

硫酸铜浓度及反应时间对 LA103Z 镁锂合金 PEO 膜层热控性能的影响

邢爽, 张敏, 杨佳, 李秀华, 高悦, 李亚泽, 李思雨, 王震

(辽宁师范大学 物理与电子技术学院, 辽宁 大连 116029)

摘要: **目的** 在 LA103Z 镁锂合金表面原位生长高吸收率高发射率的黑色陶瓷膜, 研究硫酸铜浓度及反应时间对该膜层热防护性能的影响规律, 同时建立膜层的色度值与其热控性能的联系。**方法** 采用等离子体电解氧化技术 (PEO), 在 Na_2SiO_3 电解液体系中, 通过调节硫酸铜浓度及反应时间优化膜层性能。采用扫描电镜 (SEM)、X 射线光电子能谱仪 (XPS)、X 射线衍射仪 (XRD)、CIE 颜色系统和能谱仪 (EDS) 研究膜层的组成和结构。采用分光光度计和红外发射率仪研究膜层的热控性能。**结果** PEO 膜层主要由 MgO 和 Mg_2SiO_4 相组成。随反应时间及 CuSO_4 浓度的增加, MgO 和 Mg_2SiO_4 相的衍射峰峰强增加, 基体的衍射峰峰强减弱。PEO 膜层主要由 Mg 、 O 、 Si 、 Na 、 Cu 元素组成, 且 Cu 元素含量随 CuSO_4 浓度的增加而增加。XPS 结果表明, 膜层中铜主要以一价和二价离子形式存在, 可推断膜层中铜是以非晶氧化铜和氧化亚铜的形式存在。PEO 膜层具备典型的多孔火山口形貌, 孔洞周围稍微突起, 膜层与基体紧密结合, 无裂缝, 具有良好的膜基结合力。膜层微孔数量和孔隙率随 CuSO_4 浓度的增加而增加, 随反应时间的延长而减少。随反应时间的延长和 CuSO_4 浓度的增加, 膜层厚度和粗糙度增大, 反射率降低 ($0.25\sim 2.5\ \mu\text{m}$), 色度值 (L^*) 由 81 降低至 29, 膜层颜色由银灰色逐渐变为浅红, 最终变为黑色。当 CuSO_4 质量浓度为 $1.25\ \text{g/L}$ 和反应时间为 $20\ \text{min}$ 时, 膜层吸收率和发射率分别高达 $0.815\ 0$ 、 $0.907\ 2$, 此时其热控性能最佳。**结论** 在电解液中添加 CuSO_4 和适当延长反应时间, 可提高 LA103Z 镁锂合金表面 PEO 膜层的热控性能, 为镁锂合金在航空航天领域的进一步应用奠定了基础。

关键词: 硫酸铜; 等离子体电解氧化; 热控涂层; LA103Z 镁锂合金; 色度值; 黑色陶瓷膜

中图分类号: TG174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)01-0285-13

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.01.029

收稿日期: 2021-12-15; 修订日期: 2022-04-14

Received: 2021-12-15; **Revised:** 2022-04-14

基金项目: 国家自然科学基金 (51101080); 兴辽英才计划青年拔尖人才项目 (XYLC1807170); 辽宁省百千万人才工程资助项目; 大连市科技创新基金项目 (2021JJ13FG97)

Fund: The National Natural Science Foundation of China (51101080); Xingliao Talent Program (XYLC1807170); Liaoning BaiQianWan Talents Program; Dalian Science and Technology Innovation Fund Project (2021JJ13FG97)

作者简介: 邢爽 (1996—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为轻合金表面热控涂层。

Biography: XING Shuang (1996-), Female, Postgraduate, Research focus: thermal control coatings on light alloys.

通讯作者: 张敏 (1978—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为太阳能选择吸收涂层、表面耐蚀耐磨强化涂层。

Corresponding author: ZHANG Min (1978-), Male, Doctor, Professor, Research focus: solar selective absorbing coatings, corrosion and wear resistant coating.

引文格式: 邢爽, 张敏, 杨佳, 等. 硫酸铜浓度及反应时间对 LA103Z 镁锂合金 PEO 膜层热控性能的影响[J]. 表面技术, 2023, 52(1): 285-297.

XING Shuang, ZHANG Min, YANG Jia, et al. Effect of CuSO_4 Concentration and Reaction Time on the Thermal Control Performance of PEO Coatings on LA103Z Mg-Li Alloy[J]. Surface Technology, 2023, 52(1): 285-297.

Effect of CuSO_4 Concentration and Reaction Time on the Thermal Control Performance of PEO Coatings on LA103Z Mg-Li Alloy

XING Shuang, ZHANG Min, YANG Jia, LI Xiu-hua, GAO Yue, LI Ya-ze, LI Si-yu, WANG Zhen

(School of Physics and Electronic Technology, Liaoning Normal University, Liaoning Dalian 116029, China)

ABSTRACT: In this work, the black ceramic coatings with high absorption and high emission were grown in situ on the surface of LA103Z magnesium-lithium alloy. The influences of CuSO_4 concentration and reaction time on the thermal protection performance of the coatings were studied, and the relationship between the chromaticity value of the coating and its thermal control performance was established. Using plasma electrolytic oxidation technology (PEO), in Na_2SiO_3 electrolyte system, the coating performance was optimized by adjusting CuSO_4 concentration and reaction time. The composition and microstructure of the coatings were determined by using scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectrometer (XPS), X-ray diffraction (XRD), CIE color system and energy spectrometer (EDS). The thermal control performance of the coatings was investigated by using the Perkin Elmer Lambda ultraviolet-visible near infrared spectrophotometer and TEMP 2000 solar absorption reflectometer. The coatings prepared were mainly composed with MgO and Mg_2SiO_4 phases. The copper-related compounds, lithium crystalline substances and sodium salts in the coatings all exist in amorphous form. With the increasing of reaction time and CuSO_4 concentration, the intensity of diffraction peaks for crystalline phase MgO and Mg_2SiO_4 in the coatings increased, and that of the matrix $\text{Li}_{0.92}\text{Mg}_{4.08}$ decreased. The reason is that the ceramic coatings became thicker. And the position of MgO peak at 42.916° is slightly shifted to the right relative to the standard peak position. The lattice parameter and cell volume corresponding to the (200), (220) and (222) planes of MgO phase increase. The main elements of the PEO coatings are Mg, O, Si, Na, Cu, and the Cu content increases with the increase of CuSO_4 concentration. XPS results show that copper exists in the form of monovalent and bivalent ion, indicating that amorphous Cu_2O and CuO exist in the coatings. The PEO coatings have a typical porous crater-like structure, with a slight prominent terrace around the pores. The coating is tightly adherent to the substrate without cracks, indicating a higher adhesion force. The number and porosity of micro pores increased with the increase of CuSO_4 concentration, but decreased with the prolongation of the reaction time. With the increasing of reaction time and CuSO_4 concentration, the thickness and roughness of the coatings increased and the reflectivity decreased ($0.25\text{--}2.5\ \mu\text{m}$). The chromaticity value (L^*) decreased from 81 to 29, and accordingly the coating color gradually transformed from silver gray to light red, finally into black. It is found that the increasing of the thickness and roughness of the PEO coating has a positive effect on the thermal control performance. When the CuSO_4 concentration is 1.25 g/L and the reaction time is 20 min, the absorptivity and emissivity of the coating are as high as 0.815 0 and 0.907 2. At this time, the thermal control performance of the coating is the best. Adding CuSO_4 into the electrolyte and extending the reaction time appropriately can improve the thermal control performance of the PEO coatings on the surface of LA103Z magnesium lithium alloy, which lays an experimental foundation for the further application of the magnesium-lithium alloy in the aerospace field.

KEY WORDS: CuSO_4 ; plasma electrolytic oxidation; thermal control coating; LA103Z Mg-Li alloy; chroma value; black ceramic coatings

镁锂合金具有质轻及机械加工性能强等优点^[1-2], 已被广泛应用于航天^[3]、汽车、通讯电子器件高度集成化等工业领域^[4]。镁锂合金被称为“超轻合金”, 其密度是常规镁合金的 $1/4\sim 1/3$ ^[5]。因此将其应用于航空航天, 可直接削减飞行器的燃料燃烧及降低运输成本。而这些航天器在轨运行时, 要不断地经受一侧太阳直射和另一侧阴影下的深冷空间, 这会在短时间内产生较大的热梯度, 降低电子器件的效率和部件寿命。热控涂层 (Thermal Control Coating) 可以解决航

天器和部件的不同热控制要求, 吸收率和发射率的可控调节是热控制涂层设计的关键因素^[6-7]。因较大的温度差, 美国“陆地卫星-4”内部的聚氨酯膜层导线断裂, 造成巨大经济损失。因此应用优良的热控涂层将具有重要意义。

利用等离子体电解氧化技术 (PEO) 制备的膜层具有硬度高、耐蚀耐磨性好^[8]、与基体黏附强度强及化学性质稳定等特点。目前, 已成功利用 PEO 技术在 Al ^[9-10]、 Mg ^[11]、 Ti ^[12-14]合金表面制备出优良的热

