

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2019.08.006

TiO₂/Al₂O₃复合陶瓷热控涂层制备与性能

丁良兵¹, 刘东光^{2*}

(1. 中国电子科技集团公司第三十八研究所, 安徽 合肥 230088; 2. 合肥工业大学, 安徽 合肥 230009)

摘要: 热控涂层是星载产品中一种非常有效的被动式热控制方法, 使星载产品温度能维持在正常工作范围。本文通过高功率微弧氧化技术沉积制备具有低太阳吸收比和高半球发射率的Al₂O₃热控涂层, 通过纳米TiO₂粒子掺杂于微弧氧化Al₂O₃介质基体而形成纳米粒子在介质基体中呈岛状散落分布的TiO₂/Al₂O₃复合陶瓷涂层。利用SEM、EDS、XRD等分析手段对涂层的微观结构和相组成进行分析, 并对涂层的太阳吸收比和半球发射率进行了测定。结果表明, 在6063铝合金表面获得了均匀、致密、结合牢固的TiO₂/Al₂O₃镀层。

关键词: 热控; 复合; Al₂O₃; TiO₂; 表面

中图分类号: TQ153

文献标识码: A

Preparation and Properties of TiO₂/Al₂O₃ Composite Thermal Control Coatings

DING Liangbing¹, LIU Dongguang^{2*}

(1. No. 38 Institute of China Electronic Technology Corporation, Hefei 230088, China;

2. Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: Thermal control coating is a very effective passive thermal control method for space products, which can ensure that the temperature of space products to maintain in the normal working range. In this paper, Al₂O₃ thermal control coatings with low solar absorption ratio and high hemispheric emissivity were deposited by high power micro-arc oxidation technology. TiO₂/Al₂O₃ composite ceramic coatings were formed by doping nano-sized titanium oxide particles into the matrix of micro-arc oxidation Al₂O₃. The microstructure and phase composition of the coatings were analyzed by SEM, EDS and XRD. And the solar absorption ratio and hemispheric emissivity of the coatings were measured. The results showed that the uniform, compact and tight-bonded TiO₂/Al₂O₃ coating could be obtained on the surface of 6063 Al alloy substrates.

Keywords: thermal control; composite; Al₂O₃; TiO₂; surface

随着产品向长寿命、高可靠、轻量化、大功率、多功能的方向发展, 对星载产品的热控薄膜提出了多功能、高精度、热控参数可设计等要求^[1-2]。利用

表面涂层来控制星体温度的方法是最基本、有效可靠的方法。因此, 对于各种新型热控涂层的研究也更加受到重视^[3-4]。其中Al₂O₃、TiO₂陶瓷类涂层对于

收稿日期: 2019-01-07

修回日期: 2019-02-25

通信作者: 刘东光, email: liudongguang2007@163.com

长时间运行的空间站来说已是十分重要的候选涂层^[5]。制备氧化物陶瓷涂层的方法有很多种,其中微弧氧化具有工艺简单、膜层成分可调、不受基体形状限制、膜与基底结合力强,且在空间环境下稳定性良好等一系列优点,这些优势使得微弧氧化技术在制备热控层用于热控设计方面具有重要意义^[6-7]。

对于铝基星载产品来说,不同产品对热控性能的要求不一样,与器件发热量和接收到的光照强度等密切相关,过高的太阳吸收比(α_s)和过低的半球发射率(ε_H)会导致产品工作温度过高,反之则过低,均能影响到产品的工作效率和可靠性。微弧氧化的自身特性在调控膜层高 ε_H 和低 α_s 方面很有优势。本文以天线波导表面热控膜层制备为背景展开工艺研究,将纳米 TiO_2 粒子掺杂于微弧氧化 Al_2O_3 基体而形成纳米粒子在介质基体中呈岛状散落分布的 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合陶瓷涂层。通过微弧氧化技术调整相关工艺参数,优化获得具有特定要求的膜层。

