

氟锆酸钾添加浓度对铝基 PEO 涂层热物理性能的影响*

朱剑威^{1,2} 李国栋^{1,2} 马飞³ 黄国龙³ 齐少豹³ 郭灵燕³
李光^{1,2} 夏原^{1,2}

(1.中国科学院力学研究所 北京 100190;
2.中国科学院大学材料科学与光电工程中心 北京 100049;
3.潍柴动力股份有限公司 潍坊 261061)

摘要: 为了研究氟锆酸钾 (K_2ZrF_6) 添加对铝基 PEO 涂层热物理性能的影响。在硅酸盐-氢氧化钠电解液体系下,通过掺杂不同浓度的氟锆酸钾 (0, 0.5, 1.5 和 3 g/L) 使用等离子体电解氧化技术 (PEO) 在纯铝基体表面制备得到了氧化铝-氧化锆复合陶瓷涂层。采用 DSC 以及 LFA 对涂层的热物理性能 (比热容、热导率) 进行了表征,并通过 SEM、XRD、EDS 等测试手段分析不同添加浓度下铝基 PEO 陶瓷涂层的显微形貌以及相结构组成,对其变化趋势及对热物理性能的影响机理进行讨论与分析。结果表明:氟锆酸钾掺杂后,涂层相结构主要由 $\alpha-Al_2O_3$ 、 $\gamma-Al_2O_3$ 、莫来石与 $t-ZrO_2$ 组成;随着添加浓度的增加,陶瓷涂层的生长速率不断提高、内部的微孔数量增多、氧化锆含量持续上升,涂层密度先下降后增加,涂层表面出现局部放电现象;锆元素掺杂后涂层比热容呈现出波动下降趋势,热导率数值显著降低,当氟锆酸钾添加浓度为 1 g/L 时,涂层的热导率最低,为 0.148 W/(m·K) 较添加前降低了 72.5%。对于纯铝基体,在硅酸盐体系电解液引入氟锆酸钾成分可以有效降低涂层的热导率,提高涂层的隔热性能。

关键词: 氟锆酸钾; 等离子体电解氧化; 陶瓷涂层; 比热容; 热导率

中图分类号: TG148

Effects of K_2ZrF_6 Concentration on Thermo-physical Properties of Aluminum Based PEO Coating

ZHU Jianwei^{1,2} LI Guodong^{1,2} MA Fei³ HUANG Guolong³ QI Shaobao³
GUO Lingyan³ LI Guang^{1,2} XIA Yuan^{1,2}

(1. Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;
2. Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering,
University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
3. Weichai Power Co., Ltd, Weifang 261061, China)

Abstract: In order to explore the influence of K_2ZrF_6 on thermal-physical properties and improve the thermal insulation performance of aluminum based PEO coating, in this paper, plasma electrolytic oxidation (PEO) was used to deposit $Al_2O_3-ZrO_2$ ceramic coating on aluminum substrate with different K_2ZrF_6 addition (0, 0.5, 1.5 and 3 g/L) in the $NaSiO_3-NaOH$ electrolyte. Thermo-physical properties of ceramic coating were tested by differential scanning calorimeter (DSC) and laser flash method (LFA), and the mechanism of that properties were discussed by analyzing the variation of surface/cross-section morphology, phase structure and element content using SEM, XRD and EDS. The result shows that ceramic coatings phase structure in K_2ZrF_6 containing electrolytes mainly consists of $\alpha-Al_2O_3$, $\gamma-Al_2O_3$, mullite and $t-ZrO_2$; with the increase of the K_2ZrF_6 , the growth rate and micro pore amounts increase, which means the micro-discharge is more intense through the reaction process; the density of coating decrease first and then increase, and the partial discharge appeared when the K_2ZrF_6 was 3 g/L. With the addition of K_2ZrF_6 , the specific heat capacity of the

* 国家自然科学基金资助项目(51871230, 51701229)。

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51871230&51701229).

coating showed a fluctuating decreasing trend, and the heat conductivity decreased significantly. When the added concentration of K_2ZrF_6 was 1g/L, ceramic coating has the minimum heat conductivity of 0.148 W/(m·K), which is less than normal 8YSZ coating (1.68~2 W/(m·K)) and decreased by 72.5% compared with that before K_2ZrF_6 adding. Besides, the coating at 1g/L K_2ZrF_6 addition also has a lower volume heat capacity (681 kJ/(m³·K)) compared with 8YSZ (>2 500 kJ/(m³·K)) and SiRPA coating (1 300 kJ/(m³·K)). As the thermal barrier coating for internal combustion engine, characteristic of low volume heat capacity can prevent intake air heating and reduce the heat loss. In conclusion, for aluminum substrate, the addition of K_2ZrF_6 in silicate electrolyte can increase the amount of micro-pores, effectively reduce the thermal conductivity and improve the thermal insulation performance of PEO coating.