控涂层。

以往的研究^[13-22]证实了通过添加有色离子可提高 PEO 膜层的热控性能。研究表明, 制备高吸收率、高发射率 PEO 膜层的电解液体系一般为 PO_4^{3-} 和 SiO_3^{2-} , 加入着色离子一般为 WO_4^{2-} 、 VO_3^- 、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 等。Wu 等^[15]研究了在 0.1 mol/L NaAlO_2 电解液体系中添加 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 等着色盐, 以 2024 铝合金为基体, 制备出高吸收率、高发射率的黑色陶瓷膜。多种着色盐的添加使膜层颜色呈现黑色进而吸收大量的可见光, 故膜层吸收率提高。PEO 膜层的相组成为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 因氧化铝本身具有较高的发射率, 故厚度最大时膜层的吸收率大于 0.90, 发射率大于 0.77。Wang 等^[17]通过添加 $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ 、 Na_2WO_4 、 Na_3VO_4 3 种着色剂, 制备出了白、红棕、灰、黑 4 颜色的 PEO 热控涂层。膜层主要由 Mg_2SiO_4 、 MgO 及 MgAl_2O_4 相组成, 其中 Cu^{2+} 、 VO_3^- 、 WO_4^{2-} 的有关化合物均以非晶态形式存在。

目前, 利用 PEO 技术在电解液中加入着色盐主要应用在 Ti、Al 及 Mg 合金上, 而有关镁锂合金表面制备高吸收率、高发射率的热控涂层的研究很少。其中, Yao 等^[23]对在 Mg-Li 合金表面制备热控涂层的研究较为成熟, 但是其研究未引入着色离子, 所制备的是低吸收率高发射率的银白色热控涂层 (吸收率 0.35、发射率 0.82)。另外, 也很少有人将膜层的色度值 (L^* 、 a^* 、 b^*) 与其热控性能相联系。为此, 本工作将引入着色盐, 在 Na_2SiO_3 电解液体系中添加 CuSO_4 , 在 LA103Z 镁锂合金表面制备有色高吸收率高发射率的 PEO 膜层。试验通过改变 Cu^{2+} 浓度和反应时间而进一步评价膜层结构、色度值及热控性能, 并建立膜层颜色等宏观特性与膜层热控性能的联系, 为实现“超轻合金”进一步应用在航空航天奠定了基础。

1 试验

1.1 陶瓷层制备

选用 LA103Z Mg-9Li 合金 (含锂量为 9%) 作为基材, 尺寸为 40 mm×40 mm×1 mm, 成分如表 1 所示。首先使用 240#、500#、800#、1500#、2000# 水磨砂纸顺一个方向打磨, 再用乙醇超声清洗 8 min 后烘干。电解液主要成分为 19 g/L Na_2SiO_3 、3 g/L NaF 和 1 g/L NaOH, 酒石酸钾钠 (1 g/L) 为络合剂, CuSO_4 为着色添加剂。利用 JCL-AOMSZ20 微弧氧化双极性脉冲电源, LA103Z 镁锂合金作为阳极, 不锈钢为阴极制备膜层。采用恒流模式, 反应电参数分别设置为: 电源频率 500 Hz, 电流密度 6.25 A/dm², 占空比 20% (固定不变)。当反应时间为变量时, CuSO_4 质量浓度为 0.5 g/L, 反应时间分别为 5、10、15、20 min。当 CuSO_4 浓度为变量时, 反应时间设置为 20 min,

CuSO_4 质量浓度分别为 0、0.25、0.5、0.75、1、1.25 g/L。另外, 配制电解液时应先将 CuSO_4 颗粒溶于水并单独放置, 然后将 Na_2SiO_3 、NaF、NaOH 及酒石酸钾钠完全溶解至另一烧杯中, 最后将 CuSO_4 溶液边搅拌边倒入此烧杯中, 否则会产生沉淀。反应过程中利用磁力搅拌器不断搅拌以降低浓差极化, 再利用循环冷却水系统使电解液温度保持在 20~30 ℃。

表 1 LA103Z 镁锂合金的成分
Tab.1 Composition of LA103Z Mg-Li alloy wt. %

Li	Al	Zn	Si	Fe	Cu	Mg
10.0	3.2	2.8	0.05	0.05	0.05	Bal.

1.2 陶瓷层表征与分析

采用日立 TM3030 台式扫描电镜 (SEM) 观察膜层微观形貌。采用 MT-4000 多功能薄膜测试仪器测量 PEO 膜层的粗糙度。采用 PANalytical 的 X 射线衍射仪 (XRD) 检测膜层的晶相组成 (铜 $\text{K}\alpha$ 靶, 扫描范围 20°~80°, 步长 0.02°, 管电压 35 kV, 管电流 50 mA)。采用赛默飞 Esca Lab 250Xi 的 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 检测膜层的元素化学状态。采用 EDS 能谱仪检测 PEO 膜层的元素组成。利用 ImageJ 软件计算膜层表面孔隙的面积百分比及孔径大小。利用 Photoshop 软件的 Ruler Tool 计算膜层的厚度。采用 Lambda-950 紫外可见近红外分光光度计测量膜层的吸收率 (0.25~2.5 μm)。使用 TEMP 2000A 红外发射率光谱仪测量膜层的发射率 (2.5~25 μm)。再使用《1931CIE $L^*a^*b^*$ 标准色度系统》^[24] 对膜层色度值进行表征。

2 结果及分析

2.1 物相分析

图 1 为不同工艺条件下 PEO 膜层的 XRD 图谱。可以看出, PEO 膜层主要是由 MgO 及 Mg_2SiO_4 相组成。比对 ASTM 标准卡片 (45-0946), 晶相 MgO 峰的 2θ 值为 36.936°、42.916°、62.302° 和 78.628°, 分别对应 MgO 的 (111)、(200)、(220) 和 (222) 晶面。较为突出的晶相 Mg_2SiO_4 峰的 2θ 值为 23.892°、32.349° 和 52.599° (标准卡片 76-0562), 分别对应 Mg_2SiO_4 的 (101)、(130) 和 (240) 晶面。此外, 42.916° 和 62.302° 处的 MgO 峰位相对标准峰位向右轻微偏移, 其原因可能是结晶的 MgO 相内部存在应力, 进而造成 XRD 峰位偏移^[25]。另有研究表明^[26], 其偏移原因可能是着色离子进入 MgO 晶格引起晶格畸变所致。

随反应时间的延长和 Cu^{2+} 浓度的增加, PEO 膜层中 $\text{Li}_{0.92}\text{Mg}_{4.08}$ 基体的峰减弱, 晶相 MgO 和 Mg_2SiO_4

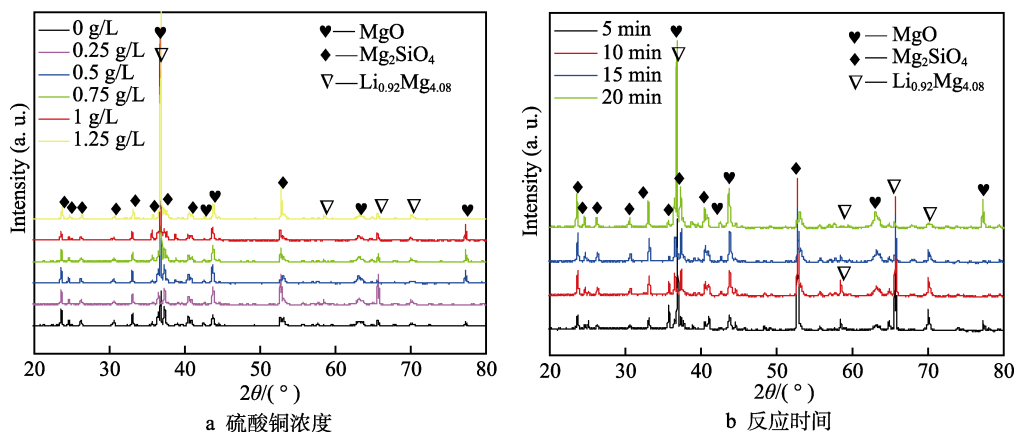


图1 不同工艺条件下 PEO 膜层的 XRD 图谱

Fig.1 The XRD patterns of the PEO coatings prepared with different conditions: a) CuSO_4 concentration; b) reaction time

的峰增强。其原因是在 PEO 过程中火花或微弧区的瞬时温度高,此时高温足以导致 Mg 熔化,且随反应时间的延长有更多的 SiO_4^{4-} 参与反应,有利于熔融 Mg 与吸附在 LA103Z 镁锂合金表面的 O^{2-} 快速结合,生成 MgO 和 Mg_2SiO_4 。另外, Cu^{2+} 浓度增加导致电解液的电导率上升,反应速率增加,更多的 O^{2-} 与 Mg 结合生成 MgO。膜层中并没有发现 Cu 离子相关化合物的存在,也没有发现含 Li 的结晶物质及钠盐对应的峰,这说明它们都以非晶态的形式存在。

图 2 为不同工艺条件下 PEO 膜层中 MgO 晶面 (200) 的 X 射线衍射峰,可发现随反应时间的延长及 Cu^{2+} 浓度的增加, MgO 相衍射峰向较低的角度移动。选用 MgO 晶面 (200)、(220) 和 (222) 的 X 射线衍射峰来确定 MgO 薄膜的晶格参数。表 2 为 PEO 膜层的晶格参数和晶胞体积,发现随反应时间的延长和 Cu^{2+} 浓度的增加,晶胞体积及晶格参数 (a 、 b 、 c) 增加。其中晶格参数采用布拉格定律计算,见式 (1) — (2)。

