

专题——空间功能涂层技术

# 锌改性微弧氧化热控涂层的研究进展

李涛, 姜利祥

(北京卫星环境工程研究所 可靠性与环境工程技术重点实验室, 北京 100094)

**摘 要:** 航天器在轨工作时, 由于处于独特的空间环境, 将面对各种极端条件。因此为保障其安全稳定地运行和工作, 在航天器结构材料表面构筑具有低吸收性能与高发射性能的热控涂层成为研究热点。微弧氧化(MAO)技术是一种新兴的热控涂层制备方法, 具有操作简易、组成可调控性、涂层致密以及广泛适用性等优点, 适用于制备长服役期高性能热控涂层。综述锌改性微弧氧化热控涂层的研究进展, 阐述了材料热控性能的评价指标及热控材料的分类, 重点概述了改性剂锌源种类(如  $\text{Zn}^{2+}$  或  $\text{ZnO}$  纳米粒子)对微弧氧化过程、反应机理、涂层结构和组成以及热控性能等的影响。最后, 针对原位构筑 MAO 热控涂层现在主要存在的问题进行了分析, 并对未来发展趋势进行了展望。

**关键词:** 热控涂层; 微弧氧化; 低太阳吸收; 高红外发射; 性能优化;  $\text{ZnO}$

**中图分类号:** TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)12-0001-07

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.12.001

## Research Progress of Zinc Modified Micro-arc Oxidation Thermal Control Coatings

LI Tao, JIANG Li-xiang

(Science and Technology on Reliability and Environmental Engineering Laboratory, Beijing  
Institute of Spacecraft Environment Engineering, Beijing 100094, China)

**ABSTRACT:** The spacecraft running in orbit will face various extreme conditions due to the unique space environment. In order to ensure the safe and efficient work of spacecraft, the thermal control coatings with low absorption performance and high emission performance on the surfaces of spacecraft structure materials has become a research hotspot. Micro arc oxidation (MAO) technology is a new method for the preparation of thermal control coatings. It has the advantages of simple operation, controllable composition, compact structure, and wide applicability. It is suitable for the preparation of high performance thermal control coatings with long service life. In this paper, the research progress of zinc modified micro arc oxidation thermal control coatings is reviewed. The evaluation indexes of thermal control properties of materials and the classification of thermal control materials are described. The effects of the types of zinc source (such as  $\text{Zn}^{2+}$  or  $\text{ZnO}$  nanoparticles) on the process, reaction mechanism, coating structure and composition, and thermal control performance of the coating are emphatically summarized. Finally, the existing problems of MAO thermal control coating are analyzed, and the future development trend is

收稿日期: 2020-11-08; 修订日期: 2020-12-16

Received: 2020-11-08; Revised: 2020-12-16

作者简介: 李涛(1981—), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为功能涂层及其空间环境服役行为。

**Biography:** LI Tao (1981—), Male, Doctor, Researcher, Research focus: functional coating and its service behavior in space environment.

通讯作者: 姜利祥(1971—), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为功能涂层及其空间环境服役行为。邮箱: jlx8972@163.com

**Corresponding author:** JIANG Li-xiang (1971—), Male, Doctor, Researcher, Research focus: functional coating and its service behavior in space environment. E-mail: jlx8972@163.com

引文格式: 李涛, 姜利祥. 锌改性微弧氧化热控涂层的研究进展[J]. 表面技术, 2020, 49(12): 1-7.

LI Tao, JIANG Li-xiang. Research progress of zinc modified micro-arc oxidation thermal control coatings[J]. Surface technology, 2020, 49(12): 1-7.

prospected.

**KEY WORDS:** thermal control coatings; micro-arc oxidation; low solar absorption; high infrared emission; performance optimization; ZnO

航天器在轨运行的安全性和稳定性是保证航天任务顺利完成的必要条件,而极端且复杂多变的空间环境(如各类物体的碰撞、原子氧腐蚀、辐射、紫外线、带电粒子和极端温度等)使航天器及其搭载的精密仪器设备经受了极大的考验<sup>[1-5]</sup>。其中,冷热交替的空间环境使得航天器承受着高达 $\pm 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的巨大温差,造成仪器设备内部热环境的巨大变化,从而严重影响其正常工作。目前,航天器结构材料多为轻质合金材料,它们的热控性能较差,因此在其表面设计并制备具有低吸收/高发射性能的热控涂层,可显著改善其热控性能<sup>[6-8]</sup>。

微弧氧化(Micro-arc Oxidation, MAO)技术,也称为阳极火花沉积(Anodic Spark Deposition, ASD)或液相等离子体电解氧化(Plasma Electrolytic Oxidation, PEO)技术,因其操作简易,并适用于各种形状工件,成为一种新兴的涂层制备技术。微弧氧化涂层具有密度高、与基体结合牢固、组分可调控以及比表面积高等优点,受到了国内外研究人员的极大关注。图1为近十年微弧氧化热控涂层领域文章的发表情况<sup>[9-10]</sup>。采用MAO技术制备热控涂层已成为研究热点。研究发现,ZnO、ZrO<sub>2</sub>和TiO<sub>2</sub>均具有低吸收率( $\alpha_s$ )和高发射率( $\varepsilon$ ),是理想的热控涂层材料,经长时间辐照后,其中的ZnO表现出更好的稳定性、良好的耐腐蚀性以及其更低的制备成本,因而备受青睐<sup>[10]</sup>。本文介绍了Zn改性微弧氧化热控涂层领域的研究和发展现状,概述了不同Zn源(Zn<sup>2+</sup>和ZnO纳米粒子)对涂层制备以及热控性能的影响,并对微弧氧化热控涂层的发展趋势进行了展望。