Keywords: K_2ZrF_6 ; PEO; ceramic coating; specific heat capacity; heat conductivity

0 前言

随着发动机技术的发展以及“国六”法规全国范围内的普及,柴油发动机面临着更严格的排放标准^[1-2],而降低排放的同时意味着燃烧室内爆发压力的增加^[3],这对柴油发动机零部件的强度、可靠性以及热疲劳性能都提出了更高的要求。然而,传统铝合金材料已经远远无法适应高性能柴油机尤其是重型柴油机的工作环境^[4]。其中,钢活塞因其具有机械强度高、热膨胀系数低、高温性能稳定等优势^[5-7],可承受大马力发动机中更高的温度和爆发压力^[8],是目前国内外公司在高性能中重型柴油机活塞材料的研究重点^[9-11]。同时,为了进一步提高柴油机的热效率以及保护基体,通常需要在钢活塞表面制备一层热障涂层^[12]。

由于静止空气热导率仅为 0.026 W/(m·K),涂层中孔隙率的引入将显著的提高涂层的隔热性能,因此高孔隙率结构是热障涂层发展的重要方向。BERTRAND 等^[13]采用纳米团聚粉末制备了具备纳米尺度微孔的热障涂层,其热导率最低可达到 0.7 W/(m·K); NOBORU 等^[14]通过等离子体喷涂方法在钢活塞表面制备了一种高孔隙(60%)的高效二氧化锆复合涂层,但是由于当孔隙率超过设计要求时会严重影响涂层的力学性能^[15],导致恶劣工作环境中其会在热应力作用下失效破坏;另外,由于喷涂技术中涂层与基体以机械结合为主^[16],其结合强度受到了较大的限制。因此,等离子体电解氧化技术作为一种原位生长涂层技术,以其冶金结合的优势^[17],成为了解决高孔隙率与高结合力之间矛盾的重要途径之一。

等离子体电解氧化(Plasma electrolytic oxidation, PEO)是一种在电解液中通过高压放电在阀金属表面形成基体元素为主的陶瓷化技术,具备结合力高、生长速率快、隔热性能好等典型优势^[18-19],被广泛的用于内燃机零部件防护领域;同时,PEO 技术中

的微弧放电与气体喷射特征有利于萌生复杂的多孔结构^[20],从而形成大量封闭气室。但是,由于钢基体本身无法进行常规 PEO 处理,国内外常用技术是通过热浸镀^[21-22]或激光熔覆^[23-24]等方法在钢基体表面预制镀铝结合层,然后在其表面形成钢-铝-陶瓷复合涂层,PEO 的实际作用对象是镀铝层。目前而言,纯铝形成的氧化铝陶瓷涂层结构较为单一,其隔热性能还具备较大的优化空间,复合 PEO 涂层技术成为提高陶瓷涂层防护指标的重要策略。其中,二氧化锆具有高熔点、低热膨胀系数、化学性质稳定^[25-26]等性质,是重要的耐高温材料以及增韧强化掺杂组分。但是,目前复合 PEO 陶瓷涂层中的氧化锆掺杂研究主要以提高耐腐蚀性能与耐磨性能为主,对于锆元素复合 PEO 涂层的热物理性能研究较为缺乏。

鉴于此,文中以纯铝为试验基体,通过扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射仪(XRD)、差示扫描量热仪(DSC)以及激光导热仪(LFA)等方法,研究分析氟锆酸钾(K_2ZrF_6)添加浓度对铝基 PEO 涂层生长特性、显微形貌、相结构以及热物理性能的影响。

1 试验材料及方法

试验基材为铸铝,尺寸为 $\Phi 38$ mm×6 mm 的薄圆片,试样侧边开 3 mm 的圆孔并攻丝,用于连接电源。试验前依次使用 50~1500 号的砂纸对试样表面打磨至哑光,并使用金属清洗剂、去离子水和无水乙醇超声清洗。干燥后使用光洁导线连接铝片悬挂浸入电解液中,以试样为阳极,电解槽壁为阴极,电解槽壁内设有循环冷却水管道,保证试验期间电解液温度低于 35℃。工作期间使用自动搅拌系统对电解液进行匀速搅拌以保证溶液的均匀性并辅助降温。试验溶液采用硅酸盐系电解液,主要成分包括硅酸钠和氢氧化钠。电参数与电解液参数如表 1 所示,并在此基础上添加系列浓度的氟锆酸钾。前期

试验证明,当添加量超过 3 g/L 后,会导致基材表面在 30 min 时出现严重的烧蚀性大火花,导致局部涂

层破坏,所以试验氟锆酸钾添加浓度分别为 0、0.5、1 和 3 g/L 共 4 组。

表 1 基本电参数和电解液参数

Table 1 Experimental electrolyte parameters and electrical parameters

Parameter	Frequency	Na ₂ SiO ₃	NaOH	K ₂ ZrF ₆	Forward current	Negative current	Duty cycle
Value	200 Hz	18 g/L	0.5 g/L	0.5~3 g/L	4.5 A	4.5 A	45%/50%

