

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.04.011

镀膜参数对浮法玻璃热反射合金膜性能的影响

赵会峰¹, 刘广财¹, 余德兴², 王琦¹, 姜宏^{1,3*}

(1. 海南海控特玻科技有限公司, 海南澄迈 571924; 2. 海南中航特玻材料有限公司, 特种玻璃国家重点实验室, 海南澄迈 571924; 3. 海南大学材料科学与工程学院, 海南海口 570228)

摘要: 通过改变气体流量、镀膜温度、锡槽保护气用量, 研究浮法玻璃在线镀膜参数对热反射合金膜的影响。采用扫描电子显微镜和能谱仪分析膜层的表面形貌、厚度和化学组成, 采用分光光度计分析镀膜玻璃的光学性能和颜色指标, 并配制 5 mol/L 的 H_2SO_4 溶液测试薄膜的耐酸性能。结果表明, 随着气体流量增大, 镀膜层厚度增大, 膜层颗粒度基本不变, 镀膜玻璃透过率、太阳光遮阳系数和玻璃亮度均降低, 膜层耐酸性增强。降低镀膜温度, 晶粒结合变得疏松, 膜层耐酸性降低。关闭锡槽保护气体 H_2 , 膜层颗粒、厚度减小, 玻璃亮度、遮阳系数和膜层耐酸性均有提高。由此可知, 任一参数发生变化时, 均影响镀膜材料的反应速率, Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CoO 等金属氧化物及元素比例改变可影响玻璃的颜色和耐酸性。

关键词: 在线镀膜; 热反射合金膜; 气体流量; 耐酸性

中图分类号: TB43

文献标识码: A

Effects of Coating Parameters on Properties of Float Glass Heat-Reflective Alloy Films

ZHAO Huifeng¹, LIU Guangcai¹, YU Dexing², WANG Qi¹, JIANG Hong^{1,3*}

(1. AVIC (Hainan) Special Glass Technology Co., Ltd., Chengmai 571924, China; 2. AVIC (Hainan) Special Glass Materials Co., Ltd., State Key Laboratory of Special Glass, Chengmai 571924, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Hainan University, Haikou 570228, China)

Abstract: The effect of the float glass online coating parameters on the heat-reflective alloy film was studied by changing the gas flow, coating temperature, and the amount of shielding gas in the tin bath. The surface morphology, thickness and chemical composition of the film were tested using scanning electron microscope (SEM) and energy spectrometer (EDS), the optical properties and color indexes of the coated glass were analyzed by spectrophotometer. In addition, the acid resistance of the film was tested by preparation of 5 mol/L H_2SO_4 solution. The results showed that with the increase of gas flow, the thickness of the coating layer increased, the particle size of the coating layer was basically unchanged, the transmittance of the coating glass, the solar shading coefficient and the glass brightness were all reduced, and the acid resistance of the coating layer is enhanced. When the coating temperature is reduced, the grain binding became loose and the film resistance decreased. Turn off the protection gas H_2 for tin tank, the particles and thickness of the film were reduced, and the brightness of the glass, the shading coefficient and the acid resistance of the film were improved. It can be seen that the reaction rate of coating material was affected when any parameter changed. The change in the ratio of metal oxides such as Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , CoO and the elements could affect the color and acid resistance of the glass.

收稿日期: 2020-04-17

修回日期: 2021-04-30

第一作者: 赵会峰(1966-), 女, 研究员级高工, 主要从事特种玻璃研究。email: greenapple146@sina.com

*通信作者: 姜宏(1961-), 男, 博士, 教授, email: jhong63908889@sina.com

基金项目: 海南省重点研发计划项目(ZDYF2021GXJS027); 海南省重大科技计划项目(ZDKJ2021049)

Keywords: online coating; heat-reflective alloy film; gas flow rate; acid resistance