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

$$d_{(hkl)}^{-2} = h^2 a^{-2} + k^2 b^{-2} + l^2 c^{-2} \quad (2)$$

式中: $d_{(hkl)}$ 为 (hkl) 晶面之间的距离; λ 为 X 射线的波长 ($\lambda=0.154 \text{ nm}$); θ 为衍射角; hkl 为晶体平面指数; a 、 b 、 c 为晶格参数 (MgO , $a=b=c$)。

2.2 成分分析

图 3 为 PEO 膜层的 EDS 成分。膜层主要由 Mg、O、Si、Na、Cu 元素组成,其中 Mg 来自基底,其他元素来自电解液。膜层由多种元素组成,扩大了太阳响应范围,有利于提高其光学特性。随 Cu^{2+} 浓度增加,膜层中的 Mg、O、Si、Na 的含量变化不明显,这意味着膜层的基本成分非常稳定。另外, Cu 原子数分数随 Cu^{2+} 浓度的增加而增加 (图 4)。因为 Cu 的氧化物呈黑色或红棕色,所以猜测膜层颜色与 Cu 元素的含量高度相关。图 5 为 PEO 膜层 (0.5 g/L CuSO_4) 的 EDS mapping 结果,发现 Mg、O、Si、Na 和 Cu 元素均匀分布在 PEO 膜层表面。说明在 PEO 过程中,来自基底和电解液的元素同时沉积到镁锂合金基体上并形成 PEO 膜层。

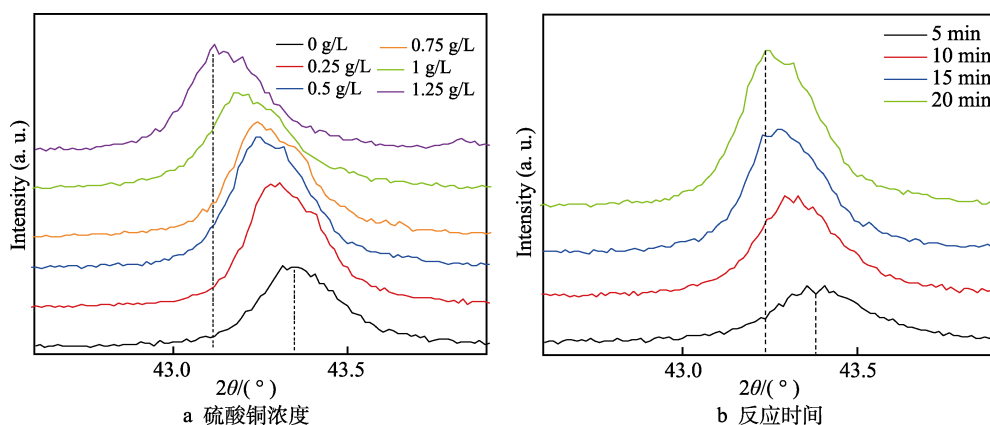


图2 不同工艺条件下 PEO 膜层中 MgO 晶面 (200) 的 X 射线衍射峰

Fig.2 X-ray diffraction peaks of crystal plane (200) of magnesia coating of the PEO coatings prepared with different conditions: a) CuSO_4 concentration; b) reaction time

表 2 不同工艺条件对 MgO 晶格参数和晶胞体积的影响
Tab.2 Effect of different conditions on lattice parameter and cell volume of MgO

Reaction conditions	$a=b=c/\text{nm}$	Cell volume/ nm^3
CuSO ₄ concentration/ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	0	0.417 6
	0.25	0.417 9
	0.5	0.418 3
	0.75	0.418 2
	1	0.418 8
	1.25	0.419 5
Reaction time/ min	5	0.416 8
	10	0.417 5
	15	0.418 1
	20	0.418 3

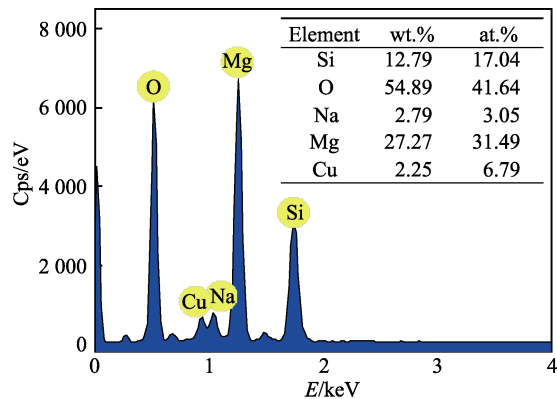


图 3 PEO 膜层的组成成分 (1.25 g/L CuSO₄)
Fig.3 Composition of the PEO coating

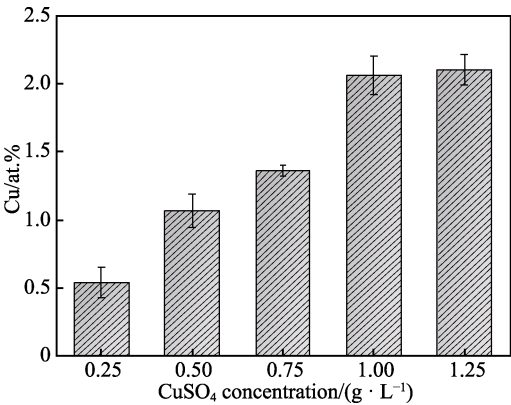


图 4 Cu 原子数分数
Fig.4 Cu atom percentage content

2.3 微观结构及孔隙率

根据 PEO 过程中电压上升的速率, 将整个 PEO 过程分为 4 个阶段, 如图 6 所示。Region 1 为阳极氧化阶段, 此阶段在外电场的作用下, 电压急剧升高, 膜层表面可观察到大量小气泡, 此阶段形成很薄的钝化膜。Region 2 为多孔氧化膜的快速生长期, 此阶段电压增长速率减缓, 电压达到击穿电压, 样品表面出现密集的小火花, 火花放电同时在镁锂合金表面伴随析氧反应。Region 3 和 Region 4 为致密氧化膜的生长期, 此阶段电压上升缓慢且保持平稳, 膜层表面由微小火花变成较大、较稀疏的橘黄色火花。

图 7 为不同反应时间条件下 PEO 膜层 (0.5 g/L CuSO₄) 的表面形貌。可以看出, 随反应时间的延长,

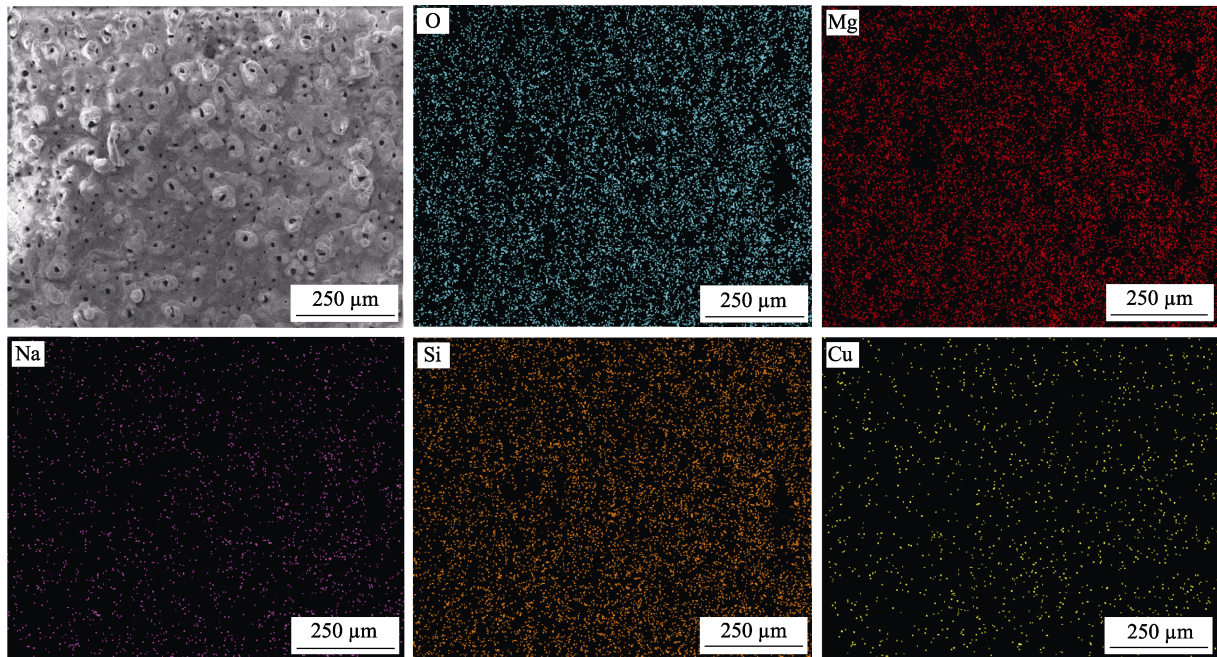


图 5 PEO 膜层的 EDS mapping 结果
Fig.5 The EDS mapping results of PEO coatings

PEO膜层的小孔径孔洞数量减少,计算出膜层表面的孔隙率从10.29%下降到5.73%,如图8a所示。这是

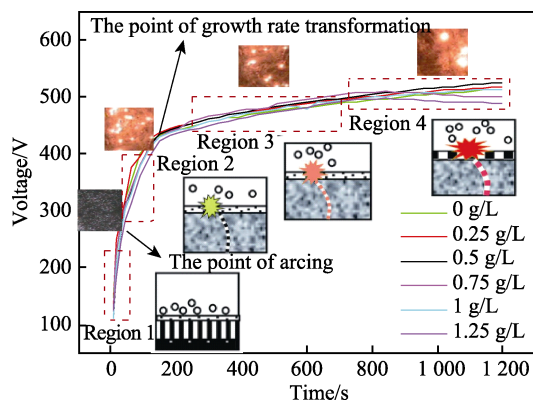


图6 电压-时间曲线
Fig.6 Voltage-time curves

由于电解液的“冷淬”作用,在放电通道周围不断熔融—喷出—冷却—凝固过程中形成孔洞结构,熔融物融合促使封闭孔洞,因此微孔数量减少。利用ImageJ软件计算膜层表面孔径,其孔径大小由5 min时的2~8 μm 增加到20 min时的5~24 μm 。

