

Физика. Материаловедение

УДК 538.958

Бузиков Руслан АлександровичАмурский государственный университет
г. Благовещенск, Россия*E-mail:* buzikov-2017@mail.ru**Воронков Александр Евгеньевич**Амурский государственный университет
г. Благовещенск, Россия*E-mail:* voron-1998-va@mail.ru**Струков Дмитрий Олегович**Амурский государственный университет
г. Благовещенск, Россия*E-mail:* dmitriy-s.0@yandex.ru**Голых Артём Евгеньевич**Амурский государственный университет
г. Благовещенск, Россия**Buzikov Ruslan Alexandrovich**Amur State University
Blagoveshchensk, Russia*E-mail:* buzikov-2017@mail.ru**Voronkov Alexander Evgenievich**Amur State University
Blagoveshchensk, Russia*E-mail:* voron-1998-va@mail.ru**Strukov Dmitry Olegovich**Amur State University
Blagoveshchensk, Russia*E-mail:* dmitriy-s.0@yandex.ru**Golyh Artyom Evgenievich**Amur State University
Blagoveshchensk, Russia**ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКОГО ЛАКА НА ТЕПЛО-
ПРОВОДНОСТЬ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛЫХ ЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА****INFLUENCE OF ORGANOSILIC VARNISH CONCENTRATION ON THE THERMAL
CONDUCTIVITY OF COATINGS BASED ON HOLLOW ZINC OXIDE PARTICLES**

Аннотация. Исследован интегральный коэффициент поглощения солнечного излучения и теплопроводность покрытий на основе полых частиц оксида цинка и кремнийорганического лака с концентрацией от 20 до 80 об.%. Установлено, что малая концентрация связующего обуславливает низкую теплопроводность и высокую белизну покрытий.

Abstract. The solar absorptance and the thermal conductivity of coatings based on zinc oxide hollow particles and organosilicon varnish with a concentration of 20 to 80 vol. % were investigated. It was found that a low concentration of binder causes low thermal conductivity and high whiteness of coatings.

Ключевые слова: покрытия, полые частицы, оксид цинка, теплопроводность.

Key words: coatings, hollow particles, zinc oxide, thermal conductivity.

Введение

В качестве терморегулирующих покрытий (ТРП) класса «Солнечные отражатели» используют белые эмалевые и керамические покрытия на основе широкозонных диэлектрических материалов с добавлением связующих [1-5]. Измерение теплопроводности ТРП имеет большое значение в различных областях применения. В первую очередь измерение теплопроводности помогает определить теплозащитные свойства покрытий. Зная теплопроводность материала, можно оценить, насколько эффективно он сможет защитить поверхность от нагрева или охлаждения. Это важно при выборе ТРП для применения на объектах, которые подвержены воздействию высоких или низких температур. Измерение теплопроводности помогает в оптимизации процессов сушки покрытий. Зная, как быстро материал передает тепло, можно оптимизировать параметры сушки и снизить время, необходимое для высыхания покрытий. Оценка теплопроводности помогает в разработке новых составов покрытий с более высокой эффективностью. Зная теплопроводность компонент, можно подобрать оптимальные пропорции для создания краски с улучшенными свойствами. Низкая плотность, высокая звукопоглощающая способность, химическая инертность, термическая и радиационная стойкость, низкая теплопроводность могут быть достигнуты при использовании полых частиц оксида цинка в качестве пигментов для покрытий. Целью настоящей работы были исследования теплофизических характеристик покрытий на основе полых частиц оксида цинка и кремнийорганического лака.

Эксперимент

Для получения полых частиц оксида цинка использовали следующие методы. Полые частицы получали гидротермальным методом: 2,5 ммоль $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ растворяли в 1 моль деионизированной воды, после чего добавляли 7,5 ммоль NH_4HCO_3 . Раствор заливали в автоклав с тефлоновым покрытием, который заполняли на 80%. Герметичный автоклав выдерживали при 180 °С в течение 15 часов. После естественного охлаждения автоклав открывали, белый продукт собирали и несколько раз промывали деионизированной водой и этанолом. Центрифугирование не проводилось, сам порошок выпадал в осадок. После чего густой раствор сушили на воздухе при 60 °С с последующей термообработкой при 650 °С в течение 3 часов. [6].