1 实验方法

1.1 主要材料

本实验所使用的铝合金为商业牌号6063系产品,产品规格为 $1\text{ mm}\times 70\text{ mm}\times 70\text{ mm}$ 和 $4\text{ cm}\times 4\text{ cm}$ 的样件,所使用原料均为同批生产,在宏观和微观上保证了产品规格、组成、含量的稳定性,为实验的高度可重复性提供了保证。

1.2 工艺过程

本实验所用的主要设备包括微弧氧化电源和反应槽。该套装置由电源、搅拌器及冷却反应槽组成。通过冷却水及时将微弧氧化过程中的热量带走,确保电解液温度不会太高,不停搅拌以减小电解液的浓度梯度,保证参与反应的局部电解液浓度一致。

以六偏磷酸钠磷酸盐为主溶液体系,并对该体系氧化的铝基涂层进行溶胶封孔掺杂,通过调节浓度、反应时间制备 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合陶瓷涂层。

配制电解液,根据实验需要设置好电源参数。实验结束后,将样片从电解液中取出,用水冲洗干净后,自然风干。再在氧化后的样品表面涂覆 TiO_2 胶体,将样品完全置于 TiO_2 胶体中,均匀提拉样品使得样品表面涂覆上一层 TiO_2 胶体,再将样品置于 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱中 30 min ,拿出后继续涂覆胶体,总共涂覆3次。最后将样品在氩气气氛下 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 1 h 使得胶体结晶。

1.3 测试分析方法

分别采用X射线衍射仪(XRD,D/MAX2500V)和扫描电子显微镜(SEM,JEM-2100F)对微弧氧化体系和溶胶填充下制备得到的复合膜层进行组成和结构表征。通过对不同条件下制备得到的膜层进行吸收率和发射率(美国,AE1-半球发射率测量仪)性能测试,分析吸收率和发射率与膜层形貌、组成结构之间的关系。

2 结果与讨论

2.1 微结构特征

图1(a)、(b)是微弧氧化 20 min 、 40 min 后铝样品的表面形貌图。可看出氧化后铝样品表面为多孔结构,随着时间增加,膜层厚度和孔洞直径变大,直到孔洞直径达到微米级不再变化。氧化后对该体系氧化的铝基涂层进行溶胶封孔掺杂处理。图1(c)、(d)是氧化 1 h 后样品形貌与能谱图,可以看出氧化后样品有约 $50\text{ }\mu\text{m}$ 厚高铝含量的渗铝层和约 $8\text{ }\mu\text{m}$ 厚的过渡层,在过渡区域铝含量由高到低逐渐降低。图1(e)为涂层XRD测试结果,表明样品表面生成了 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS-04-0787)。

图2是 TiO_2 填充后样品表面形貌与能谱图。膜层表面致密无明显的缺陷。EDS线扫图可以看出,涂层为 Al_2O_3 和 TiO_2 复合涂层, TiO_2 粒子可以很好填充微弧氧化带来的微孔。

图3是在氧化后样品表面涂覆 TiO_2 胶体后的XPS图,对比数据可知Al、Ti、O的价态分别为 Al^{3+} 、 Ti^{2+} 、 O^{2-} 。图4是涂覆 TiO_2 胶体后样品热处理后形貌与EDS图,EDS分析表明热处理导致涂层元素复合互相扩散。