图9为不同 CuSO_4 浓度条件下PEO膜层的表面形貌。可以看出,随 Cu^{2+} 浓度的增加,膜层表面的微裂纹数量减少,且小孔径孔洞数量和突起增多,孔隙率由5.4%增加到7.6%,如图8b所示。计算图9f膜层表面的孔径大小为1~21 μm ,观察到膜层表面各孔洞的尺寸大小差距较大,且大孔与小孔分布不均匀,其中小孔径集中,大孔径分散在膜层表面。其原因是增大 Cu^{2+} 浓度,使电解质的电导率上升,电阻变小,成膜速率增加,更多的 Cu^{2+} 进入膜层增加放电通道,所以微孔数量增多。

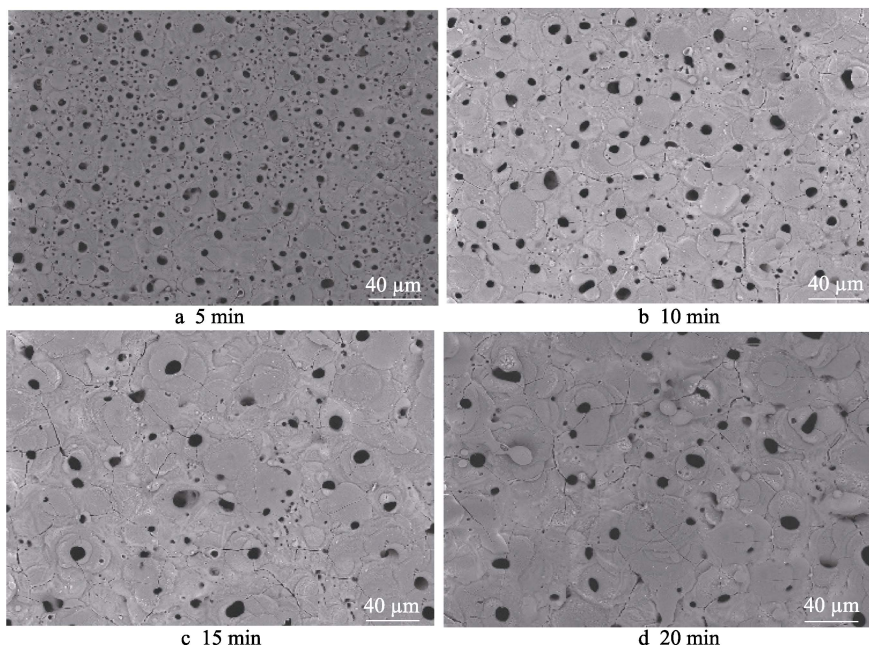


图7 不同反应时间下PEO膜层(0.5 g/L CuSO_4)的微观形貌
Fig.7 Surface morphology of PEO coatings (0.5 g/L CuSO_4) prepared with different reaction times

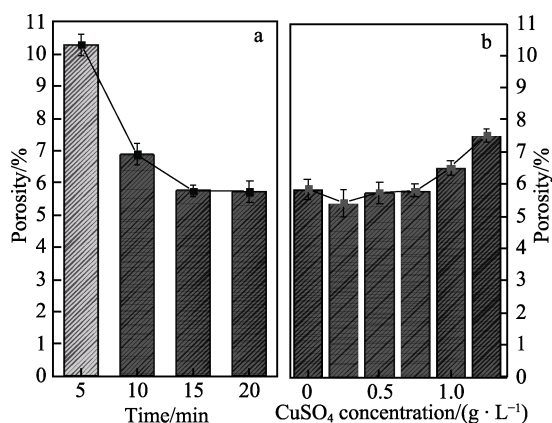


图8 PEO膜层的孔隙率
Fig.8 Porosity of PEO coatings

2.4 厚度与粗糙度

图10为不同工艺条件下PEO膜层的厚度与粗糙度。从图10a可以看出,随 Cu^{2+} 浓度的增加,膜层厚度和粗糙度的增加幅度较小。这是由于 CuSO_4 浓度相对 Na_2SiO_3 浓度较低及反应终止电压变化较小(图6)所致。有研究表明^[27],反应终止电压越高,膜层的厚度与粗糙度越高。在PEO过程中,当反应电压大于起弧电压时,使高于临界电场强度的导电通道数目增加,高温产生的熔融氧化物大量堆积,增加膜层厚度和粗糙度^[28]。图10b表明,随反应时间的增加,膜层的厚度与粗糙度均呈线性增加,厚度从22.4 μm 增加到43.5 μm 。这是由于反应时间较短时,LA103Z镁锂合金表面只生成薄的钝化膜,延长反应时间相当于

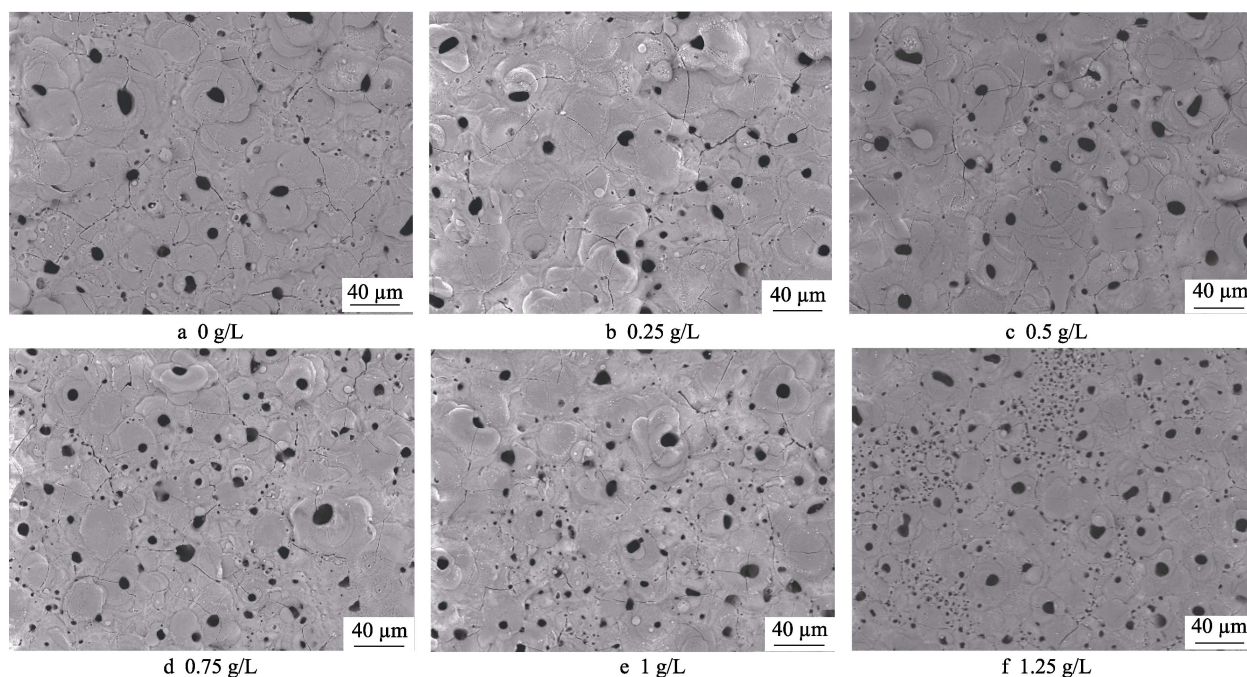
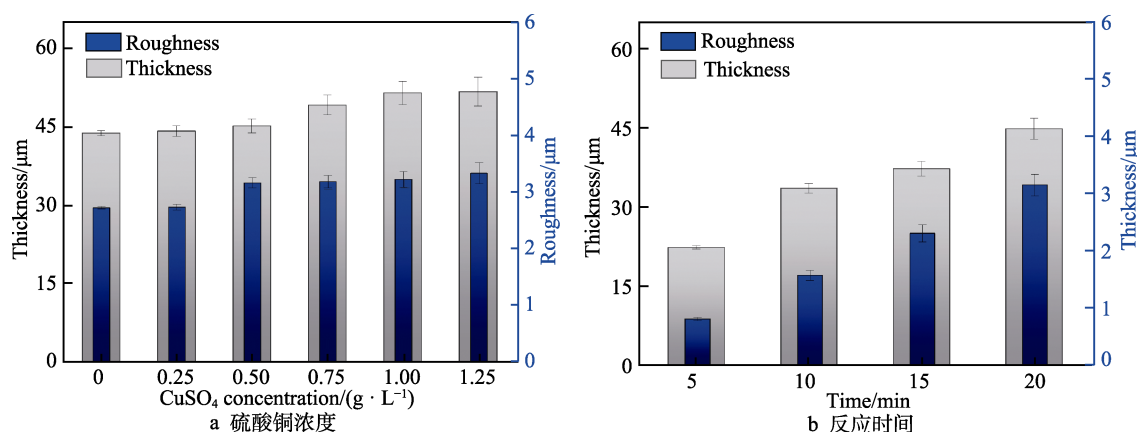
图 9 不同 CuSO_4 浓度条件下 PEO 膜层的微观形貌Fig.9 Surface morphology of PEO coatings prepared with different CuSO_4 concentrations