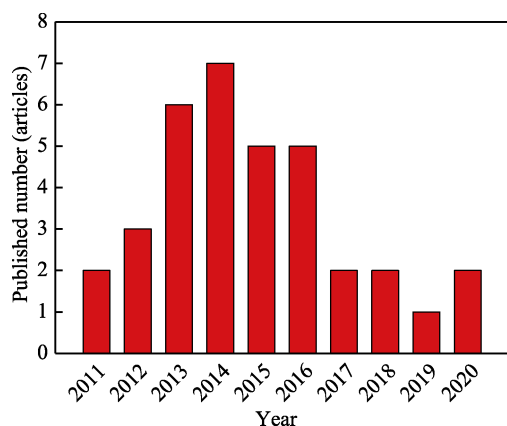


图1 近十年来微弧氧化热控领域发表的SCI文章数(数据来源于Web of Science数据库)

Fig.1 Statistical analysis of SCI articles published in the field of micro-arc oxidation thermal control (data comes from Web of Science database)

## 1 热控涂层概述

航天器在轨运行时受到太阳的直接照射,其热量排散能力是决定其能否稳定运行的关键因素之一。基于能量守恒和转化定律,航天器表面的热平衡符合公式(1)和(2)<sup>[4]</sup>:

$$\alpha_s S_0 A_p = \sigma \varepsilon A T^4 a \quad (1)$$

$$T = \sqrt[4]{\frac{S_0}{\sigma} \cdot \frac{A_p}{A} \cdot \frac{\alpha_s}{\varepsilon}} \quad (2)$$

式中: $T$ 为航天器表面平衡温度(K); $S_0$ 为太阳常数( $1367\text{ W/m}^2$ ); $\sigma$ 为Stefan-Boltzmann常数( $5.67 \times 10^{-8}\text{ W/(m}^2 \cdot \text{K}^4)$ ); $A_p$ 为航天器垂直于太阳光平面的投影面积( $\text{m}^2$ ); $A$ 为航天器表面积( $\text{m}^2$ ); $\alpha_s$ 为航天器太阳吸收率; $\varepsilon$ 为航天器表面发射率。

当航天器表面积一定时, $S_0/\sigma$ 与 $A_p/A$ 均为常数,此时,其表面温度 $T$ 仅由表面的 $\alpha_s$ 和 $\varepsilon$ 决定,即具有低吸收和高发射的材料能够对航天器进行有效的热控制。

太阳吸收率 $\alpha_s$ 是材料吸收与入射的太阳辐射能通量的比值<sup>[11]</sup>,如公式(3)所示:

$$\alpha_s = \frac{\int_{200}^{2500} I_{\text{solar}}(\lambda) R(\lambda) d\lambda}{\int_{200}^{2500} I_{\text{solar}}(\lambda) d\lambda} \quad (3)$$

式中, $I_{\text{solar}}(\lambda)$ 为太阳光在波长 $\lambda$ 处的光谱密集度( $\text{W/m}^2 \cdot \text{nm}$ ),太阳光波长范围为200~2500 nm; $R(\lambda)$ 为表面在波长 $\lambda$ 处的反射率。

发射率 $\varepsilon$ 是指在特定温度下热辐射体所辐射的热量与理想黑体所辐射的热量之比,如式(4)所示<sup>[11]</sup>:

$$\varepsilon = \frac{\int_{2.5}^{15} I_{\text{BB}}(\lambda) \varepsilon(\lambda) d\lambda}{\int_{2.5}^{15} I_{\text{BB}}(\lambda) d\lambda} \quad (4)$$

式中, $I_{\text{BB}}(\lambda)$ 为理想黑体在波长 $\lambda$ 处的光谱亮度(一般在25 $^{\circ}\text{C}$ 条件下); $\varepsilon(\lambda)$ 为表面在波长 $\lambda$ 处的发射率,波长范围为2.5~15  $\mu\text{m}$ 。

通常,理想的热控涂层应具有在200~2500 nm波段太阳吸收能力弱,且在2.5~15  $\mu\text{m}$ 波段红外发射能力强的特性,从而提高航天器表面的热排散能力。目前,航天器表面常用的被动热控涂层主要有三种,分别是白漆、二次表面镜型涂层和陶瓷类涂层<sup>[10]</sup>。

白漆类热控涂层具有制备工艺简单、效率高和在不规则表面可获得连续涂层的优点。白漆通常采用白色的宽禁带氧化物(如ZnO、TiO<sub>2</sub>和ZrO<sub>2</sub>)为颜料;涂敷方法主要有喷涂、刷涂、浸涂及刮涂等<sup>[10]</sup>;干燥