试验中使用涡流测厚仪测量陶瓷涂层的平均厚度;采用 SUPRA55 型号扫描电子显微镜(SEM)对 PEO 表面和截面形貌进行表征,并且使用能谱仪(EDS)进行元素成分检测,面扫描时间均为 5 min;使用 D/max-2500/PC 型号 X 射线衍射仪(XRD)对涂层的相组成进行分析(扫描速度:2°/min);热物理参数方面,使用差示扫描量热仪(DSC)耐驰 404C 测量涂层的吸放热曲线,通过与标准物蓝宝石对比计算得到涂层的比热容;使用激光闪烁法(LFA)测量涂层的热扩散系数,并通过计算得到涂层的热导率,测试设备为德国耐驰 LAF467 Hyper flash。热物理性能测试温度均采用活塞顶面的平均温度(300℃)。

2 结果与讨论

2.1 涂层生长速率

图 1 所示为涂层的生长速率变化曲线。可以看出,随着氟锆酸钾浓度的增加,涂层生长速率呈现上升趋势,当添加浓度为 3 g/L 时,涂层的生长速率最高,约为未添加组生长速率的 1.8 倍。这主要是由于氟锆酸钾在电解液中会分解产生 F⁻ 与 Zr⁴⁺,离子浓度的提高会增加 PEO 电解液的电导率,从而提高了电流的利用效率,促进了等离子电解氧化的反应进程,所以 PEO 过程中放电火花就更加剧烈和密集,涂层的生长速率也因此提高。

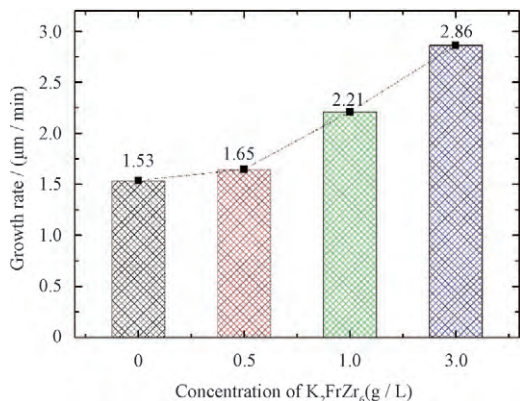


图 1 K₂FZr₆ 浓度对涂层生长速率的影响

Fig. 1 Growth rate of PEO coatings with different K₂FZr₆ addition

2.2 显微形貌

图 2 为不同氟锆酸钾浓度下 PEO 涂层的表面微观形貌。由图 2 可知,涂层表面凹凸不平,存在大量的孔洞及烧结堆砌物,涂层表面都呈现明显的“火山口”结构,这是由于反应过程中微区放电形成的瞬时高温高压(10³~10⁴ K,10²~10³ MPa)将熔融态氧化铝从放电通道喷射而出,熔融物质遇冷凝固后产生固态堆砌物。随着氟锆酸钾添加浓度的不断增加,电解液的电导率提高,火花放电剧烈程度越来越高,增加了局部放电效应,所以涂层表面粗糙度增加。

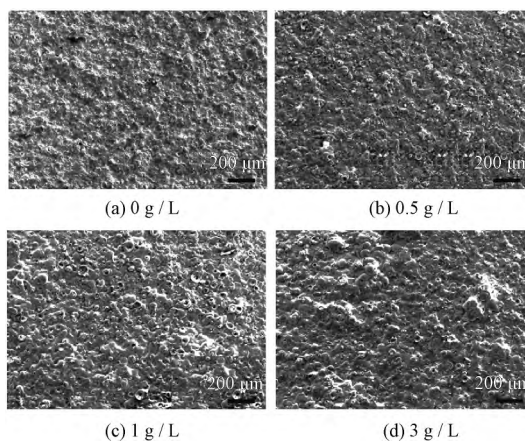


图 2 K₂FZr₆ 添加涂层表面形貌

Fig. 2 Surface morphology of PEO coatings with different K₂FZr₆ addition

另外,由于等离子体微区反应在高温高压环境下产生气体喷射现象^[20],所以在陶瓷涂层烧结结构表面布满大量的微纳米孔洞,甚至产生大孔包含小孔的嵌套式孔洞,形成“蜂窝”结构(如图 3)。

