

气凝胶预封装高焓值定型相变水性 热控涂层制备与性能研究

孙理理¹, 陈红波², 王树浩³, 李炜¹, 王萌¹, 李俊峰¹,
姜舟¹, 贺晨¹, 雷辉¹, 孟凡辉¹, 曾一兵¹

(1.航天材料及工艺研究所, 北京 100076; 2.北京宇航系统工程研究所, 北京 100076;
3.火箭军装备部驻北京地区第一军事代表室, 北京 100076)

摘要: **目的** 研制一种气凝胶预封装的高焓值定型相变水性热控涂层。**方法** 以烷烃类相变材料为功能填料, 研究了相变材料与常用溶剂的相容性, 及不同预封装方式对涂层性能的影响。通过优化配方设计, 制备出一种可以采用喷涂施工方式的高焓值定型相变水性热控涂料。**结果** 以水性树脂作为基料, 以气凝胶作为预封装材料, 当 $m(\text{相变材料(二十二烷)}) : m(\text{水性树脂}) : m(\text{气凝胶}) = 5 : 2.5 : 1$ 时, 涂层相变焓可达 139.3 J/g, 涂层表面不开裂, 且在高于相变温度时不发生渗漏, 可弥补传统相变材料在复杂形貌结构件应用困难、结合不紧密的缺点。**结论** 创新地采用 SiO_2 气凝胶将烷烃类相变材料吸入孔隙中进行预封装, 后将预封装的相变材料加入水性树脂中, 制备成兼具有机成膜物柔性的高焓值定型相变水性热控涂层, 在力学性能优异的树脂包裹下, 可避免其在形变时发生脆性断裂。涂料简单易行的施工方式, 使其不再受被保护部件复杂形状的限制, 从而极大地拓展了相变材料的应用范围。

关键词: 气凝胶; 预封装; 相变; 热控; 涂料

中图分类号: TG174.46 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2021)03-0255-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.03.026

Preparation and Performance of Aerogel Pre-encapsulated High Enthalpy Shaped Phase Change Waterborne Thermal Control Coating

SUN Li-li¹, CHEN Hong-bo², WANG Shu-hao³, LI Wei¹, WANG Meng¹, LI Jun-feng¹,
JIANG Zhou¹, HE Chen¹, LEI Hui¹, MENG FAN-hui¹, ZENG Yi-bing¹

(1.Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076, China; 2.Beijing
Institute of Aerospace Systems Engineering, Beijing 100076, China; 3.The First Military Representative
Office of the Rocket Army Equipment Department in Beijing Area, Beijing 100076, China)

ABSTRACT: The purpose of this research is to develop an aerogel pre-encapsulated high enthalpy shaped phase change waterborne thermal control coating. By using alkane phase change materials as functional fillers, the compatibility of phase

收稿日期: 2020-10-30; 修订日期: 2020-12-15

Received: 2020-10-30; Revised: 2020-12-15

作者简介: 孙理理 (1990—), 女, 硕士, 主要研究方向为特种功能涂层。

Biography: SUN Li-li (1990—), Female, Master, Research focus: specialty functional coating.

通讯作者: 曾一兵 (1964—), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为特种功能涂层。邮箱: 13801281272@163.com

Corresponding author: ZENG Yi-bing (1964—), Male, Doctor, Professor, Research focus: specialty functional coating. E-mail: 13801281272@163.com

引文格式: 孙理理, 陈红波, 王树浩, 等. 气凝胶预封装高焓值定型相变水性热控涂层制备与性能研究[J]. 表面技术, 2021, 50(3): 255-260.

SUN Li-li, CHEN Hong-bo, WANG Shu-hao, et al. Preparation and performance of aerogel pre-encapsulated high enthalpy shaped phase change waterborne thermal control coating[J]. Surface technology, 2021, 50(3): 255-260.

change materials with common solvents and the influence of different pre-encapsulation methods on coating performance were studied. By optimizing the coating formulation, a high enthalpy shaped phase change thermal control coating was developed, which can be prepared by a spray application method. In this coating, water-based resin was used as the base material and aerogel was used as the pre-encapsulation material. When $m(\text{the phase change material (docosane)}) : m(\text{water-based resin}) : m(\text{aerogel}) = 5 : 2.5 : 1$, the phase change enthalpy of the coating could reach 139.3 J/g, no cracking existed on the coating surface, and no leakage occurred when the temperature was higher than the phase change temperature. It could make up the disadvantages of traditional phase change materials that were difficult to apply to structural parts with complex morphology and could not tightly bonded. In this research, we innovatively used SiO_2 aerogel to inhale the alkane phase change material into the pores for pre-encapsulation. When the pre-encapsulated phase change materials were added into organic resins, a high enthalpy shaped phase change waterborne thermal control coating with favorable flexibility of organic film former was prepared. As the resin has excellent mechanical properties, brittle rupture under deformation can be avoided. The simple painting method can prevent the coating from the restriction caused by the shape protected components and then greatly expand the application range of phase change materials.