Для измерений коэффициента теплопроводности были изготовлены образцы покрытий с различным содержанием кремнийорганического лака (метил- и метоксиполисилоксановые группы, SILRES MSE-100) от 20 до 80% по объему в виде прямоугольного параллелепипеда размером 100×100×10 мм.

Микрофотографии были получены на растровом электронном микроскопе OXFORD MX2600FE. Рентгеноструктурный анализ (РСА) осуществляли на рентгеновском дифрактометре Philips X'Pert PRO MRD ($V = 40$ кВ, $I = 40$ мА, $CuK\alpha = 1.5405$) методом Дебая – Шеррера.

рера. Для измерения коэффициента теплопроводности использовался микропроцессорный измеритель плотности теплового потока ИТП-МГ4 [7]. Принцип работы ИТП-МГ4 основан на создании стационарного теплового потока, проходящего через плоский образец определенной толщины и направленного перпендикулярно к лицевым граням образца. Основными контролируемыми при эксперименте параметрами являлись толщина образца, плотность теплового потока и температура противоположных лицевых граней образца. Вычисление коэффициента теплопроводности по результатам измерений производится вычислительным встроенным устройством прибора по формуле:

$$\lambda = \frac{H \cdot q}{t_h - t_x} \quad (1)$$

где H – толщина измеряемого образца, м; q – плотность стационарного теплового потока, проходящего через измеряемый образец, Вт·м⁻²; t_h – температура нагретой грани измеряемого образца, К; t_x – температура холодной грани измеряемого образца, К.

Результаты и обсуждение

Снимки на РЭМ (рис. 1.А) показывают, что частицы сферической формы имеют размер 5 мкм. Выход полых частиц составляет около 90 %, остальные частицы являются их осколками. Полученные наноструктурированные частицы имеют микронные размеры. По полученным спектрам РФА (рис. 1.Б) установлено, что сферические частицы оксида цинка имеют структурный тип вюрцита Р63мс. Пики высокой интенсивности свидетельствовали, что приготовленные образцы имеют кристаллическую структуру без аморфной фазы. Характерные пики некоторых других примесей не обнаруживаются.

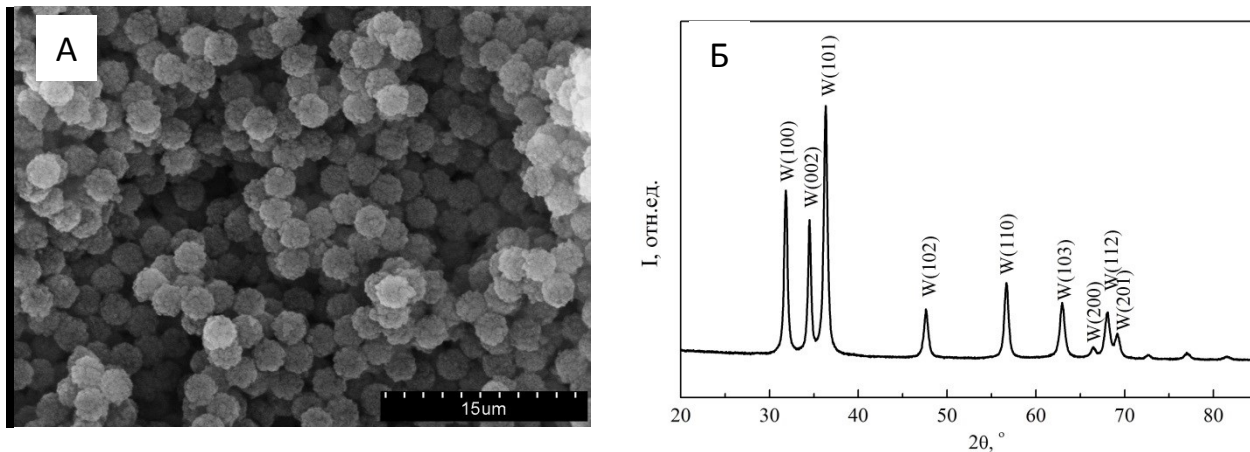


Рис. 1. РЭМ-изображение (А) и данные РФА (Б) полых частиц ZnO.

Из полученных спектров диффузного отражения следует (рис. 2), что коэффициент отражения (ρ_λ) для покрытий с высоким содержанием микросфер ZnO увеличивается и достигает 90% в видимой области спектра. Увеличение концентрации связующего лака приводит у уменьшению отражательной способности покрытий до 70% в видимой области спектра и до 30% в ближней ИК-области. Для всех типов покрытий характерны пики поглощения 1184 нм, 1398 нм, 1547 нм, дуплет при 1696 нм и 1737 нм, а также пики в дальней части спектра 1826 нм, 2285 нм, 2463 нм, которые могут быть связаны с поглощением различными овертонами С–Н молекул CH_2 и CH_3 , а также О–Н групп в полидиметилсилоксане [8].