涂层的截面形貌变化如图 4 所示,PEO 陶瓷涂层与铝基体结合紧密,颜色较深,靠近基体内侧为致密层,靠近外侧的为具有孔隙结构的疏松层。可以看出,氟锆酸钾添加会显著影响涂层的截面形貌:当添加浓度较小(0.25 g/L)时,涂层截面微孔数量降低,致密性较高,这是由于氟锆酸钾在电解液中提供了 F⁻,而微量 F⁻ 可以提高涂层的均匀性^[27];但是随着离子浓度的逐渐提

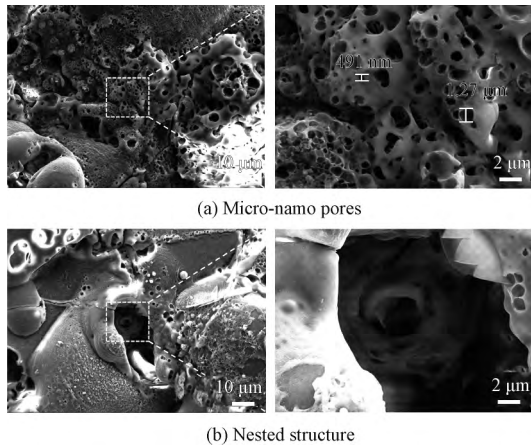
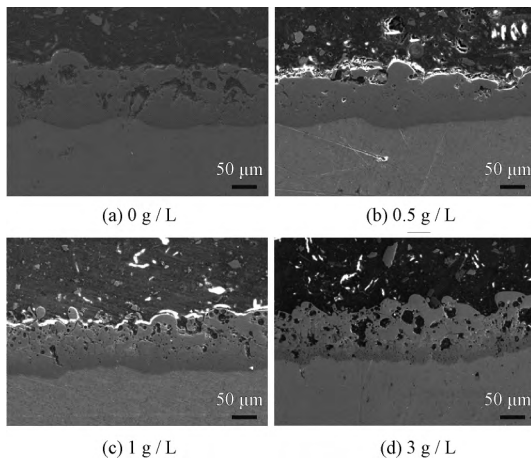


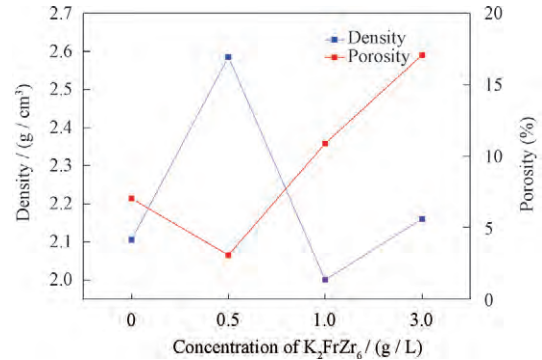
图3 涂层表面微纳米/嵌套式孔洞

Fig. 3 Micro-nano/nested pores on surface of PEO coating

图4 不同浓度 K_2FZr_6 添加 PEO 涂层截面形貌变化Fig. 4 Cross section morphology of PEO coatings with different K_2FZr_6 addition

高,电解液电导率上升,原位生长过程中的火花放电、气体喷射现象更加剧烈和密集。所以,涂层中微孔数量逐渐增多,并且开始出现孔径较大的微孔。

不同添加浓度涂层密度如图5所示。可以看出,当氟锆酸钾添加浓度为0.5 g/L时,涂层的孔隙率有所降低,同时,氧化锆的密度为氧化铝的2倍左右,所以随着涂层微孔结构的减少以及高密度氧化锆相的增加,涂层密度也随之提高;随着氟锆酸钾添加浓度的进一步提高,涂层孔隙率增加,又会导致涂层密度出现下降趋势。但是,当添加浓度为3 g/L时,涂层密度并没有随孔隙率增加而降低,这主要是由于高密度氧化锆相的进一步增加,氧化锆含量对密度的影响超过了孔隙率对密度的影响,因此在孔隙率与成分结构的相互作用下,涂层密度呈波动变化趋势。

图5 K_2FZr_6 浓度变化对 PEO 涂层密度与截面孔隙率的影响Fig. 5 Density and porosity of PEO coatings with different K_2FZr_6 addition

2.3 元素组成及相结构

图6为PEO涂层XRD图谱。可以看出,当未进行锆盐掺杂时,所获得的涂层结构主要由 $\alpha-Al_2O_3$ 、 $\gamma-Al_2O_3$ 与莫来石组成,其中Al相为基体相。当氟锆酸钾添加浓度为0.5 g/L时,由于添加量较小,涂层结构取向尚未发生明显的变化;随着添加浓度的增加,涂层中莫来石、 $\alpha-Al_2O_3$ 晶体结构取向逐渐降低甚至消失,并且在 $20^\circ \sim 30^\circ$ 左右出现明显的非晶“馒头峰”,XRD图谱中也开始出现四方相二氧化锆($t-ZrO_2$)结构。该变化说明在PEO过程中锆盐中的Zr元粒子在电场作用下向基体迁移^[26],并在高温高压下在基体表面反应生成了高温相 $t-ZrO_2$,同时,高弹性模量的 Al_2O_3 相包裹在 ZrO_2 相周围,阻止 $t-ZrO_2$ 向 $m-ZrO_2$ 的转变,从而起到稳定 $t-ZrO_2$ 的作用,因此涂层中氧化锆主要以 t 型结构存在。