图 10 不同工艺参数条件下制备 PEO 膜层的厚度与粗糙度

Fig.10 The thickness and roughness of the PEO coatings prepared with different reaction times and CuSO_4 concentrations: a) CuSO_4 concentration; b) reaction time

延长了成膜时间,在膜层表面生成更多的金属氧化物使膜层厚度增加。

图 11—12 为不同工艺条件下 PEO 膜层的横截面微观形貌。可以看出,PEO 膜层与镁锂合金基体结合紧密,无裂缝,说明该膜层具备优良的膜基结合力。另外,不难看出,随 Cu^{2+} 浓度和反应时间的增加,膜层厚度呈增加趋势,与测量结果相符。横截面图中可以观察到很多孔洞,其原因是火花放电发生在样品、电解液、气膜三相界面处,形成“气膜击穿”,如图 13 所示。图 13 中棕色部分为熔融氧化物,由于电解液的“冷淬”作用,其在放电通道周围不断熔融—喷出一冷却—凝固,同时伴随火花放电和氧气逸出,最终形成孔洞和突起结构。

2.5 宏观照片及色度值

图 14 为 ($L^*a^*b^*$ 均匀色空间。在 CIE $L^*a^*b^*$ 色度

系统中, L^* 表示从黑色 (000) 到白色 (100) 的转变, a^* 表示从绿色 (负值) 到红色 (正值) 的转变, b^* 表示从蓝色 (负值) 到黄色 (正值) 的转变 (范围 -128~+128)。可以用颜色值的总和 ($|a^*|+|b^*|+|c^*|$) ($|a^*|+|b^*|+|c^*|$) 来表示黑度,颜色值越小表示黑度越高,反之亦然。 $L^*a^*b^*$ 值计算方法是先利用分光光度计测量波段为 250~2 500 nm 的反射率,选取其中 380~780 nm 的反射率数据计算出膜层的三刺激值,在由三刺激值算出色度值。具体见式 (3) — (6) [24]。

三刺激值的标准方程是:

$$\left. \begin{aligned} X &= k \int_{380}^{780} S(\lambda) \rho(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda \\ Y &= k \int_{380}^{780} S(\lambda) \rho(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda \\ Z &= k \int_{380}^{780} S(\lambda) \rho(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

式中: X 、 Y 、 Z 为 CIE 1931 标准色度学系统的

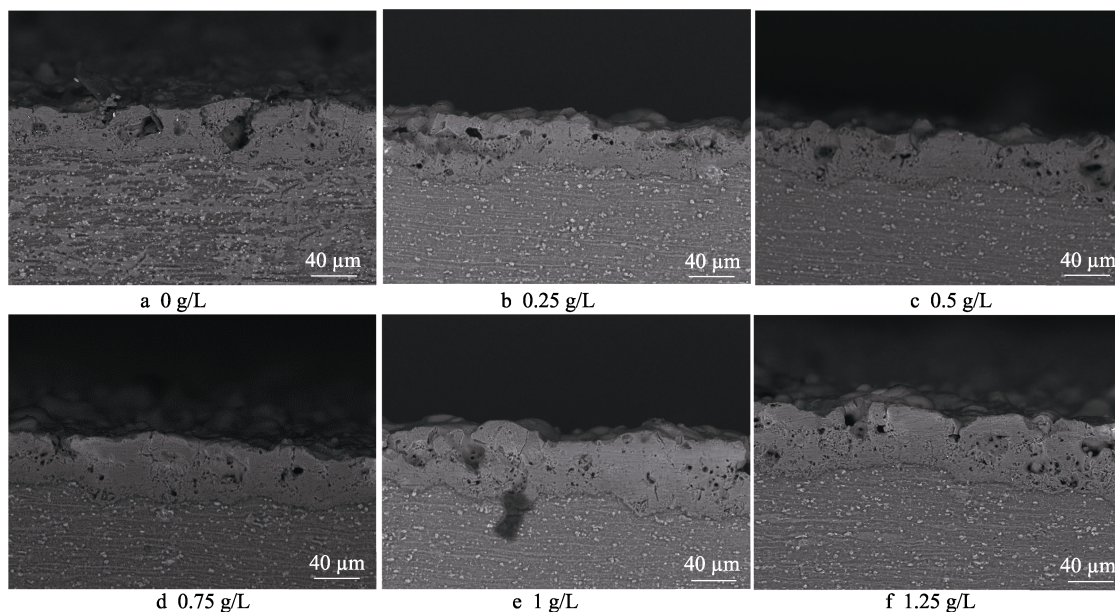
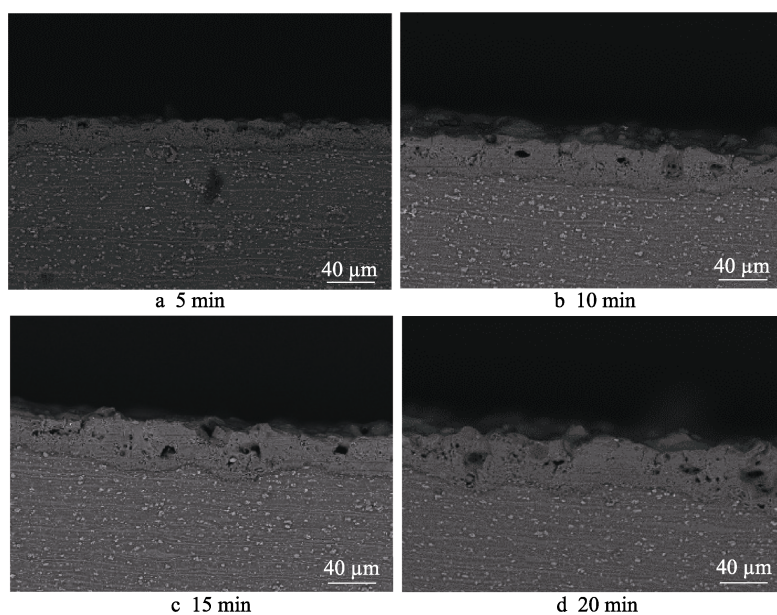
图 11 不同 CuSO_4 条浓度下 PEO 膜层的横截面微观形貌Fig.11 The cross-sectional morphology of PEO coatings under different concentrations of CuSO_4 

图 12 不同反应时间下 PEO 膜层的截面微观形貌

Fig.12 The cross-sectional morphology of PEO coatings prepared with different reaction times

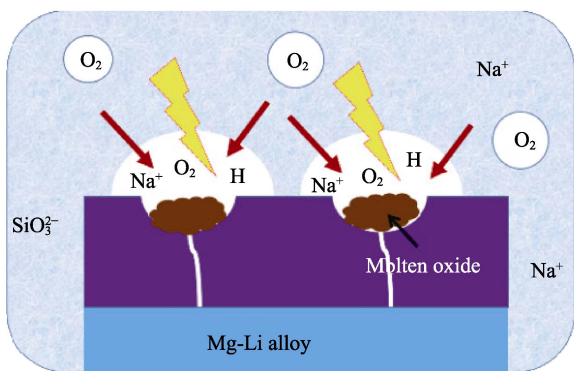


图 13 PEO 过程中火花放电示意图

Fig.13 Schematic diagram of spark discharge in PEO process

三刺激值； $\bar{x}(\lambda)$ 、 $\bar{y}(\lambda)$ 、 $\bar{z}(\lambda)$ 为 CIE1931 标准色度观察者光谱三刺激值（定值）； $S(\lambda)$ 为相对光谱功率分布； $\rho(\lambda)$ 为光谱反射率； k 为调整因数，见式（4）。

$$k = \frac{100}{\sum_{\lambda} S(\lambda) \bar{y}(\lambda) \Delta \lambda} \quad (4)$$

$L^* a^* b^*$ 值可式（5）计算得到，其中 $X_0=109.828$ ， $Y_0=100$ ， $Z_0=35.547$ 。

$$\left. \begin{aligned} L^* &= 116 \left(\frac{Y}{Y_0} \right)^{\frac{1}{3}} - 16 \\ \frac{Y}{Y_0} &> 0.01 \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

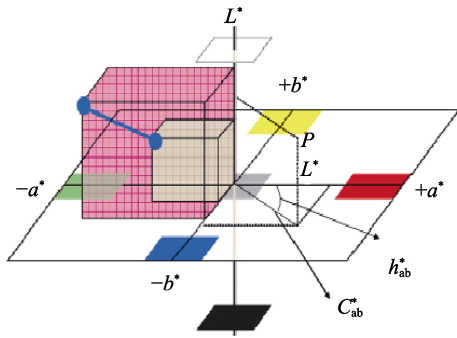


图 14 $L^*a^*b^*$ 均匀色空间
Fig.14 $L^*a^*b^*$ uniform color space

$$\left. \begin{aligned} a^* &= \left[500 \left(\frac{X}{X_0} \right)^{\frac{1}{3}} - \left(\frac{Y}{Y_0} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \\ b^* &= \left[200 \left(\frac{X}{X_0} \right)^{\frac{1}{3}} - \left(\frac{Z}{Z_0} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