方式包括自然干燥和加热干燥, 其中, 后者由于温度较高会对仪器内部精密器件产生一定影响。白漆采用的粘结剂分为有机粘结剂和无机粘结剂, 有机粘结剂主要有有机硅树脂和丙烯酸树脂等, 无机粘结剂多采用硅酸钾、硅溶胶、钛酸盐等<sup>[12-13]</sup>。在超真空空间环境中, 有机粘结剂容易发生降解和真空析气, 产生有机可凝物, 一方面会导致涂层变硬、易碎裂; 另一方面, 在静电吸附作用下, 有机分子污染物能够附着在光滑的器件表面, 导致仪器无法正常工作<sup>[12-13]</sup>。无机粘结剂具有化学稳定性好、耐高温和强抗辐照老化等优点, 在航空航天领域的应用越来越广泛<sup>[14]</sup>。白漆中颜料的表面特性(如粒度、形貌、表面粗糙度以及缺陷等)对其综合性能的影响较大。Johnson 等人<sup>[13]</sup>研究发现, 少量的 ZnO 纳米粒子嵌入到硅酸钾涂层中, 不仅可将太阳总散射系数提高 2~10 倍, 还能降低涂层厚度, 这有助于减轻航天器总质量, 以减小能源损耗, 并提高能源利用效率。Mikhailov 等人<sup>[15]</sup>采用 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粒子改性 ZnO 颜料, 研究结果表明, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粒子沉积在 ZnO 晶粒表面, 并掺杂到了 ZnO 晶体结构中, 有效降低了晶体的色心浓度, 使涂层的太阳吸收率下降了 1%, 电子辐照稳定性提高了约 20%。

银膜和光学太阳反射器属于二次表面镜型涂层, 具有优异的空间环境稳定性和低吸辐比(低吸收率和高发射率), 然而这类涂层的制备工艺复杂且成本较高<sup>[16-18]</sup>。此外, 二次表面镜型涂层的抗磨损性较差, 在恶劣的太空环境中易发生磨损甚至脱落, 导致涂层性能下降<sup>[19]</sup>。

陶瓷类热控涂层一般为阳极氧化热控涂层和微弧氧化(MAO)热控涂层<sup>[20]</sup>, 具有与基底(如铝合金、镁合金和钛合金)结合牢固、抗冷热交变性能优异等优点。MAO 技术是一种在合金基体上沉积厚、密、超硬陶瓷涂层的新兴表面处理技术<sup>[21]</sup>。MAO 过程复杂, 涉及在阳极的固/液/气界面发生电化学氧化反应, 并形成氧化膜, 以及氧化膜的溶解与介电击穿等<sup>[22-25]</sup>。微弧氧化涂层的形成机制为: 金属合金工件在特定的电解液体系中, 通过外加电场使其表面突破阳极氧化的法拉第区限制, 并发生放电击穿, 引发电弧(寿命仅 10<sup>-6</sup>s)、辉光和游离火花等现象, 在微区放电通道产生瞬时高温-高压区域(2000~8000 °C、100 MPa 以上), 促使合金表面形成熔融物, 并通过放电通道喷出, 随即被电解液冷却(速率 10<sup>8</sup> K/s), 从而形成与基体结合牢固的氧化物陶瓷涂层。通过调控电解液组成(如硅酸盐、磷酸盐或铝酸盐的含量, 添加纳米颗粒等)和优化反应电参数(如氧化时间、占空比、电压、电流密度, 电解液浓度、循环、频率等), 可实现对涂层微观结构的调控, 进而得到综合性能优异的涂层<sup>[24]</sup>。

## 2 Zn 改性微弧氧化涂层

随着载人航天、深空探测及应用卫星的发展, 对

热控涂层的需求越来越大, 同时对其热辐射性能、服役寿命以及空间环境耐受性等要求也越来越高<sup>[3]</sup>。常用的热控涂层颜料有 ZnO、ZrO<sub>2</sub> 和 TiO<sub>2</sub>。ZrO<sub>2</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 长时间暴露在高辐射环境中会产生不可逆的晶相转变, 导致其热控性能的下降<sup>[13]</sup>。ZnO 具有较大的禁带宽度(~3.37 eV), 晶胞常数分别为  $a=0.324$  nm、 $c=0.519$  nm、 $\alpha=\beta=90^\circ$ 、 $\gamma=120^\circ$ 、 $c/a=1.633$ , 配位数为 4:4, 晶体结构为最稳定的六方纤锌矿构型和闪锌矿构型<sup>[26-28]</sup>。由于其独特的结构, ZnO 具有低的离子化率  $f_i=0.616$ , 且激子束缚能高达 60 meV<sup>[29-30]</sup>。因此, ZnO 表现出优异的热控性能和长期服役稳定性。近年来, ZnO 已被引入到微弧氧化涂层中, 以进一步提高微弧氧化热控涂层的综合性能。

