

# 电流密度对 MgO-ZnO 陶瓷薄膜结构和热控性能的影响

李 航<sup>1</sup>, 卢松涛<sup>1</sup>, 秦 伟<sup>2</sup>, 吴晓宏<sup>1</sup>

(哈尔滨工业大学 1. 化工与化学学院 材料化学系; 2. 空间环境材料行为与评价技术国家级重点实验室, 哈尔滨 150001)

**摘 要:** 在  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  电解液中, 利用微弧氧化技术在 AZ31 镁合金表面原位生长 MgO-ZnO 热控陶瓷薄膜, 研究了电流密度对薄膜结构组成、结合强度和热控性能的影响, 以及紫外辐照作用下薄膜太阳吸收率的变化规律。结果表明: 薄膜主要由 MgO、ZnO 和非晶态物质组成, 随着电流密度增大, 微孔数量逐渐减少而粗糙度逐步增大, 其厚度、结合强度和发射率先增大后减小, 而太阳吸收率则先减小后增大。电流密度  $9 \text{ A/dm}^2$  时所得薄膜的结合强度达到最大  $12.6 \text{ MPa}$ , 且热控性能最佳, 其发射率为  $0.872$ , 太阳吸收率为  $0.363$ ; 且随着紫外辐照时间延长, 此薄膜太阳吸收率先升高而后趋于平缓。研究结果为制备良好结合强度和抗紫外辐照能力的低吸收高发射热控薄膜提供技术支持。

**关 键 词:** 微弧氧化; 热控薄膜; ZnO; 紫外辐照

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Current Density on Microstructure and Thermal Control Performances of MgO-ZnO Ceramic Coatings

LI Hang<sup>1</sup>, LU Song-Tao<sup>1</sup>, QIN Wei<sup>2</sup>, WU Xiao-Hong<sup>1</sup>

(1. Department of Materials Chemistry, School of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China; 2. National Defense Science and Technology Key Lab for Space Materials Behavior and Evaluation, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

**Abstract:** MgO-ZnO thermal control coatings were prepared on AZ31 magnesium alloy using micro-arc oxidation (MAO) in the electrolyte containing  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ . The influence of current density on the microstructure, composition, adhesive strength, and thermal control performances of MAO coatings were investigated, and the variation of solar absorptance ( $\alpha_s$ ) was examined at different ultraviolet irradiation time. The results show that the MAO coating is composed of MgO, ZnO and a few amorphous phases. With an increase of current density, the number of pores gradually decreases while the roughness increases. As the thickness, adhesion and emittance ( $\varepsilon$ ) firstly increase and then decrease, the changing tendency of  $\alpha_s$  shows the opposite. When the current density is set at  $9 \text{ A/dm}^2$ , the MAO coating exhibits a stronger adhesive strength of  $12.6 \text{ MPa}$ , a higher  $\varepsilon$  of  $0.872$  and a lower  $\alpha_s$  of  $0.363$ . Moreover, the ultraviolet irradiation test reveals that the  $\alpha_s$  increases followed by leveling off with increasing irradiation time. This process provides a technical support for fabricating thermal control coating with excellent adhesion, low  $\alpha_s/\varepsilon$  ratio, and good anti-ultraviolet irradiation.

**Key words:** micro-arc oxidation; thermal control coating; ZnO; ultraviolet irradiation

收稿日期: 2017-01-23; 收到修改稿日期: 2017-03-23

基金项目: 国家自然科学基金(51671074) National Natural Science Foundation of China (51671074)

作者简介: 李 航(1986-), 男, 博士研究生. E-mail: lihanghappy3125@163.com

通讯作者: 吴晓宏, 教授. E-mail: wuxiaohong@hit.edu.cn

镁合金具有低密度、高比强度、电磁屏蔽性好和易加工等优点, 作为目前最轻结构金属材料<sup>[1]</sup>, 近年来在航空航天领域倍受关注, 能够降低航天器的载荷能力和能源消耗。但是, 在轨航天器运行过程中, 不断经历向阳面和背阳面, 其表面短时间内需承受达 $\pm 200^{\circ}\text{C}$ 的高低温交变<sup>[2]</sup>, 导致航天器内外表面和仪器设备表面形成高温和温度梯度, 进而导致其工作环境恶化, 使得结构设备无法承受极端温度变化。日本“大隅号”入轨运行 6 圈后, 星内设备温度升至  $60^{\circ}\text{C}$  以上以致其停止运转; 而美国“陆地卫星-4”上的聚氨酯涂层导线, 因高低温交变而断裂, 致使经济损失达 6000 万美元<sup>[3]</sup>。因此, 有效的热控措施对于维持航天器正常运行是十分有必要的。