图 15 是所制备膜层的宏观照片。可看出,随 Cu^{2+} 浓度的增大,膜层颜色由银灰色—红褐色—黑色渐变。随反应时间的增加,膜层颜色逐渐接近黑色。采用 CIE $L^*a^*b^*$ 色度系统和公式(5)—(6)对 PEO 膜层的颜色进行定量分析,结果如表 3 所示。随 Cu^{2+} 浓度的增加和反应时间的延长, L^* 值由 81 降低至 29, 与其黑度变化一致, a^* 和 b^* 值呈降低趋势, 说明膜层颜色向蓝色和绿色过渡。

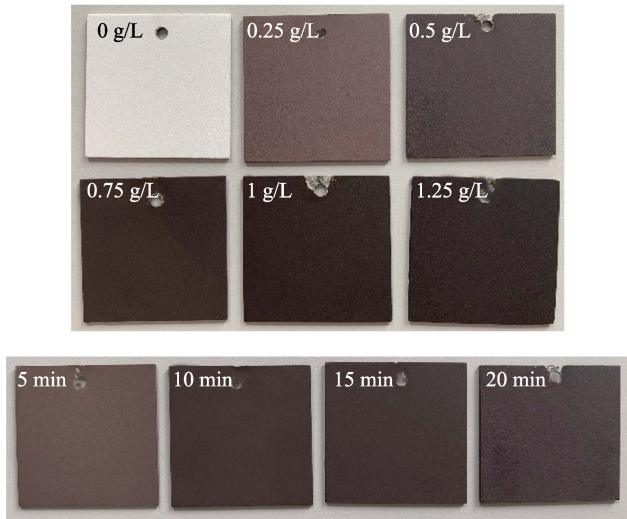


图 15 制备膜层的宏观照片
Fig.15 Macro photos of coatings

2.6 XPS 分析

为了进一步探究膜层的发色成分, 本工作采用 XPS 研究了膜层中元素的化学状态, 如图 16 所示。图 16a 为膜层的全谱图, 包含 $\text{Cu } 2p_{3/2}$ 、 $\text{Cu } 2p_{1/2}$ 、 $\text{O } 1s$ 、 Mg KLL 、 $\text{Si } 2p$ 的元素峰。在高分辨谱中, $\text{Cu } 2p_{3/2}$

表 3 不同工艺条件下制备 PEO 膜层的色度值
Tab.3 The $L^*a^*b^*$ CIE results of the PEO coatings prepared at different conditions

Reaction conditions	L^*	a^*	b^*
CuSO_4 concentration/ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	0	81	0.1
	0.25	43	11
	0.5	34	7
	0.75	33	6
	1	31	4
	1.25	29	3
Reaction time/min	5	46	7
	10	36	5
	15	35	5
	20	34	4

的结合能峰值由 932.3 eV 和 933.4 eV 拟合而成, 对应膜层中 Cu 的氧化物为 +2 价和 +1 价^[29-30]。O 1s 的结合能峰值由 529.6 eV 和 531.2 eV 拟合而成, 529.6 eV 表示 CuO 的电子结合能^[31], 531.2 eV 表示 MgO 的电子结合能^[32]。Si 2p 的结合能峰值对应 SiO_3^{2-} ^[33]。因此, 结合前述 XRD 和 EDS 结果, 可以断定膜层中铜是以非晶氧化铜和氧化亚铜形式存在, 且其为膜层的主要发色成分, 其中 Cu_2O 是红色, CuO 是黑色。

2.7 热控性能

吸收率 α 和发射率 ε 是评价热控涂层的重要因素, 其中发射率体现了物体向外界辐射能量的能力。太阳的吸收率^[34]和发射率^[35]由式(7)和式(8)计算得出。

$$\alpha = \frac{\int_{0.25\mu\text{m}}^{2.5\mu\text{m}} I_{\text{sol}}(\lambda) [(1-R(\lambda))] d\lambda}{\int_{0.25\mu\text{m}}^{2.5\mu\text{m}} I_{\text{sol}}(\lambda) d\lambda} \quad (7)$$

$$\varepsilon(T) = \frac{\int_{2.5\mu\text{m}}^{25\mu\text{m}} [1-R(\lambda, T)] \times B(\lambda, T) d\lambda}{\sigma T^4} \quad (8)$$

式中: $R(\lambda)$ 为反射光谱; $I_{\text{sol}}(\lambda)$ 为太阳辐射光谱 (AM1.5); $B(\lambda, T)$ 为黑体在温度 T 下的单色辐射强度, $B(\lambda, T) = C_1 / \{\lambda^5 [e^{C_2/(\lambda T)} - 1]\}$, 其中 $C_1 = 3.740 \times 10^8 \text{ W}\cdot\mu\text{m}^4/\text{m}^2$, $C_2 = 1.438 \times 10^4 \mu\text{m}\cdot\text{K}$; σ 为斯蒂芬-玻尔兹曼常数, $\sigma = 5.669 \times 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2\cdot\text{K}^4)$ 。

表 4 为膜层的热控性能测试结果。可以看出, Cu^{2+} 浓度和反应时间对膜层的吸收率和发射率有积极的影响, 吸收率和发射率的增加可归因于 2 个因素: 一方面, 前文推测得到 Cu^{2+} 进入 MgO 晶格引起晶格畸变, 这将降低其晶格结构的对称性, 进而增强极性晶格的非谐振动、声子耦合和声子辐射作用, 因此使得红外辐射的发射和吸收得到增强^[26]; 另一方面, 是与膜层较高的粗糙度和厚度有关, 前文谈到随反应时间的延长和 Cu^{2+} 浓度的增加, 膜层的厚度与表面粗糙度均有所增加, 这将使其表面发生镜面反射的次数减少, 因此可提高膜层的发射率值。另外也有研究表明

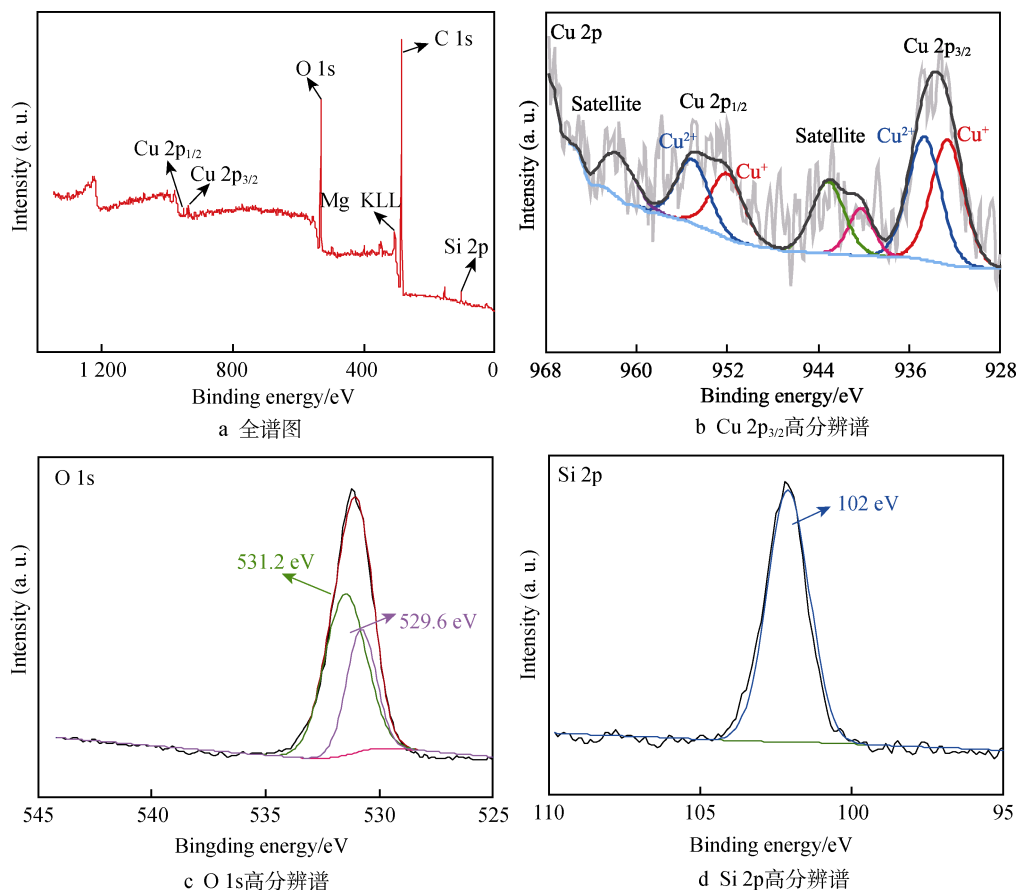


图 16 PEO 膜层的 XPS 能谱图

Fig.16 XPS spectra of PEO coatings: a) XPS survey; b-d) the high-resolution XPS spectra of Cu 2p_{3/2}, Si 2p and O 1s

表 4 不同工艺条件下膜层的热控性能测试结果
Tab.4 Test results of thermal control properties of the coatings prepared under different process conditions