### 2.1 Zn<sup>2+</sup>对微弧氧化涂层的影响

研究发现, 在 MAO 电解液中引入 Cu<sup>2+</sup>、SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 VO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 四种可溶性金属离子, 可改变 MAO 涂层的颜色。这些颜色各异的涂层的厚度和  $\varepsilon$  (0.79~0.85) 没有明显差异, 但其  $\alpha_s$  显著变化(依次为 0.439、0.680、0.784 和 0.918)<sup>[31-33]</sup>。Li 等人<sup>[34]</sup>采用 MAO 技术, 通过在电解液中引入 Zn<sup>2+</sup> (ZnSO<sub>4</sub>), 在镁合金表面制备了白色 ZnO-MgO 陶瓷热控涂层。随 ZnSO<sub>4</sub> 浓度的增加, 涂层在 2~15  $\mu\text{m}$  区间的发射率  $\varepsilon$  从 0.68 提高至 0.88, 同时太阳吸收率  $\alpha_s$  则降低至 0.35。通过扫描电子显微镜观察发现, 随 ZnSO<sub>4</sub> 浓度的增加, 涂层表面孔隙数量明显减少, 如图 2 所示。在 MAO 过程中, Zn<sup>2+</sup> 离子首先与 OH<sup>-</sup> 反应生成 [Zn(OH)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, 并吸附在阳极表面, 使得阳极的电阻增加。这导致介质击穿时需要更高的能量输入, 并形成了更剧烈的微放电。此外, [Zn(OH)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> 被氧化生成 ZnO, 最终形成 ZnO-微弧氧化涂层。图 3 为不同 ZnSO<sub>4</sub> 浓度下 MAO 涂层的 XRD 谱图。结果表明, MAO 涂层主要由 Mg、MgO 和 ZnO 组成。随 ZnSO<sub>4</sub> 浓度的增加, 涂层发射率(最高为 0.88)和吸收率(最低仅为 0.35)的变化如图 4a、b 所示。吸辐比的降低, 一方面是由于涂层中引入了宽带隙的 ZnO, 降低了涂层的吸收性能; 另一方面得益于涂层表面粗糙度的下降, 这直接导致了涂层发射率的提高。发射率与涂层表面粗糙度的关系如式(5)所示。

$$\varepsilon = 1 - \rho_p = 1 - \rho_p \exp\left(-\frac{4\pi Ra}{\lambda}\right)^2 \quad (5)$$

式中:  $\rho_p$  为抛光表面的反射率;  $\rho_R$  为粗糙表面的反射率;  $Ra$  为粗糙度;  $\lambda$  为波长。

Stojadinovic 等人<sup>[35]</sup>将锌合金置于 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O 和 KOH 的混合电解液中, 得到含 Zn、Si 和 O 的 MAO 涂层, 其中 Zn 以六方纤锌矿结构存在。Zhang 等人<sup>[36]</sup>以 Zn-EDTA 溶液作为锌源, 在钛合金表面原位构筑了 ZnO 改性微弧氧化涂层。Zhu 等人<sup>[37]</sup>采用微弧氧化技术, 以铝合金为基底, 通过在电解液中添加

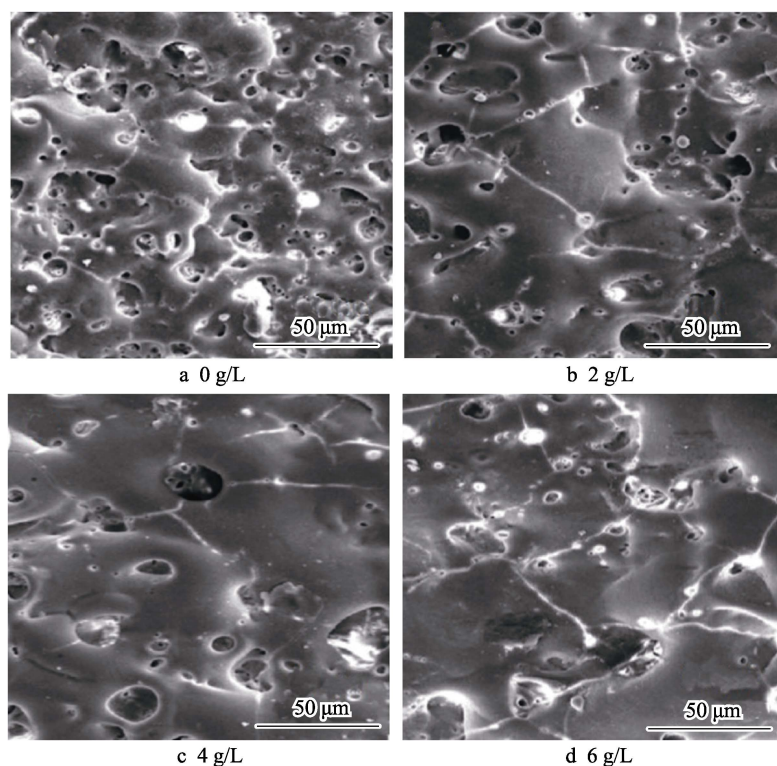


图 2 不同  $\text{ZnSO}_4$  质量浓度下制备的 MAO 涂层的 SEM 照片<sup>[34]</sup>  
Fig.2 SEM images of MAO coatings prepared with different concentrations of  $\text{ZnSO}_4$ <sup>[34]</sup>

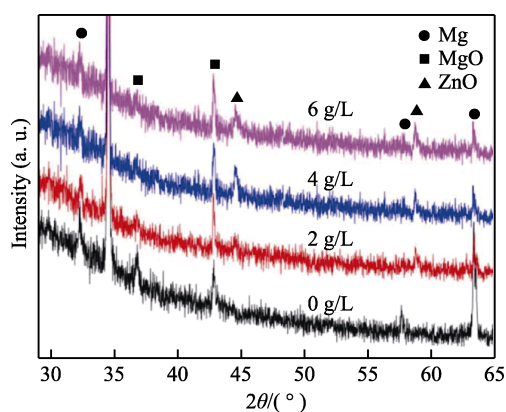
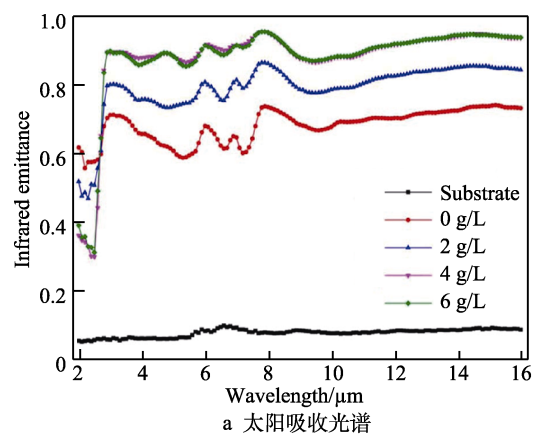