热控薄膜作为一种常见的被动式热控制方式, 通过提供辐射途径来实现热散失的目的, 且不需要外接牵引和任何能量消耗来实现热控制, 通过自身的热物理特性即太阳吸收率( $\alpha_s$ )和红外发射率( $\varepsilon$ )来实现航天器表面温度平衡的调节和控制<sup>[4]</sup>, 而热平衡温度  $T$  取决于  $\alpha_s/\varepsilon$  比值<sup>[5]</sup>, 即  $T^4 \propto \alpha_s/\varepsilon$ , 显然, 低吸收高发射热控薄膜的热控效果较好。微弧氧化技术(MAO)是一种直接在 Al、Ti、Mg 和 Zr 等贵金属表面原位生长陶瓷薄膜的表面处理技术<sup>[6-7]</sup>, 在电解液中通过将阳极氧化工作电压从法拉第区引入高能量密度的高压放电区, 使材料表面产生微等离子体放电火花, 在复杂等离子体化学、热和电化学共同作用下使材料表面生成与基体结合紧密的陶瓷薄膜<sup>[8]</sup>, 通过调节电解液组成和电源参数可以在贵金属表面实现薄膜的微观结构组成和性能调控。姚忠平等<sup>[9]</sup>在氟铂酸钾电解液体系中, 通过 MAO 技术在钛合金上制备了低吸收高发射率热控薄膜, 其  $\varepsilon$  为 0.99,  $\alpha_s$  为 0.33。然而, 在轨航天器要长期遭受紫外辐照、原子氧侵蚀和带电粒子辐照等<sup>[10]</sup>, 其中, 紫外辐照是引起热控薄膜太阳吸收率退化的主要因素<sup>[11]</sup>, 容易使薄膜表面形成色心, 导致其太阳吸收率升高, 进而影响航天器可靠性<sup>[12]</sup>。为此, 本工作在  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  电解液体系中, 采用 MAO 技术在镁合金表面原位生长 MgO-ZnO 热控薄膜, 研究了电流密度对薄膜微观形貌、组成和热控性能的影响, 以及紫外辐照作用下薄膜太阳吸收率的变化规律。

## 1 实验方法

试验材料选用 AZ31 镁合金, 其化学成分(wt%)为 2.5~3.0 Al, 0.7~1.3 Zn, >0.2 Mn, 余量为 Mg, 用

线切割加工成尺寸为  $40\text{ mm} \times 40\text{ mm} \times 2\text{ mm}$  的样片, 并用 120#、800#和 2000#水磨砂纸逐级抛光, 用无水乙醇冲洗后吹干备用。MAO 设备采用哈尔滨工业大学自制的 WH-III型微弧氧化脉冲电源, 功率为 10 kW, 电解液为 25 g/L  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 、3 g/L KOH、0.5 g/L  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  和 6 g/L  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ , 溶剂选用蒸馏水; 采用恒流模式进行微弧氧化, 电源频率为 100 Hz, 占空比为 10%, 试验过程中调节电流密度分别为 3、6、9 和  $12\text{ A/dm}^2$ , 利用冷却水维持电解液温度在  $30^{\circ}\text{C}$  以下, 氧化时间为 10 min。

利用 S-570 扫描电子显微镜(SEM)来观察微弧氧化薄膜的表面和截面形貌, 并用 Tecnai F2F30 型场发射透射电子显微镜(TEM)对陶瓷薄膜进行组织结构分析; 通过 D/max-rb 型 X 射线衍射仪(XRD)来分析薄膜的相组成; 采用 PHI5700 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)研究薄膜表面成分及化学结构, 并利用 TR200 手持粗糙度仪测试薄膜粗糙度。

按照 GB8642-88《热喷涂层结合强度的测定方法》, 通过 WDW-100 型电子万能材料试验机进行拉伸试验来测试薄膜的结合强度, 拉伸速率为  $2\text{ mm/min}$ ; 利用 TEMP2000A 型红外发射率仪对薄膜发射率进行测试, 样品温度为  $80^{\circ}\text{C}$ ; 并利用 Perkin Elmer Lambda 950 型紫外/可见/近红外分光光度计测试薄膜在 200~2500 nm 光谱范围内的反射率; 通过紫外辐照模拟器来模拟空间紫外辐照环境, 选用 1000 W 汞氙灯为近紫外光源对试样进行紫外辐照试验, 辐照时间分别为 0、500、1000 和 2000 ESH(等效太阳小时)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 薄膜的微观形貌分析

微弧放电时在阳极表面的熔融氧化物喷出微等离子体放电通道, 在电解液“冷淬”作用下极速凝固在通道周围, 在不断熔融-喷出-冷却-凝固过程中形成典型的多孔结构, 如图 1 所示, 陶瓷薄膜表面存在呈火山口状的微米级孔洞, 且随着电流密度增大, 微孔数量逐渐减少, 而表面突起尺寸增大, 即粗糙度明显升高, 提高了薄膜比表面积, 有助于提高薄膜发射率<sup>[13]</sup>。

电流密度越大, 微弧放电过程中单个火花能量强度增大, 使得微弧氧化反应变得剧烈, 以致于较多熔融氧化物喷出放电通道, 在冷的电解液作用下形成较大的突起并堆积重叠, 从而导致粗糙度增加。当电流密度为  $9\text{ A/dm}^2$  时, 薄膜表面的微孔尺寸

较小,表明放电通道所产生的高温使其周围的熔融物凝固减缓,驱动熔融物的融合烧结促使微孔有所封闭;而随着电流密度进一步增大,表面弧光强度增大,过高能量密度火花致使熔融氧化物未能完全凝固,就在通道内过高的温度作用下再次熔融,使得部分熔融氧化物被电解液溶解,且容易在薄弱区域形成弧光放电集中,引起局部烧蚀,不利于薄膜生长。

不同电流密度下所得薄膜的截面照片,如图 2 所示。薄膜内部也存在微孔,且电流密度对薄膜厚度的影响较大,随着电流密度增大,厚度先增加后减小。当电流密度为  $3 \text{ A/dm}^2$  时,生成的薄膜厚度为