Значение интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения (a_s)

рассчитывали в соответствии с ГОСТР 59313- 2021 и ASTM (E490-00a и E903-96). Расчет показал, что коэффициент a_s для покрытий с содержанием связующего лака в 20 об.% достигает 0,18, при добавлении 40 и 60 об.% интегральный коэффициент поглощения солнечного излучения увеличивается до 0,19 и 0,26, а при 80 об.% – $a_s=0,317$, что на 43% больше по сравнению с покрытием с малым содержанием лака.

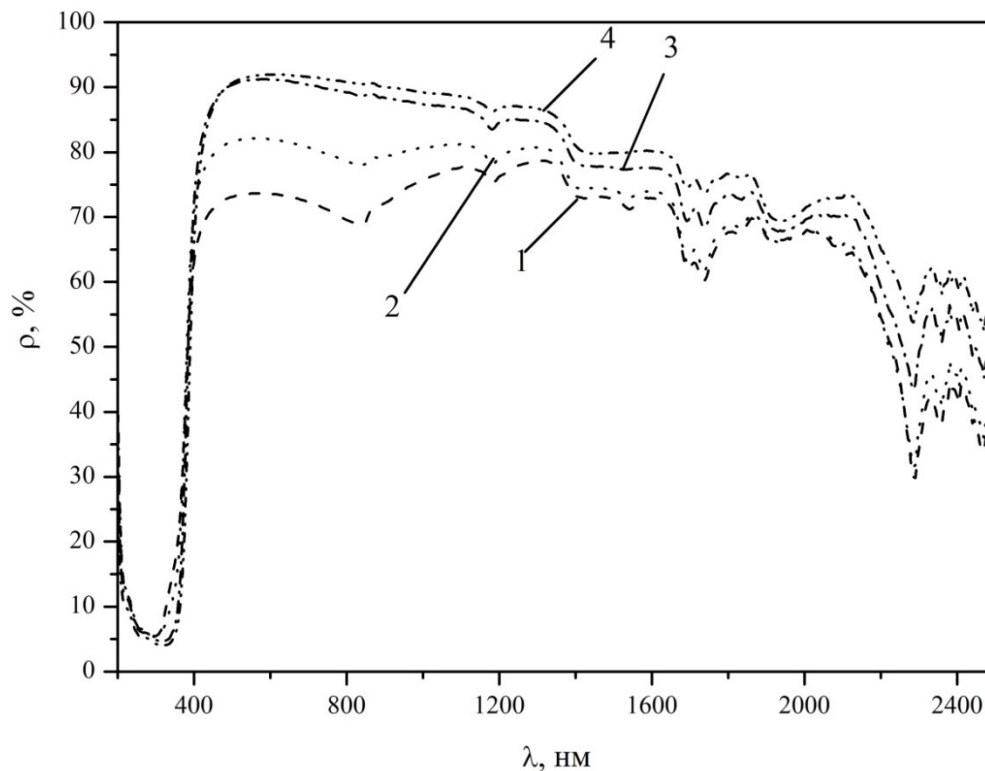


Рис. 2. Спектры диффузного отражения покрытий на основе полых частиц оксида цинка и кремнийорганического лака MSE-100 (1 – 80 об.%, 2 – 60 об.%, 3 – 40 об.%, 4 – 20 об.%).

Регистрация теплопроводности покрытий на основе полых частиц и кремнийорганического лака показала, что с увеличением температуры значение λ увеличивается (рис.3). Теплопроводность покрытий с 20 об.% лака составляет 0,05, при концентрации 40 об.% $\lambda=0,067 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$, при 80 об.% изменение достигает уже $0,178 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$. Отличие в теплопроводности определяется тем, что полые частицы в составе покрытий после полимеризации связующего лака образуют закрытую пористость, которая близка к их объемному содержанию. Теплоперенос в пористых средах обусловлен кондуктивным теплопереносом по тонкому слою сферы и полимерной матрице. Механизм теплопроводности может быть оценен в условиях нормального потока к пластине по формуле:

$$\lambda = \frac{\lambda_{\text{связ}} \cdot \lambda_{\text{пигм}}}{\lambda_{\text{пигм}} \cdot \rho + \lambda_{\text{связ}} (1 - \rho)} \quad (2)$$

где $\lambda_{\text{связ}}$ и $\lambda_{\text{пигм}}$ – коэффициенты теплопроводности каждого из компонентов; ρ – объемная доля связующего.