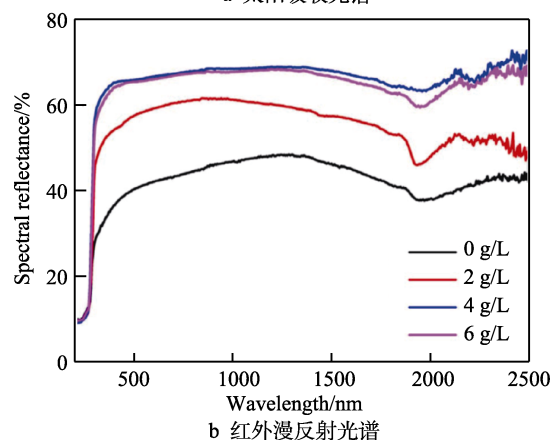
图 3 不同  $\text{ZnSO}_4$  质量浓度下所得 MAO 涂层的 XRD 谱图<sup>[34]</sup>  
Fig.3 XRD patterns of MAO coatings prepared with different concentrations of  $\text{ZnSO}_4$ <sup>[34]</sup>

$\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ , 制备得到  $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$  微弧氧化热控涂层。随  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  浓度的增加, 表面气孔数量明显减少, 这将导致表面粗糙度的下降。通过 X 射线衍射谱图表明, 在电解液中添加  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ , 得到了  $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$  复合涂层, 其中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  晶相。随  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  浓度的增加, 涂层发射率从 0.815 提高至 0.881, 而吸收率则降低至 0.371。

科研人员通过探究 Zn 在碱性溶液 (如 KOH) 中的电化学行为, 揭示了微弧现象的发生以及氧化物陶瓷层的形成机制: 随电解液 pH 值的增加, Zn 在溶液中会发生电化学溶解, 并生成不同的产物 (如  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Zn}(\text{OH})^-$ 、 $\text{Zn}(\text{OH})_2^-$ 、 $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$  和  $\text{Zn}(\text{OH})_4^-$ ), 在后续过程中生成 ZnO, 并均匀分散在基底合金表面涂层中<sup>[27]</sup>。



a 太阳吸收光谱



b 红外漫反射光谱

图 4 不同  $\text{ZnSO}_4$  质量浓度下制备的 MAO 涂层的太阳吸收光谱和红外漫反射光谱<sup>[34]</sup>  
Fig.4 Spectral emittance (a) and diffuse reflectance spectra (b) of MAO coatings prepared with different concentrations of  $\text{ZnSO}_4$ <sup>[34]</sup>



此外, 研究结果表明, Zn 改性后的陶瓷涂层的耐腐蚀性得到显著提高, 腐蚀电流比铝合金基底小 4 个数量级; 此外, 在 3.5 %NaCl 溶液中进行浸泡试验, 发现高盐度环境中的 Zn 改性后的涂层具有优异的耐腐蚀性, 可防止涂层及铝合金基体材料在腐蚀液中发生破坏与溶解<sup>[39-40]</sup>。这是因为 Zn 和 Al 的化学活性和原子半径相似, 在微弧氧化过程中, ZnO 可均匀分散到熔融态的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中, 提高涂层的致密度。

## 2.2 ZnO 纳米粒子对微弧氧化涂层的影响

不同锌源会对涂层的相组成、化学组成和微观形貌等产生显著影响。除了将 Zn<sup>2+</sup> 作为锌源, 还常常采用 ZnO 纳米粒子为锌源制备微弧氧化涂层<sup>[41-42]</sup>。研究发现, 以 ZnO 纳米粒子为锌源, 其首先在电解液中形成悬浊液, 继而均匀分散在微弧氧化涂层中, 形成复合涂层, 从而提高基底材料的热排放能力<sup>[43-44]</sup>。Kim 等人<sup>[45]</sup>发现, 将 ZnO 纳米粒子分散到微弧氧化涂层中, 可提高涂层的红外发射率, 这是由于这些纳米材料在中、高红外区域具有较高的发射能力。7075 铝合金在红外波段的发射能力弱, 红外发射率仅为 0.35, 通过在其表面构筑 ZnO 纳米颗粒改性的微弧氧化热控涂层后, 其发射率得到了显著提高, 最大值可达 0.89。