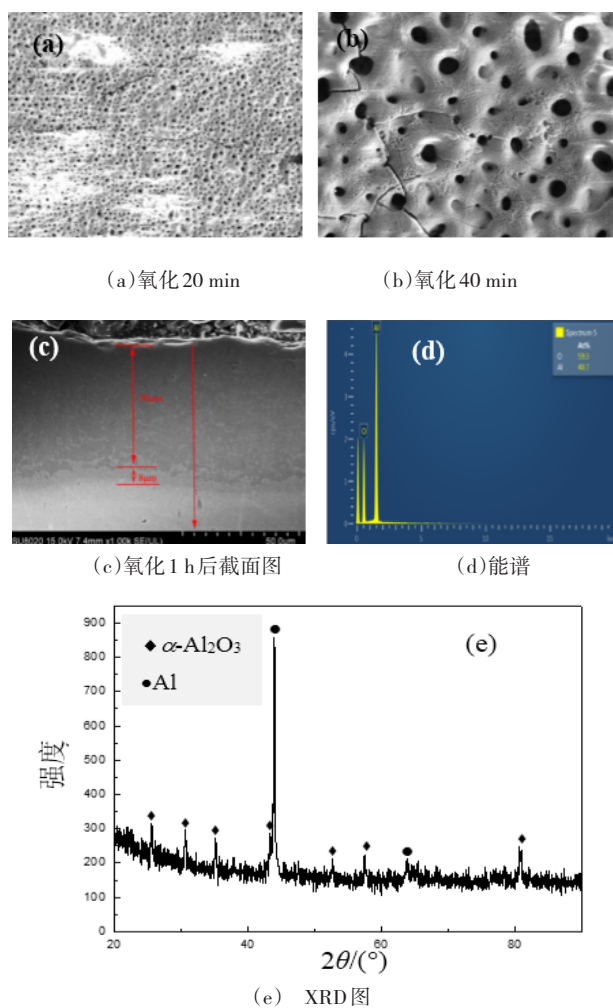
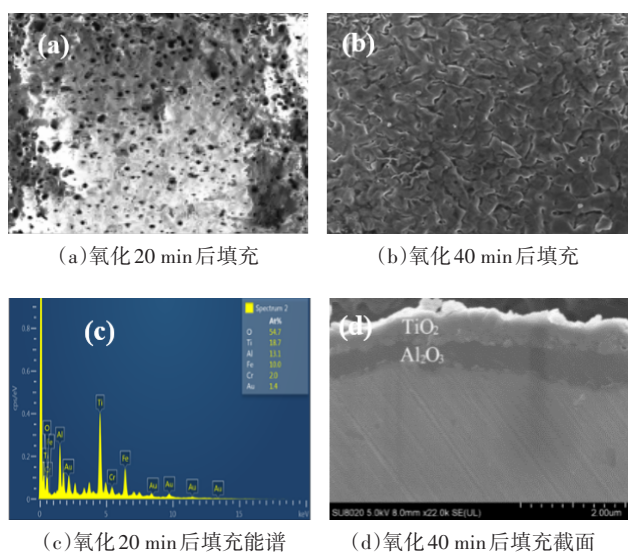
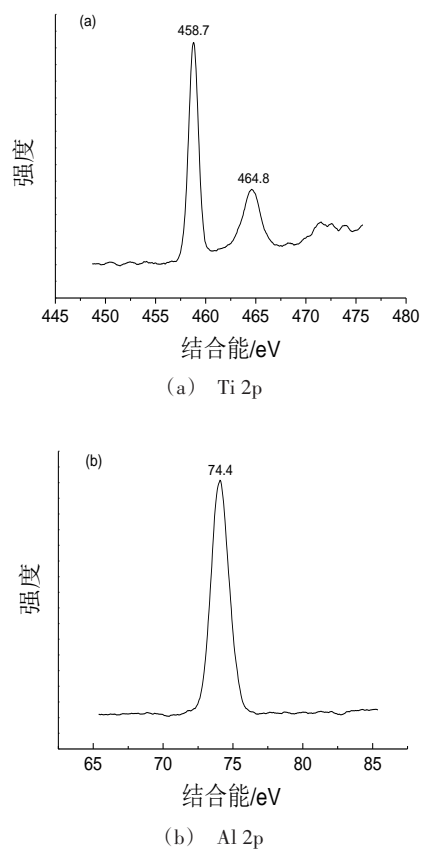
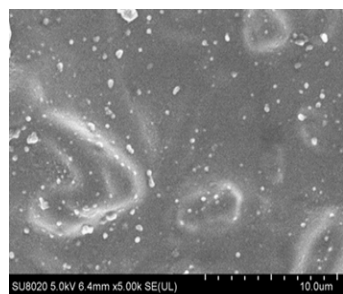