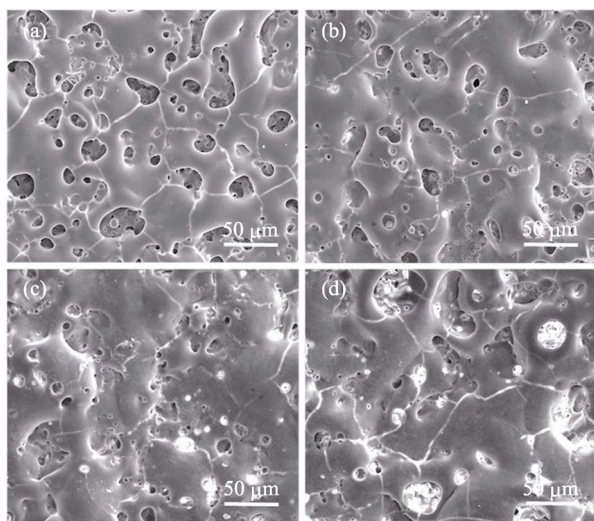


图 1 不同电流密度下制备薄膜的表面 SEM 照片  
Fig. 1 SEM images of coatings obtained at different current densities

(a)  $3 \text{ A/dm}^2$ ; (b)  $6 \text{ A/dm}^2$ ; (c)  $9 \text{ A/dm}^2$ ; (d)  $12 \text{ A/dm}^2$

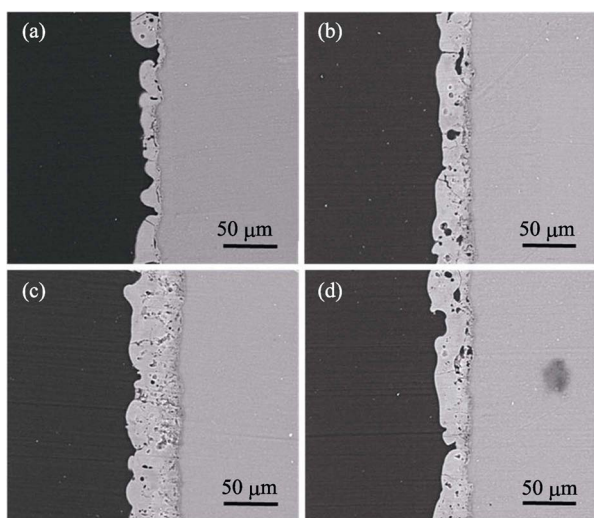


图 2 不同电流密度下所得薄膜的截面 SEM 照片  
Fig. 2 Section images of coatings obtained at different current densities

(a)  $3 \text{ A/dm}^2$ ; (b)  $6 \text{ A/dm}^2$ ; (c)  $9 \text{ A/dm}^2$ ; (d)  $12 \text{ A/dm}^2$

$21 \mu\text{m}$  左右;当电流密度升至  $6 \text{ A/dm}^2$  时,厚度增加至约  $34 \mu\text{m}$ ;而电流密度升至  $9 \text{ A/dm}^2$  时,厚度达到约  $52 \mu\text{m}$ ;但是,当电流密度增大到  $12 \text{ A/dm}^2$  时,厚度反而降低至约  $39 \mu\text{m}$ 。可见,在一定电流密度范围内,高的电流密度有助于薄膜的生长,薄膜厚度与电流密度呈正比关系。过低电流密度,难以生成较厚薄膜。高的电流密度促使阳极表面氧化反应剧烈,产生较多的熔融氧化物并喷出放电通道,在冷溶液作用下不断凝固和堆积在基体表面,从而提高薄膜生长速率。而过高的电流密度,增加了火花能量强度和密度,致使阳极表面产生的热量过多,且其不易散失,造成熔融氧化物未能充分凝固,在电解液溶解和冲刷作用下,在氧化过程中薄膜容易被溶解,从而降低了其生长速率,并导致其表面粗糙度的增加。

## 2.2 薄膜的组成分析

不同电流密度下所得薄膜的相组成分析结果如图 3 所示, Mg 衍射峰来自于基体。从图 3 可以看出,在  $2\theta=42.9^\circ$  处衍射峰源于  $\text{MgO}(200)$  晶面,与 JCPDS 标准卡片(45-0946)峰位相符;而在  $2\theta=34.4^\circ$  处衍射峰,来源于纤锌矿结构的六方  $\text{ZnO}$  (JCPDS 36-1451),对应于  $\text{ZnO}$  (002)晶面特征峰,因而陶瓷薄膜主要由  $\text{MgO}$  和  $\text{ZnO}$  相所组成。随着电流密度的增大,  $\text{MgO}$  和  $\text{ZnO}$  特征峰的衍射强度逐渐增强,高的能量密度致使阳极表面微弧放电所产生热量增多,促使薄膜结晶度增大;且随着陶瓷薄膜厚度增加,镁合金基底的衍射峰强度降低。

通过 XPS 技术进一步检测陶瓷薄膜的化学组成和价态,对电流密度为  $9 \text{ A/dm}^2$  时所得薄膜进行 XPS 分析,从 XPS 全谱分析结果可知(图 4(a)),薄膜中存在 Mg、O、Zn、Na、K 和 P 六种元素, Mg 元素来自于镁合金基体,其他元素则来自于电解液。