随着建筑、汽车、装饰装修、家具、信息产业技术等行业的发展和人们对生活空间环境要求的提高,热反射和低辐射镀膜玻璃产品得到广泛应用^[1]。热反射玻璃^[2]是在玻璃表面镀一层或多层诸如铬、钛或不锈钢等金属或其化合物组成的薄膜,可反射阳光辐射热的30%~60%。热反射玻璃对于可见光有适当的透射率,对红外线有较高的反射率,对紫外线有较高吸收率。因此,热反射玻璃也称为阳光控制玻璃,主要用于建筑和玻璃幕墙。热反射镀膜玻璃的生产方法主要有真空磁控溅射法^[3]、化学气相沉积法^[4]以及溶胶-凝胶法等^[5-6]。

化学气相沉积法在浮法玻璃生产线上进行镀膜是通入反应气体在灼热的玻璃表面分解,均匀地沉积在玻璃表面形成膜层。该方法的特点是设备投入少、产品成本低、化学稳定性,并可进行热加工,是目前最经济的生产方法之一。气相沉积法镀膜设备一般设置在玻璃生产线锡槽窄段或过渡辊台之后的A0区,A0区镀膜受锡槽出口温度、保护气体 H_2 影响较大。本文通过工业在线镀膜试验,研究了气体流量、环境条件等对热反射镀膜玻璃性能的影响,为工业生产优质镀膜玻璃提供有效的指导。

1 实验

1.1 实验内容

镀膜材料及配制方法:将乙酰丙酮化铁、乙酰丙酮化钴和乙酰丙酮化铬按比例称量后放进气流混合机进行预混,然后进入机械搅拌式混合机再进行混合。混合均匀后泵入研磨机研磨,通过刮涂肉眼观察没有粗颗粒、不均匀即可,研磨完成后泵入储存罐储存待用。

镀膜实验:表1为镀膜参数,按照表1所列参数进行镀膜,镀膜温度为通过红外测温仪测得的镀膜区域玻璃板温度。

耐酸性测试:膜层耐酸性是影响镀膜产品实用化的重要指标^[7],测试方法是配制5 mol/L的 H_2SO_4 溶液,加热至52℃,将镀膜玻璃放入 H_2SO_4 溶液中保持30 min,取出后用蒸馏水清洗、烘干后测试透过率。耐酸性指标计算方法为:测试原片玻璃、酸蚀前镀膜玻璃、酸蚀后镀膜玻璃的透过率,分别记为 TL_1 、

TL_2 、 TL_3 ,由下式计算透过率变化的百分比。

$$\Delta TL = \frac{TL_3 - TL_2}{TL_1 - TL_2} \times 100\% \quad (1)$$

表1 浮法玻璃热反射膜镀膜参数

Tab.1 Plating parameters of the float glass heat-reflective alloy films

实验编号	参数			
	气体流量/ (L·h)	镀膜温 度/°C	H_2 用量/ (Nm ³ ·h)	SO ₂ 转换表
SM1	1.0	610	63	off
SM2	1.1	610	63	off
SM3	1.2	610	63	off
SM4	1.1	595	63	off
SM5	1.1	610	0	off

1.2 测试表征

采用Lambda950型分光光度计测量玻璃的透过率和玻璃亮度指标 L^* 、玻璃红色指标 a^* 、玻璃黄色指标 b^* 值;采用MIRA3 LMH型场发射扫描电子显微镜(SEM)观察膜层表面形貌与膜层厚度;采用Thermo NS7能谱仪(EDS)测试膜层化学组成。

2 结果与讨论

2.1 形貌和成分分析结果

通过化学气相沉积在不同参数下制备出热反射镀膜玻璃,图1为各个实验组对应的镀膜的表面形貌与断面形貌图,表2为各镀膜层的成分分析结果。由于入射电子束激发的X射线的作用深度达到微米级别^[9],而玻璃表面膜层较薄,仅为100 nm以下,EDS测试时会作用到玻璃基底,因此EDS化学成分定量结果中含有较高的玻璃组分。由SM1、SM2和SM3镀膜样品的SEM结果可以看出,在其他条件不变的情况下,随着气体流量的增加,膜层微观颗粒度基本一致,膜层厚度由54.06 nm增加至64.87 nm,镀膜材料形成的金属氧化物 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 、CoO的含量均增加。对比SM1和SM4镀膜样品的SEM结果可以明显看出,在其他条件不变的情况下,当镀膜温度降低时,膜层微观颗粒度基本不变,但晶粒结合致密度较差,膜层厚度略有增加,镀膜材料形成的 Cr_2O_3 、 Fe_2O_3 、CoO氧化物的比例有所改变, Cr_2O_3 和CoO含