纳米粒子的填补方式主要有非反应性加入和反应性加入, 即当加入的纳米粒子没有形成新相或未参与反应, 则视为非反应性加入, 这意味着颗粒的大小和形状均不会产生明显改变; 反应性加入则是纳米粒子参与涂层的生长反应中, 在微弧氧化过程中的高能放电作用下, 纳米粒子熔化并与基底材料或/和电解质发生化学反应, 该过程受到诸多因素的影响, 如基底材料的种类、Zeta 电位 ( $\zeta$ )、放电过程提供的能量大小、纳米粒子的熔点及浓度以及电解质组成等。Khiabani 等人<sup>[46]</sup>基于微弧氧化过程中 ZnO 纳米粒子的形貌变化, 提出了 ZnO 改性涂层的形成机理。在 MAO 过程中, 基底合金材料的表面先形成了熔融态的金属氧化物, 进而通过碱性电解液的冷却作用形成一层陶瓷涂层; 当在电解液中添加 ZnO 纳米颗粒时, 它们在外加电场的作用下, 向基底迁移, 并与表面熔融的氧化物混合, 进而形成致密的涂层。MAO 涂层的生长是一个多循环的过程: 成层→击穿→熔化→烧结→再次成层。ZnO 纳米粒子可能在任何阶段从熔融氧化物中分离出来, 通过增加 ZnO 纳米粒子的用量, 可增加陶瓷涂层中 ZnO 的含量, 但同时也会降低涂层的生长速度<sup>[47-49]</sup>。Huang 等人<sup>[50]</sup>研究了在磷酸盐-硅酸盐电解液中添加 ZnO 纳米粒子对 LY12 铝合金表面的微弧氧化涂层的影响, 结果表明, ZnO 纳米粒子与表面熔融的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 形成了密度更大的陶瓷涂层, 该涂层的吸收率没有明显变化, 但发射率明显变大; 同时, 电化学腐蚀测试表明该涂层具有优异的耐蚀性。

## 3 结论和展望

目前, 在铝、镁、钛等合金材料表面制备 MAO 热控涂层的研究工作已取得较大进展, 通过调控电解液的组成、浓度以及电源参数等, 可获得综合性能较好的 MAO 热控涂层, 并已逐渐实现规模化和产业化。此外, 由于反应过程的独特性, 其表面的多孔结构会降低热控性能, 因此提高原位构筑 Zn 改性微弧氧化热控涂层的太阳吸收率和降低红外发射率成为研究热点。针对目前 MAO 技术的发展现状, 提出以下几点攻关难点以及发展趋势:

1) 目前, 已提出几种微弧氧化机理模型, 但这些模型仍有待进一步完善。为加强微弧氧化技术的基础理论研究, 建立具有广泛适用的 MAO 机理的意义重大, 这将指导 Zn 改性 MAO 涂层技术的发展。

2) 近期研究发现, 稀土元素 (如钇) 可改善金属氧化物的空间稳定性, 减少 ZnO 在长时间紫外照射下发生部分晶相转变。因此, 稀土元素改性热控涂层极具研究价值。

3) 通过多种工艺复合使用, 在保留 MAO 涂层原有优势的同时, 弥补其不足, 可作为 MAO 技术未来的发展方向之一。

### 参考文献:

- [1] SHRESTHA S, BORRERO D P C, MALAYOGLU U. Inorganic white thermal-control coatings for extreme space environments[J]. Journal of spacecraft and rockets, 2016, 53(6): 1061-1067.
- [2] KAYHAN N, SHOJA R R, CHOOPANI S. Evaluation of two new white silicone thermal control paints under atomic oxygen[J]. Progress in organic coatings, 2012, 74(3): 603-607.
- [3] HAN Yu-ge, MA Wei, XUAN Yi-min. Theoretical investigation on degradation behaviors of spectral properties of thermal control coatings induced by charged particles[J]. Applied surface science, 2013, 282(1): 363-369.
- [4] LIU Tian-yu, SUN Quan, MENG Jie-ru, et al. Degradation modeling of satellite thermal control coatings in a low earth orbit environment[J]. Solar synergy, 2016, 139(1): 467-474.
- [5] SHARMA A K, SRIDHARA N. Degradation of thermal control materials under a simulated radiative space environment[J]. Advances in space research, 2012, 50(10): 1411-1424.
- [6] JOHNSON J A, HEIDENREICH J J, MANTZ R A, et al. A multiple-scattering model analysis of zinc oxide pigment for spacecraft thermal control coatings[J]. Progress in organic coatings, 2003, 47(3-4): 432-442.
- [7] 周博. 改性 ZnO 基有机热控白漆的合成与表征[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2012.  
ZHOU Bo. The synthesis and characterized of modified