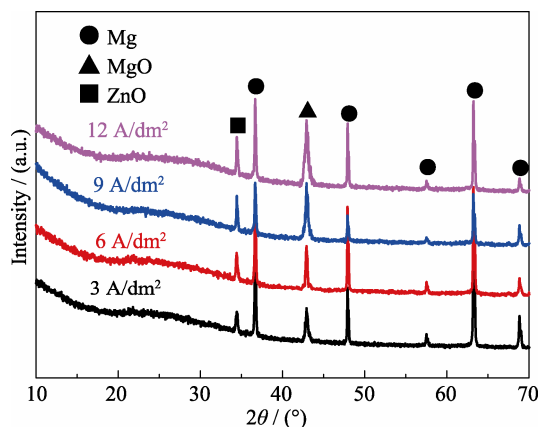


图 3 不同电流密度下制备薄膜的 XRD 图谱  
Fig. 3 XRD patterns of coatings prepared at different current densities

而 XRD 分析结果中未检测到含磷结晶相, 这可能是由于: (1) 薄膜中含磷材料的量较少; (2) 含磷物质可能以非晶态形式存在。Na 和 K 元素的存在可能是由于电解液中离子要遵循电中性原则, 在高温高压的微等离子环境中 Na 和 K 以离子形式而进入到薄膜中。其中,  $\text{Zn}2\text{p}_{1/2}$  和  $\text{Zn}2\text{p}_{3/2}$  的结合能分别位于 1044.37 和 1021.41 eV, 说明 Zn 元素以  $\text{Zn}^{2+}$  的形式存在<sup>[14]</sup>;  $\text{O}1\text{s}$  谱图中, 高结合能 531.74 eV 处拟合峰对应于  $\text{O}^{2-}$  在纤锌矿 ZnO 结构中  $\text{Zn}^{2+}$  的键合<sup>[15]</sup>, 而 530.57 eV 处拟合峰对应于 MgO 晶格中的  $\text{O}^{2-}$ <sup>[16]</sup>, 证明薄膜中存在 MgO 和 ZnO。

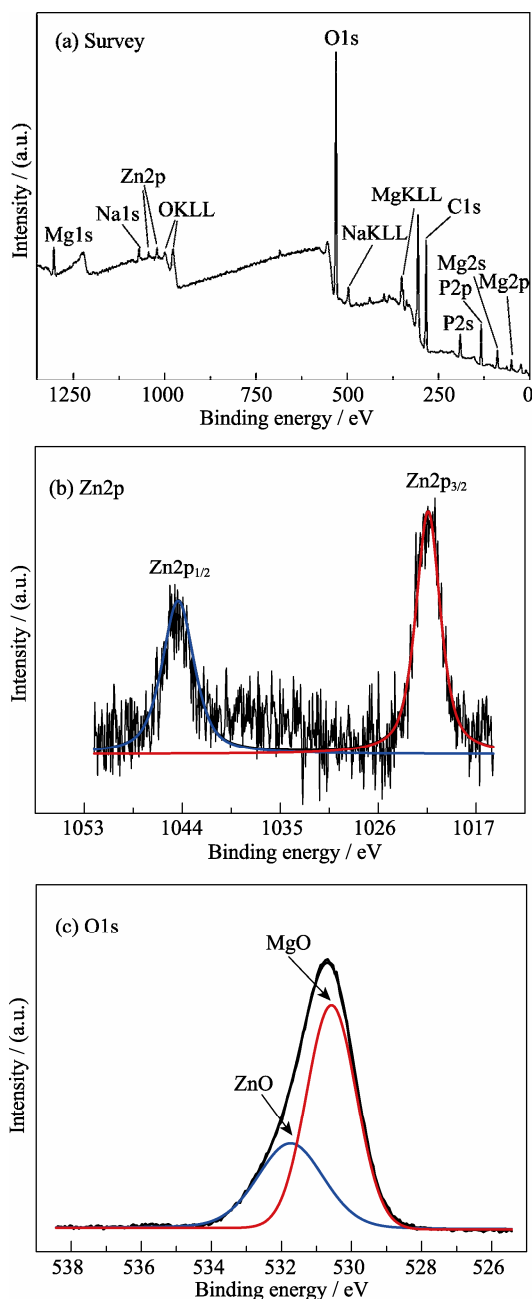


图 4 在电流密度  $9 \text{ A/dm}^2$  下所得薄膜的 XPS 图谱  
Fig. 4 XPS spectra of coatings prepared at  $9 \text{ A/dm}^2$   
(a) Survey scan; (b)  $\text{Zn}2\text{p}$ ; (c)  $\text{O}1\text{s}$

TEM 分析表明, 陶瓷薄膜主要由晶态氧化物和非晶态物质组成(图 5), 且结晶相的晶粒尺寸大小在 10 nm 左右, 属于纳米晶结构。从图 5 可知, 薄膜的结晶相存在两种结构, 通过晶格间距的测量可得, 其中 0.2616 nm 的晶格间距对应 ZnO 的(002)晶面<sup>[17]</sup>, 而 0.2105 nm 的晶格间距对应 MgO 的(200)晶面<sup>[18]</sup>。从图 5(b)的环状衍射花样结果显示, 非晶态物质呈现出无定型结构的典型漫散中心斑点, 与图 5(a)中的 TEM 高分辨分析结果相符, 对衍射环的标定结果也表明, 标注晶面分别对应 MgO(200)晶面和 ZnO(002)晶面。结合图 5(a)和(b)可得, 在锌酸盐电解液体系下所制备的 MAO 陶瓷薄膜主要由 MgO 和 ZnO, 以及非晶态物质组成, 这与 XRD 和 XPS 分析结果相符。