表2 镀膜层EDS定量结果

Tab.2 EDS quantitative results of membrane layer

实验编号	组分含量/(wt.%)									
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CoO	Cr:Fe:Co
SM1	9.86	3.69	0.86	69.12	0.55	7.43	1.38	1.54	5.57	1:1.1:4.6
SM2	10.09	3.6	0.88	67.61	0.58	7.15	1.58	1.75	6.65	1:1.1:4.8
SM3	9.57	3.56	0.8	66.95	0.54	7.21	1.73	1.97	7.37	1:1.2:4.9
SM4	9.62	3.53	0.9	67.27	0.58	7.24	1.89	1.65	7.12	1:0.9:4.3
SM5	10.02	3.74	0.82	68.13	0.46	7.62	1.52	1.74	5.86	1:1.2:4.4

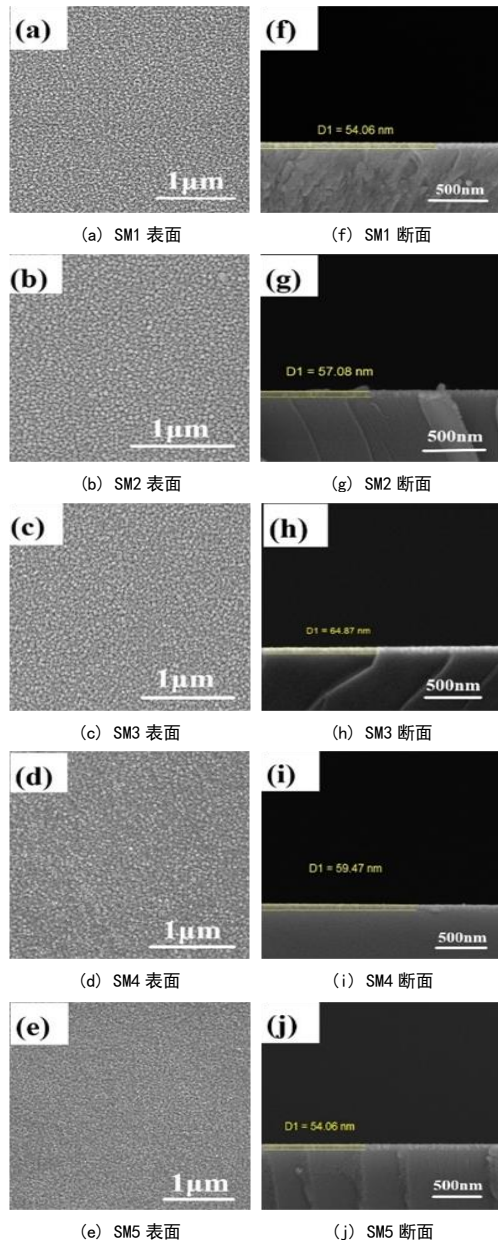


图1 不同镀膜参数下制备的薄膜扫描电镜图

Fig.1 SEM of films prepared under different coating parameters

量升高,Fe₂O₃含量则降低。对比SM1和SM5镀膜样品SEM结果可以明显看出,在其他条件不变的情况下,关闭锡槽保护气体H₂,膜层微观颗粒度变小,膜层厚度减小,镀膜材料形成的Cr₂O₃、Fe₂O₃、CoO氧化物比例有所改变,Cr₂O₃和Fe₂O₃含量基本不变,CoO含量降低。

2.2 分光光度计测试结果

分光光度计分析镀膜玻璃的颜色参数和透过率结果见表3。由表3可知,随着气体流量的增加,镀膜玻璃透过率、太阳光遮阳系数、玻璃亮度L*均有所降低,这是由于薄层厚度增加造成。颜色指标中a*减小(红色稍减轻),b*增加(黄色稍加重),说明三种镀膜材料的热解沉积速率不同,当气体流量变大时,乙酰丙酮化铁、乙酰丙酮化钴的反应速率增加,相应的镀膜层中Fe和Co的比例增加,其对绿色、蓝色的吸收效果将增强。