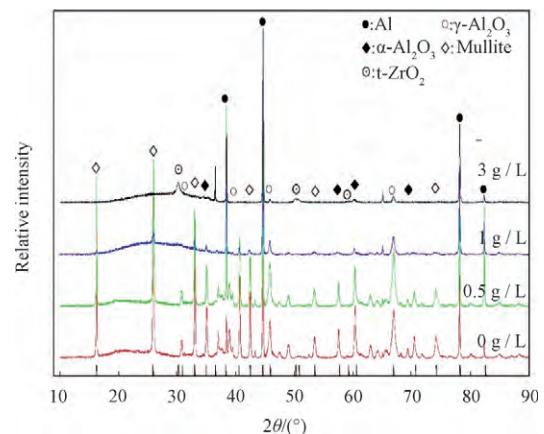
图6 不同浓度 K_2FZr_6 添加涂层 XRD 图谱Fig. 6 XRD patterns of PEO coatings at different K_2FZr_6 addition

图7中左图为不同添加浓度涂层内锆元素原子百分比含量变化曲线,右图为涂层截面的锆元素面扫描分布图,可以看出,图6a中呈均匀散点分布的

锆元信号为背底误差,涂层本身并没有锆元素存在;当氟锆酸钾添加浓度为 0.5 g/L 时,由于涂层中锆元素含量较少,涂层截面中锆元素分布散点与背底对比度并不明显,仅能简单的辨认出截面轮廓;随着添加浓度的增加,涂层内锆元素含量逐渐上升,涂层截面

面扫中锆元素的相对强度也随之增大,当氟锆酸钾添加浓度为 3 g/L 时已经可以在面扫描图像通过锆元素散点分布清晰地辨别出涂层的截面形貌,此时涂层内锆元素原子含量比 1 g/L 时增加了近 1.5 倍,这是浓度为 3 g/L 时涂层密度上升的重要原因。

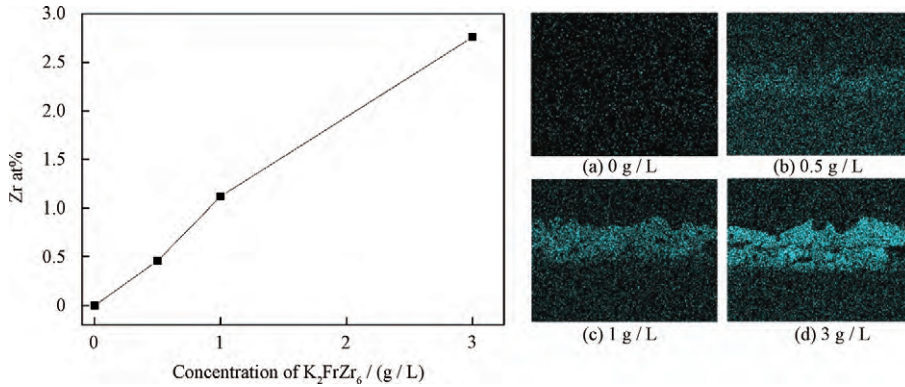


图 7 不同浓度 K₂FZr₆ 添加涂层锆元素含量变化曲线(左) 不同浓度 K₂FZr₆ 添加涂层截面锆元素面扫图像(右)

Fig. 7 Zirconium content of PEO coatings with different K₂FZr₆ addition (left) cross section map scanning (Zr) data with different K₂FZr₆ addition (right)

2.4 比热容

比热容与材料的成分、结构、晶格振动等因素密切相关,由于 PEO 涂层中存在大量非晶物质及复杂的中间化合物,因此文中仅针对 XRD 图谱中的主要因素进行分析。图 8 为不同浓度氟锆酸钾添加的涂层比热容变化曲线,随着添加浓度提高,比热容呈下降趋势,这是由于氧化锆相的比热容低于氧化铝相,随着氟锆酸钾添加浓度的提高,涂层内部氧化锆相含量不断增加,所以比热容呈降低趋势。同时,比热容曲线还呈现波动变化的特征,这是由于氟锆酸钾的添加导致 PEO 放电特性发生改变,从而引起涂层内部的非晶取向以及铝-硅、锆-硅中间化合物组分含量的变化。因此,在多因素作用下,涂层比热容随锆盐添加浓度的增加呈波动降低趋势。