### 2.3 电流密度对薄膜粗糙度和结合强度的影响

随着电流密度的增加, 薄膜粗糙度呈逐渐上升的趋势, 如图 6 所示。这是由于随着电流密度的上升, 使得在微弧氧化过程中阳极单位面积上所获得的能量更高, 即微等离子体氧化反应程度增大, 阳极表面的火花放电更加剧烈, 导致微放电通道内有

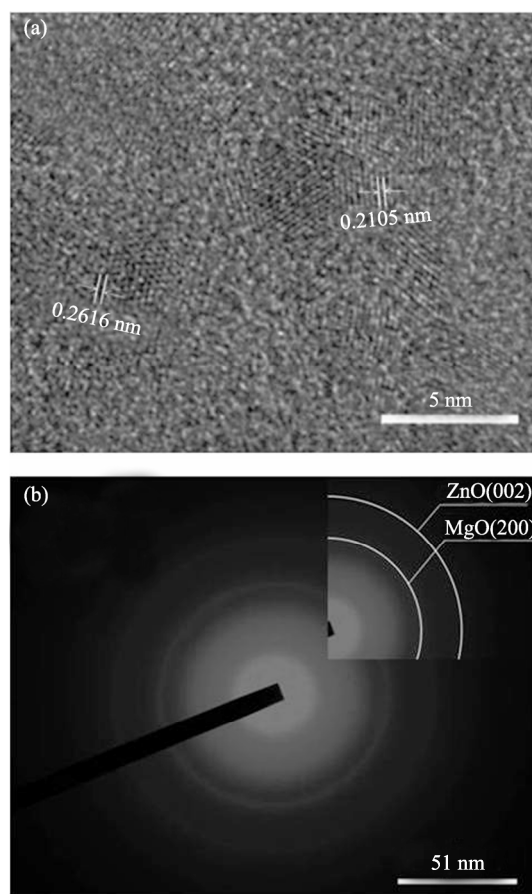


图 5 在电流密度  $9 \text{ A/dm}^2$  下所得薄膜的 TEM 分析结果  
Fig. 5 TEM analysis of MAO coatings prepared at  $9 \text{ A/dm}^2$   
(a) TEM image; (b) Electron diffraction pattern



更多的熔融氧化物喷出,在冷的电解液作用下迅速凝固且堆积,进而增加了薄膜粗糙度。

薄膜与基体的结合强度是热控薄膜的一个重要力学性能。根据 GB8642-88 的涂层结合强度测试标准规范,可获得在不同电流密度所得薄膜的结合强度(图 7)。随着电流密度的增加,薄膜结合强度呈先升高后降低的变化趋势,9 A/dm<sup>2</sup> 获得的薄膜结合强度最大,达到 12.6 MPa。在微等离子体放电过程中,镁合金阳极表面在热化学、电化学和等离子体化学等共同作用下原位生长陶瓷薄膜,微区放电通道内的瞬间温度可达 8000 K,导致基体与薄膜界面处发生强扩散作用,区域内的基体熔融氧化,产生熔融氧化物,且在电解液冷却作用下,其放电区域冷速约为 10<sup>8</sup> K/s。极端的温度差使得熔融氧化物迅速凝固,薄膜与基体间交错嵌合,呈紧密的冶金结合。

薄膜结合强度与其粗糙度和致密性密切相关<sup>[19]</sup>。对于粗糙表面而言,其表面具有较高的比表面积,则高的表面能增强了薄膜与粘接剂界面的结合强度。此外,薄膜的结合强度还受其致密度的影响,高

致密度提高了薄膜的内聚强度,即层间粒子的结合强度增强,则导致薄膜内部结构间和基体与薄膜界面处的粘接强度增加,因而高的粗糙度和致密度有利于增强薄膜的结合强度。从图 2 和图 6 可知,随着电流密度提高到 9 A/dm<sup>2</sup>,薄膜的致密性和粗糙度逐渐增加,这是由于薄膜的比表面积和其内聚强度升高造成的。而随着电流密度进一步升高,薄膜致密性的降低是造成薄膜结合强度有所下降的原因。综上所述,在镁合金表面原位生长的陶瓷薄膜具备良好的结合强度。

## 2.4 电流密度对薄膜热控性能的影响

利用红外发射率仪测得的薄膜发射率随电流密度的变化情况如图 8 所示,镁合金在微等离子体氧化后其发射率得到显著提高,随着电流密度的升高,薄膜发射率先增加后降低,变化趋势与其厚度的变化相一致。根据红外辐射理论,厚的薄膜能够有效阻止光进入基底<sup>[13]</sup>,有关研究显示,一定波长的光入射在物体表面时,光的穿透深度与消光系数成反比,两者之间的关系式如下:

$$P_t = C \cdot \frac{\lambda}{k} \quad (1)$$

式中,  $P_t$  为穿透深度,  $\lambda$  为波长,  $k$  为消光系数,  $C$  为常数,  $C=1/4\pi$ 。由此可知,薄膜厚度越厚,阻止光进入基底表面的能力越高。此外,薄膜发射率与其厚度之间的关系如式(2)所示<sup>[20]</sup>:

$$\varepsilon = (1 - \rho_f) \left[ 1 - \frac{\rho_b(1 - \rho_f)}{e^{4\beta d} - \rho_f \rho_b} \right] \quad (2)$$

其中,  $\rho_f$  为薄膜的反射率,  $\rho_b$  为基底反射率,  $d$  为厚度,  $\beta$  为朗伯比尔吸收系数。因此,薄膜发射率随着其厚度增加而增加,这与实验测试结果相符,说明薄膜厚度是影响其发射率的重要因素。