表3 分光光度计分析结果

Tab.3 Results of photometer analysis

实验编号	性能指标						
	L*	a*	b*	太阳光透过率/%	可见光透过率/%	紫外光透过率/%	遮阳系数
SM1	70.57	3.58	9.58	49.99	39.03	22.72	0.571
SM2	65.82	3.25	9.60	43.64	36.27	19.02	0.513
SM3	65.18	3.11	9.78	42.56	34.52	18.36	0.503
SM4	66.64	3.19	8.94	44.71	36.46	19.97	0.521
SM5	66.34	3.48	9.61	44.44	36.25	19.35	0.52

镀膜温度降低时,镀膜玻璃可见光透过率变化不大,太阳光和紫外透过率增加,太阳光遮阳系数、亮度增加,a*变化不大,b*减小。这是由于镀膜温度降低使乙酰丙酮化铁、乙酰丙酮化钴的反应速率减慢,镀膜层中Fe和Co的比例降低,对绿色、蓝色的吸收减弱。并且由于低温镀膜层不致密,即使膜层

厚度增加,也不会降低透光率和太阳遮蔽系数。

在高温状态下关闭保护气体 H₂ 时,镀膜玻璃的太阳光透过率、亮度稍有增加,其他变化不大。关闭 H₂ 后,没有还原物质的干扰,三种镀膜材料形成氧化物的反应速率均增加,继而形成 Cr-Fe-Co-O 尖晶石晶核的速度快,晶体多而小,堆积密度增加,使膜层变薄。因此,玻璃的亮度、遮阳系数增加。因为不同材料受氢气的影响不同,三种材料的反应速率不一致,相对来说,Fe 的比例较高、Co 比例较低,综合作用下使玻璃颜色变化不明显。

以镀膜玻璃光学性能和颜色的变化遵循下式的传统法则:

$$R_{\text{film}} = n^2(n_M + n_s)^2 - (n_M^2 - n^2)(n^2 - n_s^2) \sin^2(2\pi nd/\lambda) \quad (2)$$

式中: n 为薄膜的折射率, d 为薄膜的几何厚度, n_s 为原片的反射系数, n_M 为周围介质的反射系数, λ 为波长, Å 。

综上所述,镀膜参数的改变影响薄膜厚度、折射率和反射效果,相应的透过率和颜色也会发生改变。

2.3 镀膜层耐酸性

镀膜玻璃耐酸侵蚀实验结果列于表 4。可以看出,随着气体流量的增加,膜层耐酸性增强;高温镀膜层较低温所镀的耐酸性好;同等条件下,关闭锡槽保护气体 H₂,镀膜玻璃的耐酸性增强。

表 4 耐酸侵蚀性检测结果

Tab.4 Results of acid corrosion resistance test

实验编号	性能指标(标准: $\Delta TL \leq 15\%$)				
	玻璃厚度/mm	TL ₁ /%	TL ₂ /%	TL ₃ /%	ΔTL /%
SM1	4.86	89.88	39.03	39.74	1.41
SM2	4.86	89.88	36.27	36.98	1.32
SM3	4.85	89.88	34.52	35.19	1.20
SM4	4.91	89.88	36.46	37.23	1.45
SM5	4.88	89.88	36.25	36.78	0.99

由上可知,镀膜层的耐酸性与镀膜工艺变量均有关系,微观上表现为膜层的厚度、结晶度、成分发生变化。大量耐酸性实验表明,热反射合金镀膜层的组成对膜层的耐酸性有很大影响^[8]。合金膜是以钴、铁和铬三种金属的氧化物混合在玻璃表面形成尖晶石,并和玻璃结合在一起,用三元图表示 Fe-Co-Cr-O 膜层的组成如图 2 所示。由图可知,当形成的膜层组成是最初设计的组成时(P 点位置),膜层是稳定的尖晶石结构,其与玻璃结合牢固,膜层的耐