Reaction conditions		α	ε	L^*
CuSO ₄ concentration/ (g·L ⁻¹)	0	0.418 9	0.876 9	81
	0.25	0.686 8	0.881 7	43
	0.5	0.757 2	0.886 0	34
	0.75	0.766 2	0.887 3	33
	1	0.799 4	0.894 0	31
	1.25	0.815 0	0.907 2	29
Reaction time/ min	5	0.703 1	0.623 2	46
	10	0.744 2	0.763 8	36
	15	0.752 8	0.835 6	35
	20	0.757 2	0.886 0	34

膜层的厚度和粗糙度对发射率有积极的影响^[36]。

图 17a—b 为不同工艺条件下 PEO 膜层的反射率曲线 (0.25~25 μm)。根据变化范围可将曲线分为 A (0.25~2.5 μm)、B (2.5~8.0 μm)、C (8.0~25 μm) 3

段。在光线照射的条件下,膜层表面对应尺寸大小的孔隙和突起会起到散射的作用,这可能是 B 的反射率高于 C 的原因。也就是说,孔隙和突起的尺寸分布约为几微米(对应 B),这对匹配波长的光具有最大的影响。图 17c—d 为 A (0.25~2.5 μm) 反射率曲线高倍图,可以看出,随反应时间的延长和 Cu²⁺浓度的增加,反射率曲线降低。此时,膜层对光的反射程度较低,从而吸收更多的光,这意味着膜层的吸收率升高,这与表 4 的计算结果相符合。

另外,膜层的表面结构(图 9)也影响着膜层的热控性能。依据基尔霍夫热辐射定律,“在同样的温度下,各种不同物体对相同波长的单色辐射出射度与单色吸收比之比都相等,并等于该温度下黑体对同一波长的单色辐射出色度”。即固定波长的 $\alpha=\varepsilon$, 其中 ε 的范围是远红外 (3~35 μm)。所以,当 PEO 膜层的孔隙大小为 10~30 μm 时,相近波长的红外光会在膜层表面发生干涉现象,增加入射光在膜层表面多次反射吸收,所以其发射率也较高。本试验中,当硫酸铜质量浓度为 1.25 g/L、反应时间为 20 min、电源频率为 500 Hz、电流密度为 6.25 A/dm² 时,膜层的热控性能最佳,吸收率高达 0.815 0,发射率高达 0.907 2。

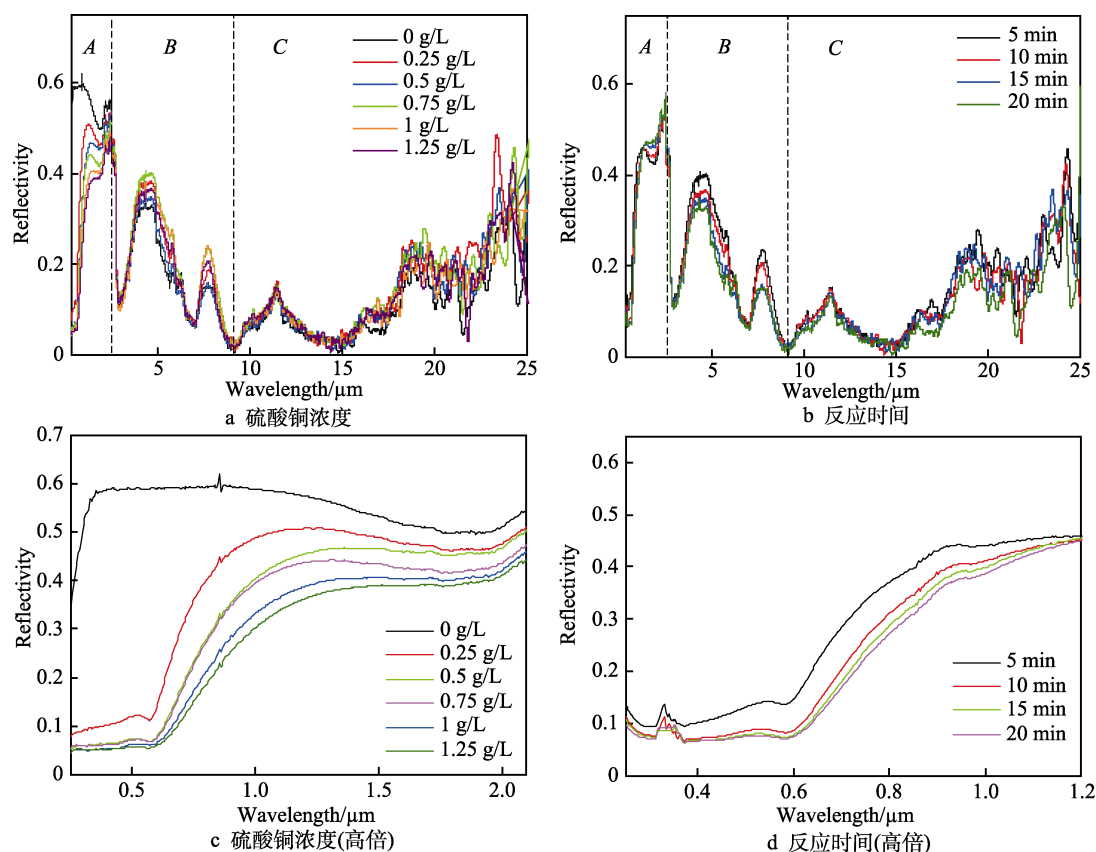


图 17 不同工艺条件下制备的 PEO 膜层的太阳光谱反射率曲线
Fig.17 Infrared reflectance of the PEO coating prepared with different process conditions:
a) CuSO_4 concentration; b) reaction time; c) high magnification of CuSO_4 concentration; d) high magnification of reaction time

3 结论

1) PEO 膜层在微观上具有典型的多孔结构, 表面有一些突起。膜层表面孔径大小为 $1\sim 24\ \mu\text{m}$, 不同尺寸微孔对膜层表面的影响是不同的, 相近波长的红外光会在膜层表面发生干涉现象, 孔径大小为 $10\sim 30\ \mu\text{m}$ 时有利于膜层的发射率。膜层主要由 MgO 和 Mg_2SiO_4 相组成, 并且随反应时间的延长及 Cu^{2+} 浓度的增加, MgO 相的衍射峰向较低的角度移动, 其晶格参数增加。PEO 膜层主要由 Mg 、 O 、 Si 、 Na 、 Cu 元素组成, 随 Cu^{2+} 浓度的增加, PEO 膜层中的 Cu 含量呈递增趋势。

2) 随反应时间的延长和 Cu^{2+} 浓度的增加, 膜层厚度与粗糙度、 α 和 ε 均增加, 反射率降低 ($0.25\sim 2.5\ \mu\text{m}$), 色度值 L^* 降低, 膜层颜色逐渐向黑色过渡。XPS 结果表明, 膜层的发色成分为 Cu_2O 和 CuO 。

3) 膜层表面孔隙率随 Cu^{2+} 浓度的增加而增加, 随反应时间的延长而减小。当硫酸铜质量浓度为 $1.25\ \text{g/L}$ 和反应时间为 $20\ \text{min}$ 时, 膜层的热控性能最佳, 吸收率高达 0.8150 , 发射率高达 0.9072 。

参考文献:

- [1] YAMAUCHI N, UEDA N, OKAMOTO A, et al. DLC Coating on Mg-Li Alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201(9-11): 4913-4918.
- [2] HORNBERGER H, VIRTANEN S, BOCCACCINI A R. Biomedical Coatings on Magnesium Alloys - a Review[J]. Acta Biomaterialia, 2012, 8(7): 2442-2455.
- [3] ZHANG Xue-song, CHEN Yong-jun, HU Jun-ling. Recent Advances in the Development of Aerospace Materials[J]. Progress in Aerospace Sciences, 2018, 97: 22-34.
- [4] LIU Jin-hui, SONG Ying-wei, CHEN Jia-chen, et al. The Special Role of Anodic Second Phases in the Micro-Galvanic Corrosion of EW75 Mg Alloy[J]. Electrochimica Acta, 2016, 189: 190-195.
- [5] 冯凯, 李丹明, 何成旦, 等. 航天用超轻镁锂合金研究进展[J]. 特种铸造及有色合金, 2017, 37(2): 140-144.
FENG Kai, LI Dan-ming, HE Cheng-dan, et al. Progress in Superlight Mg-Li Alloys for Aerospace Industry[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2017, 37(2): 140-144.
- [6] 罗列超, 赵荣根, 孟佳, 等. 航天器用铝光亮阳极氧化涂层特性研究[J]. 无机材料学报, 2002, 17(6): 1269-