对于绝缘材料而言,在短波区其吸收系数接近

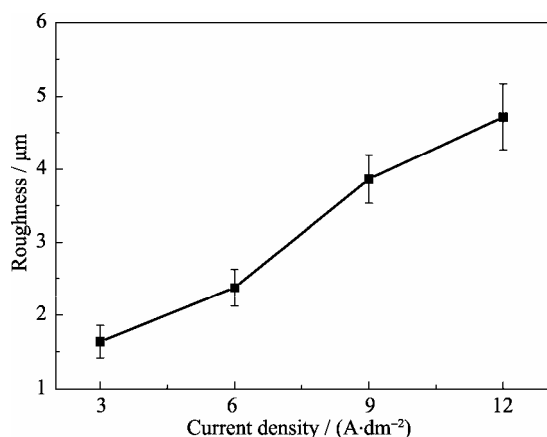


图 6 电流密度对薄膜粗糙度的影响

Fig. 6 Effect of current density on the roughness of coatings

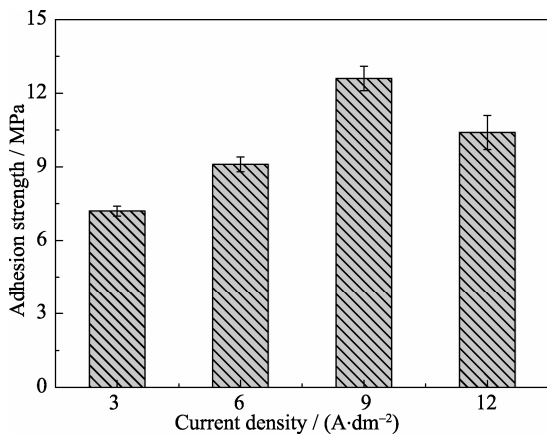


图 7 电流密度对薄膜结合强度的影响

Fig. 7 Effect of current density on adhesion strength of coatings

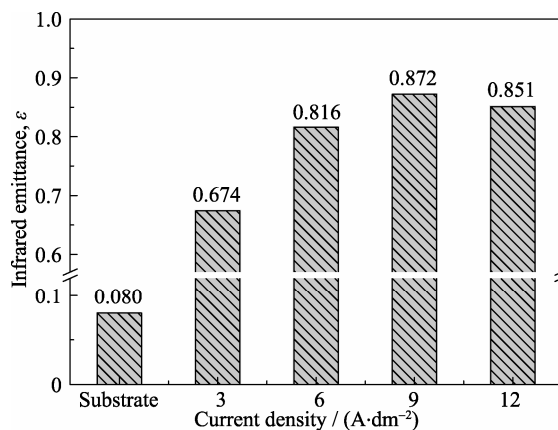


图 8 电流密度对薄膜发射率的影响

Fig. 8 Effect of current density on the emissivity of the coating

于 0, 而消光系数与吸收系数呈正比关系, 即  $k = \alpha\lambda/4\pi$ ,  $\alpha$  为吸收系数。因而, 绝缘材料的消光系数在短波区近似为 0, 则根据菲涅耳定律, 短波区域绝缘材料的反射率  $\rho$  仅与其本身的折射率  $n$  有关, 其公式如下<sup>[21]</sup>:

$$\rho = \left(1 - \frac{2}{n+1}\right)^2 \quad (3)$$

微弧氧化薄膜是绝缘, 并且不透明的, 则其太阳吸收率为:

$$\alpha_s = 1 - \rho \quad (4)$$

由此可得, 薄膜太阳吸收率与其折射率直接相关。而由分光光度计能获得薄膜的漫反射光谱曲线(图 9), 而太阳吸收率可通过对光谱反射率进行积分而获得<sup>[22]</sup>:

$$\alpha_s = \frac{\int_{200 \text{ nm}}^{2500 \text{ nm}} (1 - \rho_\lambda) S_\lambda d\lambda}{\int_{200 \text{ nm}}^{2500 \text{ nm}} S_\lambda d\lambda} \quad (5)$$

其中,  $\rho_\lambda$  为光谱反射率,  $S_\lambda$  为太阳光谱辐射强度, 波长范围为 200~2500 nm。随着电流密度的增加, 薄膜太阳吸收率分别为 0.434、0.375、0.363 和 0.400。可见随着电流密度不断升高到 9 A/dm<sup>2</sup> 时, 薄膜太阳吸收率逐渐降低, 这可能与薄膜中晶粒结晶度有关, 如图 3 所示, 随着电流密度升高, ZnO(002)衍射峰强度逐渐增强, 说明 ZnO 晶粒的结晶度增加, 而相关研究表明<sup>[23]</sup>, 随着 ZnO(002)衍射峰强度的增强, ZnO 薄膜的折射率随之增加, 结合公式(3)和(4)可得, 随着电流密度升高则太阳吸收率降低。而随着电流密度进一步增加, 粗糙度也随着增加, 造成光在薄膜与空气界面上的吸收与散射增强, 使得太阳吸收率有所升高。综上所述, 在电流密度为 9 A/dm<sup>2</sup> 时, 薄膜的吸收/发射比最低, 其热控性能最佳, 且薄膜结合强度最高。