酸性能最好^[9]。但在生产中往往因为工艺参数的变化,影响到某种氧化物的形成速率,进而影响膜层组成,如膜层组分偏移到图 2 中 C 点位置时,将导致膜层的耐酸性降低。表 2 实验结果表明,气体流量的减小、温度的降低、保护气体 H₂ 进入膜层等均使镀膜材料的组成偏离最初的设计,降低膜层的耐酸性。其中,SM5 膜层的组成最接近表 5 所示的理想的热反射合金膜的组成,即 SM5 膜层的耐酸性能最优。

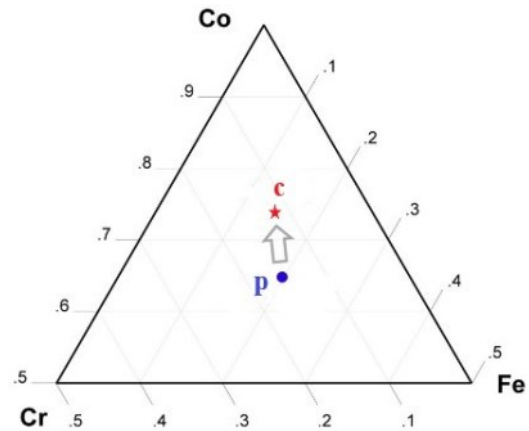


图 2 Fe-Co-Cr-O 膜层组成的三元图

Fig. 2 Ternary diagram of Fe-Co-Cr-O film composition

表 5 理想的热反射合金膜材料的元素质量比

Tab.5 Ideal element mass ratio of heat-reflective alloy film material

组分(金属)	Cr	Fe	Co
元素比	1.0	1.3	4.2

3 结论

(1)其他工艺条件一定时,镀膜气体流量增大,则膜层厚度越厚,但膜层微观颗粒度基本不变,此时玻璃透过率、太阳光遮阳系数、玻璃亮度 L^* 降低,玻璃颜色也发生变化,膜层耐酸性增强。降低镀膜温度,膜层晶粒结合变得疏松,其耐酸性降低。关闭锡槽保护气体 H₂,膜层微观颗粒度变小,厚度减小,耐酸性增强。

(2)镀膜工艺任一参数发生变化均会影响镀膜材料的反应速率,导致膜层中各金属氧化物及元素比例有所改变,影响玻璃的颜色和耐酸性。

(3)镀膜层的耐酸性能变化因素较多,实现稳定控制较困难,但可根据变化规律重新设计镀膜材料

的组分比例,并对镀膜工艺参数进行稳定控制,使镀膜层的组成接近理想成分。

参考文献

- [1] 于振林,赵雪珍,王海全. 玻璃表面隔热镀膜技术的研究与应用[J]. 建筑节能, 2012, 40(8): 55-58.
- [2] 王礼云,杨桂英. 热反射玻璃[J]. 玻璃, 1984(6): 37-38+52-53.
- [3] 王晓光,江月山,杨乃恒,等. 热反射玻璃镀膜工艺的研究[J]. 真空, 1996(6): 27-30.
- [4] 陈巧香. 在线生产热反射镀膜玻璃工艺技术[J]. 建筑玻璃与工业玻璃, 2002(1): 19-21.
- [5] 范恩荣. 溶胶-凝胶法生产热反射玻璃[J]. 上海建材, 1995(1): 30-32.
- [6] Nagamedianova Z, Ramírez-García R E, Flores-Arévalo S V, et al. Solar heat reflective glass by nanostructured sol-gel multilayer coatings[J]. Optical Materials, 2011, 33(12): 1999-2005.
- [7] 徐日宏,张忠义,姜宏,等. 氮化碳超硬防划伤镀膜玻璃的制备与研究[J]. 电镀与精饰, 2017, 39(11): 20-23.
- [8] 施明哲. 扫描电镜和能谱仪的原理与实用分析技术[M]. 北京:电子工业出版社, 2015.
- [9] Hansson A N, Linderöth S, Mogensen M, et al. X-ray diffraction investigation of phase stability in the Co-Cr-O and the Fe-Co-Cr-O systems in air at 1323 K[J]. Chemical Information, 2006, 402(1):194-200.