- ZnO-based organic thermal control coating[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2012.
- [8] 马宏, 孟军峰, 谭海龙. 高空间稳定低污染防静电有机热控涂层[J]. 特种功能型涂料, 2005, 8(1): 11-15.  
MA Hong, MENG Jun-feng, TAN Hai-long. Organic thermal control coatings with excellent stability, low pollution and anti-static performance[J]. Special functional coating, 2005, 8(1): 11-15.
- [9] DEHNAVI V, LUAN B L, SHOESMITH D W, et al. Effect of duty cycle and applied current frequency on plasma electrolytic oxidation (MAO) coating growth behavior[J]. Surface and coatings technology, 2013, 226(5): 100-107.
- [10] GEENCER Y, GULEC A E. The effect of Zn on the microarc oxidation coating behavior of synthetic Al-Zn binary alloys[J]. Journal of alloys and compounds, 2012, 525(5): 159-165.
- [11] 李响, 姚忠平, 李雪健, 等. 微弧氧化技术再热控涂层中的应用[J]. 表面技术, 2019, 48(7): 24-36.  
LI Xiang, YAO Zhong-ping, LI Xue-jian, et al. Application of micro-arc oxidation technology in thermal control coating[J]. Surface technology, 2019, 48(7): 24-36.
- [12] 王旭东, 何世禹, 杨德庄, 等. 美国用于空间站辐射器中的热控涂层[J]. 宇航材料工艺, 2002, 3(1): 12-18.  
WANG Xu-dong, HE Shi-yu, YANG De-zhuang, et al. Thermal control coatings for space station radiators[J]. Aerospace materials technology, 2002, 3(1): 12-18.
- [13] JOHNSON J A, HEIDENREICH J J, MANTZ R A, et al. A multiple-scattering model analysis of zinc oxide pigment for spacecraft thermal control coatings[J]. Progress in organic coatings, 2003, 47(3-4): 432-442.
- [14] LI Chun-dong, LV Jing-peng, YAO Shu-long, et al. Study of the degradation and recovery of the optical properties of  $H^+$ -implanted ZnO pigments[J]. Nuclear instruments and methods in physics research B: Beam interactions with materials and atoms, 2013, 295(15): 11-15.
- [15] MIKHAILOV M M, NESHCHIMENKO V V, SOKOLOVSKIY A N, et al. Thermal control coatings based on pigments modified with  $Al_2O_3$  nanoparticles[J]. Progress in organic coatings, 2019, 131(13): 340-345.
- [16] BABEL H W, JONES C, DAVID K. Design properties for state-of-the-art thermal control materials for manned space vehicles in LEO[J]. Acta astronautica, 1996, 39(5): 369-379.
- [17] XING Hui, ZHAO Hui-jie, ZHANG Ying, et al. Thermal modeling and analysis of a radiometer for thermal control coatings in situ measurement[J]. Acta astronautica, 2012, 71(6): 99-108.
- [18] FENG Wei-quan, DING Yi-gang, YAN De-kui, et al. Combined low-energy environment simulation test of geosynchronous satellite thermal control coatings[J]. Journal of spacecraft and rockets, 2009, 46(1): 11-14.
- [19] 李航, 卢松涛, 秦伟, 等. 电流密度对 MgO-ZnO 陶瓷薄膜结构和热控性能的影响[J]. 无机材料学报, 2017, 32(12): 1292-1298.
- LI Hang, LU Song-tao, QIN Wei, et al. Current density on microstructure and thermal control performances of MgO-ZnO ceramic coatings[J]. Journal of inorganic materials, 2017, 32(12): 1292-1298.
- [20] WU Xiao-hong, QIN Wei, CUI Bo, et al. Black ceramic thermal control coating prepared by microarc oxidation[J]. International journal of applied ceramic technology, 2007, 4(3): 269-275.
- [21] XUE Wen-bin, DENG Zhi-wei, LAI Yon-chun, et al. Analysis of phase distribution for ceramic coatings formed by microarc oxidation on aluminum alloy[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2010, 81(5): 1365-1368.
- [22] MARTIN J, HARAUX P, MIGOT S, et al. Characterization of metal oxide micro/nanoparticles elaborated by plasma electrolytic oxidation of aluminum and zirconium alloys[J]. Surface & coatings technology, 2020, 397(15): 125987-125991.
- [23] BARATI N, MELETIS E I.  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$  nanocomposites coating on aluminum alloy by plasma electrolytic-electrophoretic hybrid process[J]. Materials today communications, 2019, 19(3): 1-11.
- [24] LIU Che-yu, TSAI Dah-shyang, WANG Jian-mao, et al. Particle size influences on the coating microstructure through green chromia inclusion in plasma electrolytic oxidation[J]. ACS applied material interfaces, 2017, 9(5): 21864-21871.
- [25] 雷欣, 林乃明, 邹娟娟, 等. 铝合金微弧氧化的研究进展[J]. 表面技术, 2019, 48(12): 10-22.  
LEI Xin, LIN Nai-ming, ZOU Jiao-juan, et al. Research progress of micro-arc oxidation on aluminum alloys[J]. Surface technology, 2019, 48(12): 10-22.
- [26] LI H, SCHIRRA L K, SHIM J, et al. Zinc oxide as a model transparent conducting oxide: A theoretical and experimental study of the impact of hydroxylation, vacancies, interstitials, and extrinsic doping on the electronic properties of the polar ZnO (0002) surface[J]. Chemistry of materials, 2012, 24(15): 3044-3055.
- [27] HAN Jun-xiang, CHENG Yu-lin, TU Wen-bin, et al. The black and white coatings on Ti-6Al-4V alloy or pure titanium by plasma electrolytic oxidation in concentrated silicate electrolyte[J]. Applied surface science, 2018, 428(15): 684-697.
- [28] GOUFFON Y, ARURAUULT L, FONTORBES S, et al. Chemical characteristics, mechanical and thermo-optical properties of black anodic films prepared on 7175 aluminium alloy for space applications[J]. Materials chemistry and physics, 2010, 120(15): 636-642.
- [29] XUE Wen-bin, DENG Zhi-wei, CHEN Ru-yi, et al. Growth regularity of ceramic coatings formed by microarc oxidation on Al-Cu-Mg alloy[J]. Thin solid films, 2000, 372(1-2): 114-117.
- [30] 唐艳茹, 潘利华, 常宇. 微弧氧化提高铝合金耐磨性能的研究[J]. 表面技术, 2015, 44(2): 48-54.  
TANG Yan-ru, PAN Li-hua, CHANG Yu, et al. Improving