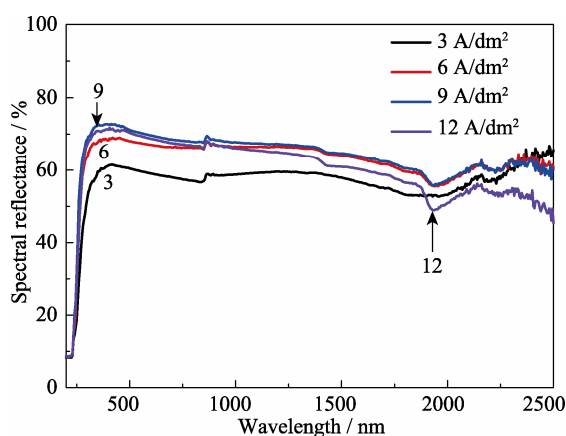


图 9 不同电流密度下薄膜的漫反射光谱曲线

Fig. 9 Diffuse reflectance spectra of coatings prepared under different current densities

## 2.5 紫外辐照对薄膜太阳吸收率的影响

在空间辐照环境中, 紫外辐照是造成热控薄膜太阳吸收率退化的重要因素, 针对在电流密度 9 A/dm<sup>2</sup> 时所得最优热控陶瓷薄膜进行了紫外辐照模拟试验, 该薄膜在不同辐照时间后的漫反射光谱, 如图 10 所示。通过进一步计算可知, 在辐照初期薄膜的太阳吸收率变化较大, 辐照 500 ESH 后薄膜的  $\alpha_s$  由 0.363 上升为 0.396, 变化幅度为 0.033; 随着辐照时间逐渐增加, 辐照 1000 ESH 后,  $\alpha_s$  在约为 0.415 时趋于平缓, 相较原始试样上升了 0.052, 则变化百分比为 14.3%, 与相关文献所述的热控薄膜太阳吸收率的退化规律相符<sup>[24]</sup>, 即随着紫外辐照时间的延长, 热控薄膜太阳吸收率趋于平缓。对于 MgO-ZnO 热控陶瓷薄膜而言, 这主要是由于此薄膜中存在具有良好抗紫外辐照性能 ZnO 的缘故, ZnO 本身具有高的光学折射率和较低的  $\alpha_s/\epsilon$  比, 且禁带宽度为 3.37 eV, 使其对可见光和近红外光具有高的反射能力, 而对紫外光具备良好的吸收作用, 因此, MgO-ZnO 微弧氧化薄膜具有较好的抗紫外辐照性能。

辐照 500 ESH 后, 薄膜  $\alpha_s$  升高幅度较大, 归因于在紫外辐照造成薄膜表面产生微观缺陷和色心, 随着持续辐照致使其表面的微观缺陷增多和色心浓度增加, 进而导致薄膜  $\alpha_s$  升高。但是经过辐照 1000 ESH 后的薄膜  $\alpha_s$  趋于平缓, 其原因在于辐照所产生的缺陷密度和色心浓度趋于饱和, 使得薄膜  $\alpha_s$  逐渐趋于平缓。

## 3 结论

1) 在  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  碱性溶液体系中, 利用微弧氧化脉冲电源在 AZ31 镁合金表面制备了低吸收高发射热控陶瓷薄膜, 其主要由 MgO 和 ZnO 组成;

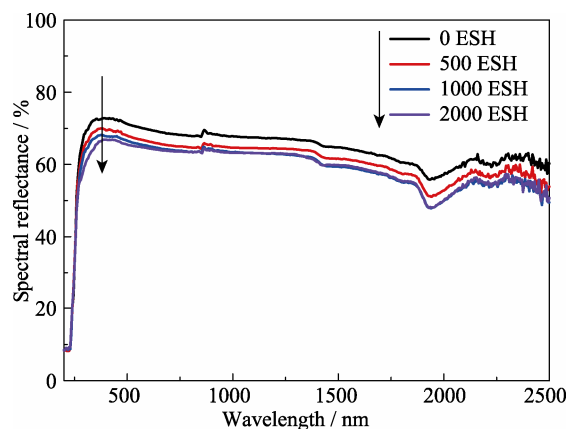


图 10 紫外辐照前后薄膜的漫反射光谱曲线

Fig. 10 Diffuse reflectance spectra of the coatings before and after ultraviolet irradiation

2) 随着电流密度增大, 热控薄膜表面微孔数量逐渐减少, 而粗糙度随之增加; 薄膜生长速率和结合强度呈先升高后降低的趋势, 在电流密度  $9 \text{ A/dm}^2$  时, 薄膜厚度和结合强度达到最高值;

3) 微弧氧化技术可以有效改善镁合金的热控性能, 随着电流密度增加, 薄膜红外发射率先增大后减小, 而其太阳吸收率变化趋势相反,  $9 \text{ A/dm}^2$  下所得薄膜的热控性能最优, 其发射率和吸收率分别为 0.872 和 0.363;

4) 在紫外辐照作用下,  $\text{MgO-ZnO}$  热控薄膜的太阳吸收率在辐照初期上升较快, 辐照 1000 ESH 后随之趋于平缓, 具备较好的抗紫外辐照能力。

