以醇溶液的形式排出,迫使聚合链之间更相互靠近,使聚合链交联的概率增大,当有足够的交联发生时,聚合网络突然变稠转变为无机聚合溶胶。

2.2 微珠镀膜后的表面形貌和结构表征

2.2.1 X 射线衍射结果分析

在 XRD 图谱(图 1)中可看到微珠镀膜后的衍射曲线和未镀膜前的曲线比较,在 2θ 为 27.36° 、 35.999° 、 41.116° 、 43.976° 、 54.214° 、 56.557° 处多了很多未知的衍射峰,所以可知在改性后的微珠表面产生了新的物质。通过对照 PDF 卡片检测,核对衍射峰的三强线,该物质的衍射峰和金红石型氧化钛的衍射峰刚好吻合,没有发现锐钛矿的衍射峰,这表明微珠的表面镀上了一层氧化钛物质,而且经过 850℃ 的高温煅烧后,氧化钛的晶型完全转变为金红石型。

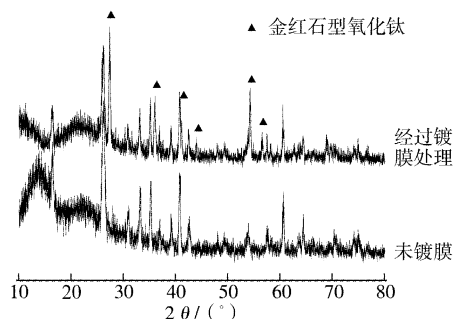


图 1 空心微珠表面镀膜前后的 XRD 谱图
Figure 1 XRD patterns of the cenosphere particles with and without coated film

2.2.2 扫描电镜和能谱分析

图 2a、图 2b 分别为微珠镀膜前后在 SEM 电镜下放大 400 倍的图片,从图中可以看到:没有进行表面改性的微珠呈球状,粒度不均匀,表面比较光滑;而经过改性后的微珠表面由于包裹了一层较厚的镀膜,表面形貌比较粗糙,球体显得更大。

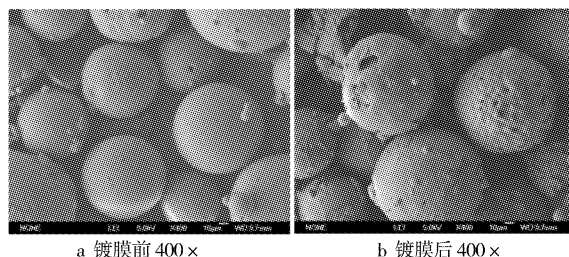


图 2 镀膜前后微珠的表面形貌
Figure 2 Surface morphologies of cenosphere particles with and without coated film

图 3 为微珠镀膜后的截面图,从图中可以看到微珠壳层表面镀覆了一层厚度为 100nm 左右、颜色较浅的薄膜物质,膜层和微珠壳层形成了较好的结合。对镀膜微珠进行 EDS 能谱分析(见图 4),发现微珠表面出现了丰富的 Ti、O 元素,结合前面的 XRD 测试可知,微珠表面镀上了一层氧化钛物质。同时,可能由于镀层的厚度或者致密性不够的原因,在能谱图中同样出现了粉煤灰玻璃微珠富含的 Si、Al、Fe 元素。

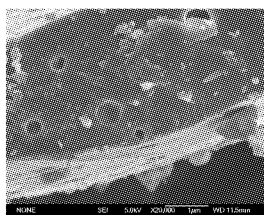


图3 镀膜微珠的横截面 20000 ×
Figure 3 Cross-section of
TiO₂-coated cenosphere

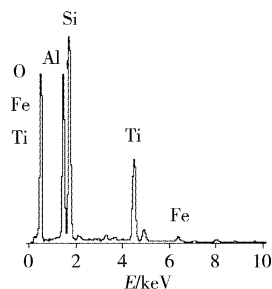


图4 镀膜后微珠表面能谱图
Figure 4 The EDS photo of
coated cenospheres

2.3 涂层反射隔热特性

对采用镀膜前后的微珠作为隔热填料制作的涂层样,在相同条件下进行红外隔热测试,结果见图5。使用改性微珠作为隔热填料的试样在经过同样时间(20min)的红外光源照射后,隔热效果比未改性的要好4℃。微珠作为隔热填料在涂料中使用,当涂膜干燥后,微珠在涂膜表面紧密排列形成一层致密的隔热层。未镀膜前,往往由于粉煤灰微珠的色泽暗淡。折射率较低的原因,涂层的反射隔热效果比较差,当微珠表面镀膜后,表面镀覆的一层金红石型氧化钛,在一定程度上提高了微珠的红外反射效率,从而起到了良好的隔热效果。