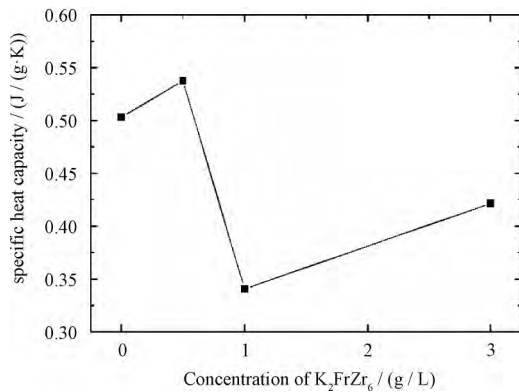


图 8 氟锆酸钾添加浓度对 PEO 涂层比热容的影响(300 °C)

Fig. 8 Specific heat capacity of PEO coatings with different

结合密度与比热容数据,可以计算得到涂层的体积热容。体积热容反映的是相同厚度下热障涂层对温度变化的热响应速度。研究发现,低热容涂层所产生的“波动隔热”效应可以减少内燃机热损失^[28-29]。当氟锆酸钾添加浓度为 1 g/L 时,涂层的体积热容为 681 kJ/(m³·K),低于常用 8YSZ 涂层(>2 500 kJ/(m³·K))与 SiRPA 涂层(1 300 kJ/(m³·K))^[28,30]。

2.5 热导率

陶瓷涂层热导率的计算公式为

$$\gamma = \alpha \rho c$$

式中 ρ 为密度, c 为比热容, γ 和 α 分别为热导率和热扩散系数。

图 9 所示为涂层热导率变化曲线。涂层的热导率随氟锆酸钾添加浓度增加呈现先下降后上升的趋

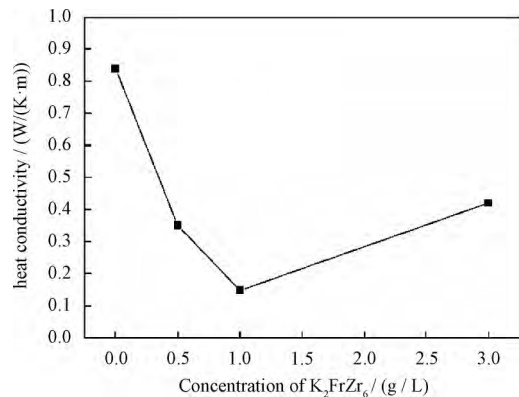


图 9 氟锆酸钾添加浓度对 PEO 涂层热导率的影响(300 °C)

Fig. 9 Heat conductivity of PEO coatings with different

势 相比于未经掺杂的陶瓷涂层, 钼盐添加后涂层热导率均有降低。其中, 当添加浓度为 1 g/L 时, 涂层的热导率最低, 为 0.148 W/(K·m)。当添加浓度为 3 g/L 时, 由于涂层密度与比热容的增加, 并且较大的孔径以及孔隙率的增加会造成大量通孔结构, 导致对流传热增强^[31], 从而导致了热导率的回升。

3 结论

(1) 少量氟钼酸钾的添加可以增加 PEO 陶瓷涂层的致密性, 随着浓度的增加, 涂层的生长速率不断上升, 微孔数量增加, 涂层整体趋于疏松状态; 而过量氟钼酸钾的添加, 反而会造成涂层表面产生烧蚀性火花, 会导致涂层粗糙度增加。

(2) 在硅酸盐体系电解液中, 添加氟钼酸钾的复合 PEO 涂层主要由 α -Al₂O₃、 γ -Al₂O₃、莫来石与 t-ZrO₂ 组成, 随着添加浓度的增加, 涂层内部 ZrO₂ 相含量上升, α -Al₂O₃、莫来石等相结构取向降低, 并且产生更多的非晶物质。

(3) 氟钼酸钾的添加可以显著降低涂层热导率。当添加浓度为 1 g/L 时, 涂层的热导率最低, 为 0.148 W/(K·m)。这主要是由于其综合了氧化钼相的低比热容以及氧化铝相的低密度特点; 同时, 等离子体电解氧化中的气体喷射易于形成大量微纳米气室, 有利于构成封闭空气层, 提高涂层的隔热性能。

(4) 涂层比热容随氟钼酸钾添加浓度的增加呈波动下降趋势, 当添加量为 1 g/L 时, PEO 陶瓷涂层具有较低的体积热容, 为 681 kJ/(m³·K), 低于常用 8YSZ 以及 SiRPA 涂层。