Во втором случае, когда поток падает параллельно, теплопроводность будет определяться выражением:

$$\lambda = \lambda_{\text{пигм}} \cdot \rho + \lambda_{\text{связ}} (1 - \rho). \quad (3)$$

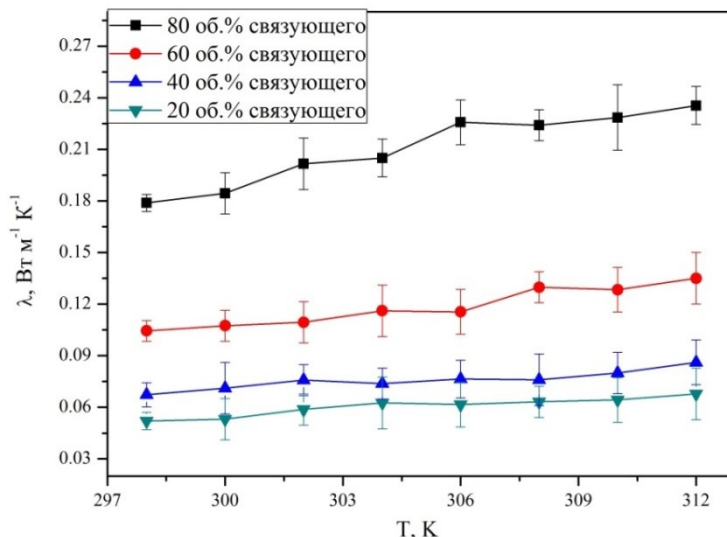


Рис. 3. Теплопроводность покрытий на основе полых частиц оксида цинка и кремнийорганического лака MSE-100.

Заключение

Выполненные исследования показали, что интегральный коэффициент поглощения солнечного излучения покрытий на основе полых частиц оксида цинка с содержанием связующего лака в 20 об.% достигает 0,18, это на 43% больше по сравнению с покрытием, в котором лака содержится 80 об.%. Теплопроводность таких покрытий с увеличением концентрации кремнийорганического лака возрастает от 0,05 до 0,18 Вт·м⁻¹·К⁻¹, с ростом температуры среды теплоемкость покрытий может повышаться.

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, госзадание № 122082600014-6 (FZMU-2022-0007).

1. Михайлов, М.М., Соколовский, А.Н. Исследование радиационной стойкости покрытий на основе диоксида титана, легированного нанопорошками Al₂O₃ и ZrO // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные, нейтронные исследования. – 2006. – №8. – С.79-85.

2. Novikov, L.S., Solovyeu, G.G., Vasilev, V.N., Grigorevskiy, A.V., Kiseleva, L.V. Degradation of thermal control coatings under influence of proton irradiation // Journal of spacecraft and rockets. – 2006. – V.43, No.3. – P.518-519.

3. Johnson, J.A., Heidenreich, J.J., Mantz, R.A., Baker, P.M., Donley, M.S. A multiple-scattering model analysis of zinc oxide pigment for spacecraft thermal control coatings // Progress in Organic Coatings. – 2003. – V.47. – P.432-442.

4. Tribble, A.C., Lukins, R., Watts, E., Naumov, S.F., Sergeev, V.K. United States and Russian thermal control coating results in low earth orbit // Journal of spacecraft and rockets. – 1996. – V. 33, No. 1. – P.160-166.

5. Jaworske, D.A. Optical and calorimetric evaluation of Z-93-P and other thermal control coatings // Thin Solid Films. – 1996. – V.290-91. – P.278-282.

6. Neshchimenko, V.V., Li, C., Mikhailov, M.M., Lv, J. Optical radiation stability of ZnO hollow particles // Nanoscale. – 2018. – V.10. – 22335(1-14).

7. Измеритель теплопроводности ИТП – МГ4. Руководство по эксплуатации. Технические характеристики. – СПб., 2010. – 37 с.

8. Burns, D.A. Handbook of near-infrared analysis / D.A. Burns, E.W. Ciurczak. – 2001. – P. 814.