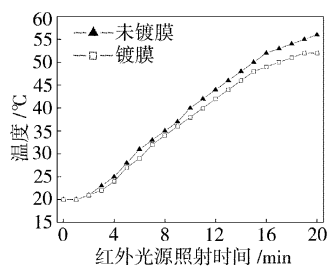


图5 涂层在微珠镀膜前后的隔热性能比较
Figure 5 The compare of uncoated sample and TiO₂-coated
sample about heat-insulating

3 结论

通过液相法制备二氧化钛镀膜液,采用浸镀的手段对粒度为200目的玻璃微珠进行表面镀膜,主要得出以下结论:

- 1) 通过扫描电镜结果可知,微珠壳层表面镀覆了一层厚度为纳米级的膜层物质,能谱分析发现膜层中含丰富的Ti、O元素。
- 2) 通过XRD分析可知,微珠表面镀上了一层氧化钛的物质,而且经过850℃的高温煅烧后氧化钛的晶型完全转变为金红石型。
- 3) 以镀膜前后的微珠作为隔热填料制作涂层样品,并进行20min的红外光源照射,发现镀膜试样的隔热效果要好4℃。

[参考文献]

- [1] Vassilev S V, Menendez R, Diaz-Somoano M, et al. Phase-mineral and chemical composition of coal fly ashes as a basis for their multi-

component utilization. 2. Characterization of ceramic cenosphere and salt concentrates [J]. Fuel, 2004, 83(4):585-603

- [2] Iyer R S, Scott J A. Power station fly ash-A review of value-added utilization outside of the construction industry [J]. Resources Conservation and Recycling, 2001, 31(3):217-228
- [3] 王宇,张骁勇,毛丽,等. 空心玻璃微珠化学镀银的研究[J]. 材料科学与工程学报,2004,22(5):753-756
- [4] 杜军,史广旭,陶长元,等. 玻璃微珠的表面化学镀银及红外辐射性能研究[J]. 压电与声光,2006,28(1):96-98
- [5] 吴旻,张秋禹. 空心玻璃微球化学镀镍的前处理工艺研究[J]. 电镀与精饰,2004,26(1):5-8
- [6] 张振华,孟锦宏,曹晓晖. 空心玻璃微珠表面金属化及电磁性能[J]. 表面技术,2006,35(5):10-11
- [7] Yu Xiaozheng, Shen Zhigang, Xu Zheng, et al. Fabrication and structural characterization of metal films coated on cenosphere particles by magnetron sputtering deposition [J]. Applied Surface Science, 2007, 2(59):1-7
- [8] 徐峰,邹候招,储健. 环保型无机涂料[M]. 北京:化学工业出版社,2004. 190-191
- [9] 洪啸吟,冯汉保. 涂料化学[M]. 北京:科学出版社,2004. 118-119

专利名称:激光合金化的铝合金引擎零部件及其制法

专利申请号:03110654.4 公开号:CN537970

申请日:2003-04-18 公开日:2004-10-20

申请人:台湾省光阳工业股份有限公司

一种激光合金化的铝合金引擎零部件及其制法,该引擎零部件包含:一铝合金材料为基材的该引擎零部件的本体;该本体的一接触面分布有向接触面内部连续延伸的合金层,该合金层是以合金粉末与该基材合金化所形成。该制法主要是先将铝合金引擎零部件本体清洗,将合金粉末均匀粘覆在接触面的预定区域内,再预热合金粉末与该本体,再以激光同时作用于合金粉末与该本体,使自该接触面向内形成深度为0.2~3.5mm的硬化的合金层,本发明可以提升摩托车用铝合金引擎零部件的耐磨耗性,使铝合金引擎零部件不会发生合金层剥离的现象,使铝合金引擎零部件更加耐用。

专利名称:等离子体处理装置和高频电力供给装置

专利申请号:200410030234.7 公开号:CN1538501

申请日:2004-02-12 公开日:2004-10-20

申请人:日本东京毅力科创株式会社;新电元工业株式会社

本发明的等离子体处理装置包括:处理容器,其内部可减压;第1电极,配置在所述处理容器内;处理气体供给部件,用于将处理气体供给到所述处理的容器内;高频电源部,输出具有VHF带频率的高频电力;匹配器与所述高频电源部和所述第1电极电连接,获得阻抗的匹配;以及传输线路,从所述高频电源部至所述匹配器传输所述高频电力。在所述处理容器内可配置被处理基板,通过传输到所述第1电极的所述高频电力产生的等离子体,可对该被处理基板实施等离子体处理。所述传输线路比可产生所述高频电力的第3高次谐波的谐振状态的最短长度短。