参 考 文 献

- [1] 万川, 邹笔锋, 吴星, 等. 重型柴油机尾气后处理技术研究现状及趋势[J]. 内燃机与配件, 2020(24): 67-72.
WAN C, ZOU B F, WU X, et al. Research status and development of exhaust after-treatment technology for heavy-duty diesel engines [J]. Internal Combustion Engine & Parts, 2020(24): 67-72. (in Chinese)
- [2] 危红媛, 周华, 颜燕, 等. 我国重型柴油车排放标准的发展历程. 小型内燃机与车辆技术, 2020, 49(6): 79-87.
WEI H Y, ZHOU H, YAN Y, et al. The development of diesel fuelled heavy-duty vehicle emission standards in China [J]. Small Internal Combustion Engine And Vehicle Technique, 2020, 49(6): 79-87. (in Chinese)
- [3] 曹爽. 满足国六排放的柴油机性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2017.
CAO S. Research on diesel engine performance meeting the national stage VI emission regulation [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2017 (in Chinese).
- [4] 王建军, 胡鑫帅, 陈艳杰, 等. 发动机活塞演变过程及锻钢活塞研究[J]. 锻造与冲压, 2020(5): 43-45.
WANG J J, HU X S, CHEN Y J, et al. Research on evolution process of engine piston and steel piston [J]. Forging & Metal forming, 2020(5): 43-45. (in Chinese)
- [5] SCHNEIDER S, SCHREER K, EHNIS H, et al. System comparison of steel & aluminum pistons for PC diesel engines [J]. MTZ Worldwide, 2013, 7(10): 32-37.
- [6] 曾少波. 重型车用柴油机活塞结构及材料的发展趋势[J]. 汽车工艺师, 2016(6): 75-77.
CAO Shaobo. Development trend of structure and material for heavy-duty diesel engine [J]. Auto Manufacturing Engineer, 2016(6): 75-77. (in Chinese)
- [7] SCHNEIDER S, SCHREER K, EHNIS H, et al. Systemvergleich von aluminium-und stahlkolben für pkw-dieselmotoren [J]. MTZ Motortech, 2013(74): 768-773.
- [8] 石小明. 高强度柴油机锻钢活塞设计[D]. 济南: 山东大学, 2017.
SHI X M. Design of highly-strengthened diesel forged steel piston [D]. Jinan: Shandong University, 2017. (in Chinese)
- [9] 李鹏. 国外商用车发动机活塞的技术发展趋势[J]. 汽车工艺与材料, 2011(2): 17-21.
LI P. Technical development trend of foreign commercial vehicle engine piston [J]. Automobile Technology & Material, 2011(2): 17-21. (in Chinese)
- [10] 金广山, 许胜, 任瑞俊, 等. 加强型钢制活塞精密成形工艺研究与应用[J]. 锻造与冲压, 2020(15): 36-38.
JIN G S, XU S, REN R J, et al. Research and application of precision forming technology of reinforced steel piston [J]. Forging & Metal forming, 2020(15): 36-38. (in Chinese)
- [11] BABERG A, FREIDHAGER M, MERGLER H, et al. Aspects of piston material choice for diesel engines [J]. MTZ Worldwide, 2012(73): 26-30.
- [12] RUPANGUDI S, RAMESH C, VEERABHADHRAPPA K, et al. Study of effect of coating of piston on the performance of a diesel engine [J]. SAE International Journal of Materials & Manufacturing, 2014, 7(3): 633-637.
- [13] BERTRAND G, BERTRAND P, ROY P, et al. Low conductivity plasma sprayed thermal barrier coating using hollow PSZ spheres: Correlation between thermal physical properties and microstructure [J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(10): 1994-2001.
- [14] NOBORU U, HIDEAKI O. A new piston insulation concept for heavy-duty diesel engines to reduce heat loss from the wall [J]. Sae International Journal of Engines, 2017, 10(5): 2017-24-0161.
- [15] 贾涵, 高培虎, 郭永春, 等. 热喷涂热障涂层孔隙与涂层性能关系研究进展[J]. 表面技术, 2018, 47(6): 151-160.
JIA H, GAO P H, GUO Y C, et al. Relationship between pores on thermal sprayed thermal barrier coatings and coating properties [J]. Surface Technology, 2018, 47(6): 151-160. (in Chinese)