1276.
LUO Lie-chao, ZHAO Rong-gen, MENG Jia, et al. White Anodic Coating on Aluminium Surface for Spacecraft[J]. Journal of Inorganic Materials, 2002, 17(6): 1269-1276.
- [7] KIOMARSIPOUR N, SHOJA RAZAVI R, GHANI K. Improvement of Spacecraft White Thermal Control Coatings Using the New Synthesized Zn-MCM-41 Pigment[J]. Dyes and Pigments, 2013, 96(2): 403-406.
- [8] 李小晶, 文帅, 符博洋, 等. 负电压对 2A50 铝合金微弧氧化陶瓷层微观结构和耐磨性能的影响[J]. 表面技术, 2019, 48(7): 135-141.
LI Xiao-jing, WEN Shuai, FU Bo-yang, et al. Effect of Negative Voltage on Microstructure and Wear Resistance of MAO Ceramic Coatings on 2A50 Aluminum Alloy[J]. Surface Technology, 2019, 48(7): 135-141.
- [9] WU Xiao-hong, QIN Wei, CUI Bo, et al. The Influence of the Oxidation Time on the Optical Properties of the Ceramic Thermal Control Coating Prepared by Micro-Plasma Oxidation[J]. Journal of Materials Science, 2007, 42(17): 7251-7255.
- [10] WU Xiao-hong, QIN Wei, CUI Bo, et al. White Anodized Thermal Control Coating on LY12 Aluminum Alloy[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2008, 200(1-3): 405-409.
- [11] WU Xiao-hong, SU Pei-bo, JIANG Zhao-hua, et al. Influences of Current Density on Tribological Characteristics of Ceramic Coatings on ZK60 Mg Alloy by Plasma Electrolytic Oxidation[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2010, 2(3): 808-812.
- [12] 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[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 242: 146-151.
- [13] YAO Zhong-ping, HU Bing, SHEN Qiao-xiang, et al. Preparation of Black High Absorbance and High Emissivity Thermal Control Coating on Ti Alloy by Plasma Electrolytic Oxidation[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 253: 166-170.
- [14] XIA Qi-xing, WANG Jian-kang, LIU Guan-jie, et al. Effects of Electric Parameters on Structure and Thermal Control Property of PEO Ceramic Coatings on Ti Alloys[J]. Surface and Coatings Technology, 2016, 307: 1284-1290.
- [15] 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.
- [16] LU Song-tao, QIN Wei, WU Xiao-hong, et al. Effect of Fe^{3+} Ions on the Thermal and Optical Properties of the Ceramic Coating Grown In-Situ on AZ31 Mg Alloy[J]. Materials Chemistry and Physics, 2012, 135(1): 58-62.
- [17] 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: 151-155.
- [18] LI Guo-qiang, WANG Ya-ping, QIAO Li-ping, et al. Preparation and Formation Mechanism of Copper Incorporated Micro-Arc Oxidation Coatings Developed on Ti-6Al-4V Alloys[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 375: 74-85.
- [19] ZHU Yuan-yuan, GAO Wei-dong, HUANG Hua-de, et al. Investigation of Corrosion Resistance and Formation Mechanism of Calcium-Containing Coatings on AZ31B Magnesium Alloy[J]. Applied Surface Science, 2019, 487: 581-592.
- [20] SHI Xiao-ting, WANG Yu, LI Hong-yu, et al. Corrosion Resistance and Biocompatibility of Calcium-Containing Coatings Developed in Near-Neutral Solutions Containing Phytic Acid and Phosphoric Acid on AZ31B Alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 823: 153721.
- [21] LI Hang, LU Song-tao, WU Xiao-hong, et al. Influence of Zr^{4+} Ions on Solar Absorbance and Emissivity of Coatings Formed on AZ31 Mg Alloy by Plasma Electrolytic Oxidation[J]. Surface and Coatings Technology, 2015, 269: 220-227.
- [22] 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.
- [23] YAO Zhong-ping, XIA Qi-xing, JU Peng-fei, et al. Investigation of Absorptance and Emissivity of Thermal Control Coatings on Mg-Li Alloys and OES Analysis during PEO Process[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 29563.
- [24] 荆其诚. 色度学[M]. 北京: 科学出版社, 1979.
JING Qi-cheng. Colorimetry[M]. Beijing: Science Press, 1979.
- [25] 顾艳红, 蔡晓君, 宁成云, 等. 不同处理时间所得镁合金微弧氧化膜的残余应力分析[J]. 材料保护, 2013, 46(4): 19-22, 7.
GU Yan-hong, CAI Xiao-jun, NING Cheng-yun, et al. Residual Stress Analysis of Micro-Arc Oxidation Coatings Prepared on Magnesium Alloy Substrate at Different Duration[J]. Materials Protection, 2013, 46(4): 19-22, 7.
- [26] WANG Shu-ming. Effects of Fe on Crystallization and Properties of a New High Infrared Radiance Glass-Ceramics[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(12): 4816-4820.
- [27] 赵晴, 章志友, 陈宁. 终止电压对 MB8 镁合金微弧氧化膜耐蚀性的影响[J]. 表面技术, 2007, 36(4): 4-6.
ZHAO Qing, ZHANG Zhi-you, CHEN Ning. Effect of Final Voltage on Corrosion Resistance of MB8 Mg Alloys by Micro-Arc Oxidation[J]. Surface Technology, 2007, 36(4): 4-6.
- [28] 陈明, 马跃洲, 马颖, 等. 电压增幅对镁合金微弧氧化

- 膜层性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2010, 39(11): 1943-1947.
- CHEN Ming, MA Yue-zhou, MA Ying, et al. Effects of Voltage Increment on Performances of Micro-Arc Oxidation Coatings of Magnesium Alloys[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2010, 39(11): 1943-1947.
- [29] GHIJSEN J, TJENG L H, VAN E J, et al. Electronic Structure of Cu_2O and CuO [J]. Physical Review B, Condensed Matter, 1988, 38(16): 11322-11330.
- [30] CAPECE F M, CASTRO V D, FURLANI C, et al. "Copper Chromite" Catalysts: XPS Structure Elucidation and Correlation with Catalytic Activity[J]. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 1982, 27(2): 119-128.
- [31] NEFEDOV V I, FIRSOV M N, SHAPLYGIN I S. Electronic Structures of MRhO_2 , MRh_2O_4 , RhMO_4 and Rh_2MO_6 on the Basis of X-Ray Spectroscopy and ESCA Data[J]. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 1982, 26(1): 65-78.
- [32] AIKA K. Support and Promoter Effect of Ruthenium Catalyst II. Ruthenium/Alkaline Earth Catalyst for Activation of Dinitrogen[J]. Journal of Catalysis, 1985, 92(2): 305-311.
- [33] YANG Wen, LIU Huan, REN Zhuang-he, et al. A Novel Multielement, Multiphase, and B-Containing SiO_x Composite as a Stable Anode Material for Li-Ion Batteries[J]. Advanced Materials Interfaces, 2019, 6(5): 1801631.
- [34] KATUMBA G, OLUMEKOR L, FORBES A, et al. Optical, Thermal and Structural Characteristics of Carbon Nanoparticles Embedded in ZnO and NiO as Selective Solar Absorbers[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2008, 92(10): 1285-1292.
- [35] 张敏, 梁卉, 张志丹, 等. W-AlN 高温太阳光谱选择吸收涂层结构优化与实验验证[J]. 中国科学: 技术科学, 2016, 46(1): 46-53.
- ZHANG Min, LIANG Hui, ZHANG Zhi-dan, et al. Structural Optimization and Experimental Verification of W-AlN High Temperature Solar Spectrum Selective Absorbing Coatings[J]. Scientia Sinica (Technologica), 2016, 46(1): 46-53.
- [36] LI Hang, LU Song-tao, QIN Wei, et al. In-Situ Grown MgO-ZnO Ceramic Coating with High Thermal Emissance on Mg Alloy by Plasma Electrolytic Oxidation[J]. Acta Astronautica, 2017, 136: 230-235.

责任编辑: 万长清

(上接第 252 页)

- [20] GAO Yue-wu, ZHAO Yu-gang Zhao, Zhang Gui-guan, et al. Preparation of Al_2O_3 Magnetic Abrasives by Gas-Solid Two-Phase Double-Stage Atomization and Rapid Solidification[J]. Materials Letters, 2018, 215: 300-304.
- [21] GAO Yue-wu, ZHAO Yu-gang, ZHANG Gui-xiang, et al. Characteristics of a Novel Atomized Spherical Magnetic Abrasive Powder[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2020, 110(1): 283-290.
- [22] 张若贵, 黄晓光, 吉晓丹. 永磁铁研磨实验装置磁路的计算分析[J]. 机电工程技术, 2004, 33(10): 62-63.
- ZHANG Ruo-gui, HUANG Xiao-guang, JI Xiao-dan. Analysis of the Magnetic Passage-Way of Abrasive Instrument Consisting of Permanent Magnet[J]. Machine Development, 2004, 33(10): 62-63.
- [23] 范璐, 李唯东, 杨胜强, 等. 基于液体磁性磨具的相对式磁极头设计及实验研究[J]. 表面技术, 2019, 48(6): 353-360.
- FAN Lu, LI Wei-dong, YANG Sheng-qiang, et al. Design and Experimental Study of Opposite Magnet Pole Based on Fluid Magnetic Abrasives[J]. Surface Technology, 2019, 48(6): 353-360.
- [24] 陈春增, 张桂香, 赵玉刚. 磁力研磨加工的永磁极结构优化设计[J]. 现代制造工程, 2017(1): 7-11.
- CHEN Chun-zeng, ZHANG Gui-xiang, ZHAO Yu-gang. Simulation Design of Permanent Magnetic Pole on Magnetic Abrasive Finishing[J]. Modern Manufacturing Engineering, 2017(1): 7-11.
- [25] 赵玉刚, 江世成, 周锦进. 磁极开槽形状和尺寸对磁场分布和磁粒光整加工能力影响的研究[J]. 中国机械工程, 1999, 10(6): 685-688.
- ZHAO Yu-gang, JIANG Shi-cheng, ZHOU Jin-jin. Study on the Influence of the Shape and Size of Grooves of Magnetic Pole Surface on Magnetic Field Distributing and Magnetic Abrasive Finishing Capability[J]. China Mechanical Engineering, 1999, 10(6): 685-688.

责任编辑: 彭颖