图1 铝样品微弧氧化后表面形貌、能谱与XRD图

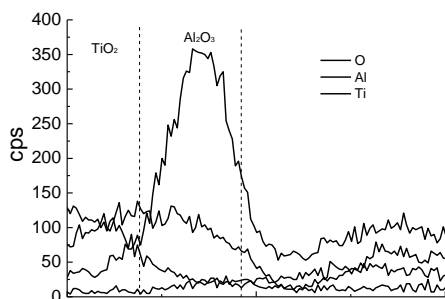
图2 铝样品微弧氧化后 TiO_2 填充表面形貌和能谱图3 氧化后样品表面涂覆 TiO_2 胶体后的 XPS 图

2.2 热控性能

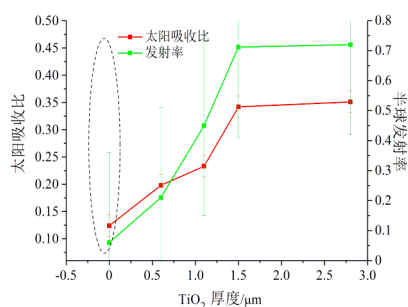
随着温度氧化时间升高, Al_2O_3 涂层的厚度和孔径都明显增强, 半球发射率和太阳吸收比均呈增大趋势。控制微弧氧化时间, 测量不同 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合涂层的热物理性能如图5所示。可见 TiO_2 厚度对 Al_2O_3 涂层的热物理性能有一定的影响。从图5可见, TiO_2 涂层对 Al_2O_3 和 TiO_2 热控性能有显著影响, 特别是 ε_{H} , 6063 铝基体仅有 0.06, 几乎无热辐射能力。随着 TiO_2 纳米粒子的填充, ε_{H} 迅速增大, 由 0.55 增加到 0.71, 当 TiO_2 膜厚达到 $1.5 \mu\text{m}$ 时, 增速趋缓。 α_{s} 也呈现增大趋势, 当 TiO_2 膜厚达到 $1.5 \mu\text{m}$ 后即进入一个相对稳定的区域。其中可以明显看出, 氧化后样品表面涂覆 TiO_2 胶体后的 ε_{H} 和 α_{s} 为最大值, 说明 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合涂层的热控性能最优异。关于微结构与半球发射率和太阳吸收比的研究我们将在后续工作中展开。



(a) 形貌



(b) 截面EDS

图4 涂覆TiO₂胶体后样品形貌和截面EDS线扫图图5 TiO₂/Al₂O₃复合涂层的热控性能

3 结论

采用微弧氧化和溶胶法的两步法制备纳米TiO₂粒子掺杂Al₂O₃的复合涂层,TiO₂在Al₂O₃介质基体中呈岛状散落分布。研究了TiO₂/Al₂O₃复合涂层的微观结构和热控等性能,为解决合金表面的热控问题提供了基础理论及必要的试验依据。结果表明,在6063铝合金表面获得了均匀、致密、结合牢固的具有特定 ε_H 和 α_s 的TiO₂/Al₂O₃复合氧化膜。

参考文献

- [1] 胡江华,卢海燕,吴晓霞.影响铝合金阳极氧化热控膜热物理性能的因素[J].电镀与涂饰,2016,35(12):614-618.
- [2] 吴晓霞,胡江华,卢海燕.铝合金裂缝波导天线热控膜制备技术[J].电子科技,2015,28(8):164-166.
- [3] 李春林,辛世刚.星载缝隙波导天线热控涂层的制备工艺[J].电子机械工程,2016,32(1):40-43.
- [4] 贾芳,冀晓鹏,彭浩然,等.发射率可变的智能热控涂层研究进展[J].热喷涂技术,2017,9(2):9-16.
- [5] 李航.镁合金表面复合金属氧化物热控膜层构筑及空间紫外效应[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2017.
- [6] 张鑫.Al₂O₃热控涂层的高功率脉冲磁控溅射制备技术研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2014.
- [7] 牛翱翔.钛合金表面高发射率涂层原位制备及性能研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2013.