- the wear resistance of aluminum alloy through the micro-arc oxidation technology[J]. *Surface technology*, 2015, 44(2): 48-54.
- [31] 扶友红, 陈明安. 纯铝及 6061 铝合金微弧氧化陶瓷层的微观结构和粗糙度[J]. *电镀与涂饰*, 2017, 36(9): 472-477.
- FU You-hong, CHEN Ming-an. Microstructure and roughness of ceramic coatings formed by micro-arc oxidation on pure aluminum and 6061 aluminum alloy[J]. *Electroplating & finishing*, 2017, 36(9): 472-477.
- [32] LIU Huan, OUYANG J, LIU Zheng, et al. Microstructure, thermal shock resistance and thermal emissivity of plasma sprayed LaMg<sub>11</sub>O<sub>19</sub> (M=Mg,Fe) coatings for metallic thermal protection systems[J]. *Applied surface science*, 2013, 271(6): 52-59.
- [33] WANG Ling-qian, ZHOU Jian-song, LIANG Jun, et al. Thermal control coatings on magnesium alloys prepared by plasma electrolytic oxidation[J]. *Applied surface science*, 2013, 280(4): 151-155.
- [34] LI Hang, LU Song-tao, QIN Wei, et al. In-situ grown MgO-ZnO ceramic coating with high thermal emittance on Mg alloy by plasma electrolytic oxidation[J]. *Acta astronautica*, 2017, 136(7): 230-235.
- [35] STOJADINOVIC S, TADIC N, VASILIC R. Formation and characterization of ZnO films on zinc substrate by plasma electrolytic oxidation[J]. *Surface & coatings technology*, 2016, 307(5): 650-657.
- [36] ZHANG Xin-xin, LI Chen-jing, YU Yang, et al. Characterization and property of bifunctional Zn-incorporated TiO<sub>2</sub> micro-arc oxidation coatings: The influence of different Zn sources[J]. *Ceramics international*, 2019, 45(16): 19747-19756.
- [37] 朱善旭. 6061 铝合金表面导电型热控膜层的制备及其性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.
- ZHU Shan-xu. Study on preparation and properties of conductive thermal control coatings on 6061 aluminum alloy[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018.
- [38] BORDBAR-KHIABANI A, EBRAHIMI S, YARMAND B. In-vitro corrosion and bioactivity behavior of tailored calcium phosphate-containing zinc oxide coating prepared by plasma electrolytic oxidation[J]. *Corrosion science*, 2020, 173(8): 108781-108788.
- [39] BOSTA M M S, MA K J. Influence of electrolyte temperature on properties and infrared emissivity of MAO ceramic coating on 6061 aluminum alloy[J]. *Infrared physics & technology*, 2014, 67(7): 63-72.
- [40] 慕伟意, 李争显, 杜继红, 等. 铝合金微弧氧化陶瓷涂层研究进展[J]. *表面技术*, 2013, 42(4): 94-99.
- MU Wei-yi, LI Zheng-xian, DU Ji-hong, et al. Research progress of ceramic coatings formed on aluminum alloys by micro-arc oxidation[J]. *Surface technology*, 2013, 42(4): 94-99.
- [41] ROCCA E, VEYS-RENAUX D, GUESSOUM K. Electrochemical behavior of zinc in KOH media at high voltage: Micro-arc oxidation of zinc[J]. *Journal of electroanalytical chemistry*, 2015, 754(1): 125-132.
- [42] KAZEM A F, MOLAEI B M. Plasma electrolytic oxidation (MAO) treatment of zinc and its alloys: A review[J]. *Surfaces and interfaces*, 2020, 18(3): 100441-100449.
- [43] LI Guang-yin, MAO Yi-fan, LI Zhi-jian, et al. Tribological and corrosion properties of coatings produced by plasma electrolytic oxidation on the ZA27 alloy[J]. *Journal of materials engineering and performance*, 2018, 27(17): 2298-2305.
- [44] HUANG Qian, WU Zhong-zhen, WU Hao, et al. Corrosion behavior of ZnO-reinforced coating on aluminum alloy prepared by plasma electrolytic oxidation[J]. *Surface and coatings technology*, 2019, 374(25): 1015-1023.
- [45] KIM Yeon-sung, YANG Hae-woong, SHIN Ki-ryong, et al. Heat dissipation properties of oxide layers formed on 7075 Al alloy via plasma electrolytic oxidation[J]. *Surface and coatings technology*, 2015, 269(15): 114-118.
- [46] KHIABANI B A, YARMAND B, MOZAFARI M. Enhanced corrosion resistance and in-vitro biodegradation of plasma electrolytic oxidation coatings prepared on AZ91 Mg alloy using ZnO nanoparticles-incorporated electrolyte[J]. *Surface and coatings technology*, 2019, 360(10): 153-171.
- [47] BORDBAR-KHIABANI A, YARMAND B, MOZAFARI M. Enhanced corrosion resistance and in-vitro biodegradation of plasma electrolytic oxidation coatings prepared on AZ91 Mg alloy using ZnO nanoparticles-incorporated electrolyte[J]. *Surface and coatings technology*, 2019, 360(1): 153-171.
- [48] MIKHAILOV M M, NESHCHIMENKO V V, SOKOLOVSKIY A N, et al. Thermal control coatings based on pigments modified with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles[J]. *Progress in organic coatings*, 2019, 131(3): 340-345.
- [49] ROCCA Emmanuel, VEYS-RENAUX Delphine, GUESSOUM Khadoudj. Electrochemical behavior of zinc in KOH media at high voltage: Micro-arc oxidation of zinc[J]. *Journal of electroanalytical chemistry*, 2015, 754(6): 125-132.
- [50] HUANG Qian, WU Zhong-zhen, WU Hao, et al. Corrosion behavior of ZnO reinforced coating on aluminum alloy prepared by plasma electrolytic oxidation[J]. *Surface and coatings technology*, 2019, 374(25): 1015-1023.