## 参考文献:

- [1] WANG XIAO-BO, TIAN XIU-BO, GONG CHUN-ZHI, *et al.*  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -induced gas evolution reaction and morphology modulation on magnesium alloy during micro-arc oxidation. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, **26**(7): 721–725.
- [2] SHARMA A K, SRIDHARA N. Degradation of thermal control materials under a simulated radiative space environment. *Advances in Space Research*, 2012, **50**(10): 1411–1424.
- [3] MA HONG, MENG JUN-FENG, TAN HAI-LONG. Organic thermal control coatings with excellent stability, low pollution and anti-static performance. *Modern Paint & Finishing*, 2005, **1**: 11–14.
- [4] TIAN HAI, LI DAN-MING, ZHANG HONG-PENG, *et al.* A study of optical properties degradation simulation on thermal control coatings in space radiation environment a study of optical properties degradation simulation on thermal control coatings in space radiation environment. *Vacuum & Cryogenics*, 2011, **17**(3): 156–160.
- [5] YAO ZHONG-PING, SHEN QIAO-XIANG, NIU AO-XIANG, *et al.* Preparation of high emissivity and low absorbance thermal control coatings on Ti alloys by plasma electrolytic oxidation. *Surface & Coatings Technology*, 2014, **242**: 146–151.
- [6] YE ZUO-YAN, LIU DAO-XIN, LI CHONG-YANG, *et al.* Effect of sealing treatments on the corrosion behavior of micro-arc oxidation coating on aluminum alloy in acid NaCl solution. *Journal of Inorganic Materials*, 2015, **30**(6): 627–632.
- [7] LÜ PENG-XIANG, WEI DONG-BO, GUO CHENG-BO, *et al.* Study on scanning micro-arc oxidation technology applied to 2024 aluminum alloy. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, **28**(4): 381–386.
- [8] XUE WEN-BIN, LU LIANG, DU JIAN-CHENG, *et al.* Influence of microstructure of friction stir welding joint on growth of micro-arc oxidation coating on 2219 aluminum alloy. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, **26**(9): 897–901.
- [9] YAO ZHONG-PING, SU PEI-BO, SHEN QIAO-XIANG, *et al.* Preparation of thermal control coatings on Ti alloy by plasma electrolytic oxidation in  $\text{K}_2\text{ZrF}_6$  solution. *Surface & Coatings Technology*, 2015, **269**: 273–278.
- [10] QIU JIA-WEN, SHEN ZI-CAI, XIAO LIN. Study on synergistic effect of space environment on spacecraft. *Spacecraft Engineering*, 2013, **22**(1): 15–20.
- [11] FENG WEI-QUAN, DING YI-GANG, YAN DE-KUI. The solar absorbance degradation property of thermal control coatings in NUV irradiation environment. *Spacecraft Environment Engineering*, 2003, **20**(4): 13–18.
- [12] WANG YI, GUO XIN, YANG SHENG-SHENG, *et al.* Progress of space environmental effect and mechanism research by vacuum ultraviolet on the nonmetallic material. *Vacuum & Cryogenics*, 2015, **21**(2): 69–72.
- [13] LIU CHEN-YU, XU YONG-JUN, JIANG ZHAO-HUA, *et al.* Research progress of high emissivity coatings. *Energy Conservation Technology*, 2013, **31**(4): 307–309.
- [14] SUN YU, CHENG KUI, WENG WEN-JIAN, *et al.* Preparation of  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$  composite film and characterization of biocompatibility. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2014, **43**(S1): 369–373.
- [15] XU XIAO-HONG, CHEN XIA, WU JIAN-FENG, *et al.* Impact of rare earth elements doping on photocatalytic performance of ZnO. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2016, **35**(10): 3096–3100.
- [16] JAMALI-SHEINI F, PATIL K R, JOAG D S, *et al.* Synthesis of Cu-ZnO and C-ZnO nanoneedle arrays on zinc foil by low temperature oxidation route: effect of buffer layers on growth, optical and field emission properties. *Applied Surface Science*, 2011, **257**: 8366–8372.
- [17] SIDDHESWARAN R, SAVKOVA J, MEDLIN R, *et al.* Highly c-axis oriented ZnO: Ni thin film nanostructure by RF magnetron sputtering: structural, morphological and magnetic studies. *Applied Surface Science*, 2014, **316**: 524–531.
- [18] DAS P S, CHANDA D K, DEY A, *et al.* Catalyst free growth of MgO nanoribbons. *Ceramics International*, 2014, **40**: 6365–6372.
- [19] PACKHAM D E. Surface energy, surface topography and adhesion. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 2003, **23**: 437–448.
- [20] ZHOU JI-WEI, WANG XIAO-QUN, HAN JIE-CAI. Relationship between emissivity and thickness of infrared composite ceramic coatings with high emissivity. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2007, **24**(2): 86–91.
- [21] KALYANARAMAN S, SHAJINSHINU P M, VIJAYALAKSHMI S. Refractive index, band gap energy, dielectric constant and polarizability calculations of ferroelectric ethylenediaminium tetrachlorozincate crystal. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2015, **86**: 108–113.
- [22] MIKHAILOV M M, VLASOV V A, YURYEV S A, *et al.* Optical properties and radiation stability of  $\text{TiO}_2$  powders modified by  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ , and  $\text{MgO}$  nanoparticles. *Dyes and Pigments*, 2015, **123**: 72–77.
- [23] LIU BING-CE, LIU CI-HUI, SUN LI-JIE, *et al.* Influence of ZnO microstructure variation on its photoelectricity characteristics. *Chinese Journal of Luminescence*, 2010, **31**(2): 194–198.
- [24] ZHANG YU-ZHI, CAO YUN-ZHEN, WU LING-NAN, *et al.* Ultraviolet irradiation tests of some thermal control coatings in vacuum. *Spacecraft Environment Engineering*, 2011, **28**(2): 126–131.