- [16] 刘明,陈书赢,马国政,等.热喷涂涂层/基体异质界面结合强度优化理论与方法现状研究[J].机械工程学报,2020,56(10):64-77.
LIU M, CHEN S Y, MA G Z, et al. Research status of optimization theory and method of thermal spraying coating/substrate heterogeneous interface bonding [J]. Journal of Mechanical Engineering, 2020, 56(10): 64-77. (in Chinese)
- [17] 郑艺,吴国瑞,张胜超,等.微弧氧化6061铝合金复合板轧制工艺及结合机理[J].金属热处理,2014,39(3):36-40.
ZHENG Y, WU G R, ZHANG S C, et al. Rolling process and bonding mechanism of micro-arc oxidation 6061 aluminum alloy clad plate[J]. Heat Treatment of Metals, 2014, 39(3): 36-40. (in Chinese)
- [18] YU X W, YAN Z C, QIN H L, et al. In-situ growth of nanostructured catalytic coatings via one-step plasma electrolytic oxidation[J]. Applied Surface Science, 2019, 479: 738-744.
- [19] SAIKIRAN A, HARIPRASAD S, ARUN S, et al. Effect of electrolyte composition on morphology and corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation coatings on aluminized steel [J]. Surface & Coatings Technology, 2019, 372.
- [20] 陈显明,罗承萍,刘江文.镁合金微弧氧化表面层多孔结构的形成机制[J].材料保护,2009,42(1):1-4,89.
CHEN X M, LUO C P, LIU J W. Mechanisms for the formation of porous micro-arc oxidation coatings on magnesium alloys [J]. Journal of Materials Protection, 2009, 42(1): 1-4, 89. (in Chinese)
- [21] 赵杰夫,楚珑晟,刘俊,等.表面微弧氧化处理对不锈钢与环氧树脂粘接性能的影响[J].金属热处理,2020,45(3):92-97.
ZHAO J F, CHU L S, LIU J, et al. Effect of micro-arc oxidation treatment on adhesion properties between stainless steel and epoxy resin [J]. Heat Treatment of Metals, 2020, 45(3): 92-97. (in Chinese)
- [22] 黄元林,孙晓峰,李占明,等.20钢基体表面热浸镀铝+微弧氧化复合处理研究[J].装甲兵工程学院学报,2015,29(3):105-107.
HUANG Y L, SUN X F, LI Z M. Study on composite treatment of 20 steel substrate by hot dip aluminum and micro-arc oxidation [J]. Journal of Academy of Armored Force Engineering, 2015, 29(3): 105-107. (in Chinese)
- [23] 贺星,孔德军,宋仁国.S355海洋钢表面微弧氧化复合膜层耐腐蚀性能[J].工程科学学报,2019,41(9):1152-1161.
HE X, KONG D J, SONG R G. Corrosion resistance of micro-arc oxidation composite coatings on S355 offshore steel [J]. Chinese Journal of Engineering, 2019, 41(9): 1152-1161. (in Chinese)
- [24] 孙敏,吴国龙,王晔,等.316L表面激光熔覆复合微弧氧化制备陶瓷涂层[J].表面技术,2019,48(2):24-32.
SUN M, WU G L, WANG Y, et al. Ceramic coating prepared by laser cladding and composite micro-arc oxidation on 316L surface [J]. Surface Technology, 2019, 48(2): 24-32. (in Chinese)
- [25] DEMIRKIRAN A S, ÇELİK E, YARGAN M, et al. Oxidation behaviour of functionally gradient coatings including different composition of cermets [J]. 2001, 142: 551-556.
- [26] 陈宏,白文哲,郝建民,等.锆盐浓度对2A12铝合金微弧氧化陶瓷层的组织与耐腐蚀性的影响[J].热加工工艺,2020,49(20):96-101.
CHEN H, BAI W Z, HAO J M, et al. Effect of zirconium salt concentration on microstructure and corrosion resistance of micro-arc oxidation ceramic coating on 2A12 aluminum alloy [J]. Hot Working Technology, 2020, 49(20): 96-101. (in Chinese)
- [27] LIANG J, GUO B G, TIAN J, et al. Effect of potassium fluoride in electrolytic solution on the structure and properties of micro-arc oxidation coatings on magnesium alloy [J]. Applied Surface Science, 2005, 252(2): 345-341.
- [28] KOGO T, HAMAMURA Y, NAKATANI K, et al. High efficiency diesel engine with low heat loss combustion concept—Toyota's inline 4-Cylinder 2.8-liter ESTEC 1GD-FTV engine [C]//SAE World Congress & Exhibition, 2016.
- [29] KAWAGUCHI A, IGUMA H, YAMASHITA H, et al. Thermo-swing wall insulation technology: A novel heat loss reduction approach on engine combustion chamber [J]. SAE international, 2016.
- [30] SONG X W, XIE M, ZHOU F. High-temperature thermal properties of yttria fully stabilized zirconia ceramics [J]. Journal of Rare Earths, 2011, 29(2): 155-159.
- [31] 刘静静,李远兵,李亚伟,等.隔热材料的热导率与孔径分布的相关性研究[J].耐火材料,2016,50(5):335-339. LIU J J, LI Y B, LI Y W, et al. Correlation of thermal conductivity and pore size distribution of insulating refractories [J]. Refractories, 2016, 50(5): 335-339. (in Chinese)

作者简介:李光,男,1972年出生,博士,副研究员。主要研究方向为材料表面科学及薄膜技术。

E-mail: lghit@imech.ac.cn

夏原(通信作者),男,1963年出生,博士,研究员。主要研究方向为材料表面科学及薄膜技术。

E-mail: xia@imech.ac.cn