KEY WORDS: aerogel; pre-encapsulation; phase change; thermal control; coating

和传统热防护材料不同的是,当相变材料达到相变温度时,它能在不升高温度的情况下吸收大量的热量,通常发生相变所需的热量可达该物体温度升高 $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 所需热量的 80~100 倍^[1]。相变储能材料不仅在相变过程中能吸收和释放巨大潜热且温度几乎保持不变,同时该方式原则上可以进行无限次的可逆操作,使其被认为是可靠性很高的被动热控手段^[2]。因此,相变储能材料在航空航天(如人造卫星、宇宙航行)和军事武器系统的温度控制方面有着重要的应用潜能^[3]。

对间断性工作组件、仪器而言,利用相变材料熔化时吸收大量潜热、凝固时放出大量潜热的特性,可用于间断性工作的电子组件、仪器的热控。如在美国国际空间站发射的用于采集冰云信息的立方卫星“ICECUBE”就应用了 3 个相变热控组件(见图 1),以保证其 MLA(混合逻辑运算集成器)、IFA(中频集成器)能始终处于 $(20 \pm 1)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。国际空间站轨道由于太阳 β 角范围是 $-75^{\circ} \sim +75^{\circ}$,立方卫星“ICECUBE”在每个运行周期会有 0~36 min 的时间位于阴影区,而为了保存电量,阴影区时 MLA 和 IFA 会停止工作,这两个原因会造成 MLA 和 IFA 周边热环境的不稳定性,而通过在 MLA 和 IFA 安装热控组件就有效地解决了该问题,保证了 MLA 和 IFA 的正常工作^[4]。

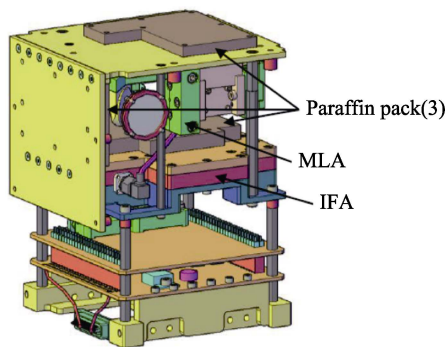


图 1 3 个相变温控组件在 MLA、IFA 上应用的示意图
Fig.1 Schematic diagram of the application of three phase change temperature control components on MLA and IFA

相变材料也可应用于热环境发生周期性变化的空间环境中航天器的热控。例如,卫星在围绕地球运行时,它在日照区和地球阴影区所接收的外热流有很大的差异,用相变材料将航天器的仪器舱或载人舱包围屏蔽起来,在日照区通过相变材料的熔化,可将太阳能贮存起来,到地球阴影区通过相变材料的凝固,可将贮存的热量释放出来,使航天器的仪器舱或载人舱保持在恒定的温度。

涂料以其方便施工、对基材结合紧密的特点而广泛应用于航天器多个型号产品的多功能表面防护领域,而以相变材料为主功能填料的涂料产品在航天型号产品中的应用尚未见报道。但在民用领域中,国内外均有大量在建筑、热红外隐身、纺织领域的相变涂层研制或应用报道^[5-13]。为弥补传统相变材料在复杂形貌结构件应用困难、结合不紧密的缺点,本文研制了一种高焓值定型相变热控涂料,其在高于相变温度时不发生渗漏,相变焓可达 139.3 J/g。

1 试验

1.1 原材料

原材料包括: SiO_2 气凝胶、溶剂型树脂、水性树脂、烷烃、相变微胶囊、二甲苯、汽油、乙酸丁酯、丙酮、去离子水、水性助剂,均为市售。

1.2 制备工艺

将熔融的烷烃类相变材料与气凝胶混合后加入水性树脂中,后补加稀释剂及水性助剂,充分搅拌均匀,制备出水性相变涂料,采用空气喷涂工艺制备涂层,令其室温固化充分。

1.3 性能检测

1) 封装效果。将制备的涂层放置于烘箱中,设

置温度至少大于相变温度 20 ℃，待达到设置温度后保温 30 min 以上，观察涂层表面是否有液态相变材料渗出。

2) 相变焓。测试涂层 DSC 曲线，对吸热峰进行分析处理，得出涂层的相变焓。

2 结果与讨论

2.1 相变材料烷烃与常用稀释剂相容性研究

涂料的成膜主要依靠大分子量的树脂，而树脂的包裹能力有限，当填料的含量过多且超过树脂的最大包裹能力时，涂层就会出现开裂等问题^[14]，因此为使制备的相变涂层具有尽可能高的相变焓，首先考虑采用直接将相变材料加入树脂中的方式制备涂料。

烷烃类相变材料一般为形状不规则块状或片状，且其粒径大小远超喷枪喷嘴直径，所以首先考虑将烷烃溶解在相应溶剂中后再与树脂进行混合。因此，研究了烷烃与不同类型常用稀释剂的相容性情况，如表 1 所示。

表 1 烷烃与常用稀释剂的相容性 Tab.1 Compatibility of alkanes with common diluents					
Solvent type	Xylene	Gasoline	Butyl acetate	Acetone	Water
Solubility	About 20%	About 20%	About 17%	About 15%	About 0%

从表 1 可以看出，烷烃与水基本不互溶，其在二甲苯和汽油中的溶解性相对较好，但仍需约 5 倍于烷烃的溶剂量才可将其溶解，需要大量溶剂。烷烃在其熔点以上为液态物质，因此尝试将液态的烷烃与溶剂进行混合，但将烷烃加热熔化后加入溶剂中时，发现烷烃会迅速在溶剂中结成形状不规则的团块，因此直接混合的方式难以获得可喷涂的相变涂料。

为减少溶剂用量，同时使烷烃能在室温状态下保持细的颗粒状以满足喷涂工艺，选择将加热熔化的烷烃在高速分散的方式下加入溶剂型树脂和乙酸丁酯的混合物中，阻止烷烃在温度骤降的环境中结成不规则的团块。为获得合适的分散工艺，探索不同分散速度对分散效果的影响，结果见表 2。

表 2 不同分散速度对分散效果的影响 Tab.2 Effects of different silica aerogels on coating properties						
Rotating speed/(r·min ⁻¹)	200	600	1000	1400	1800	2200
Dispersion effect	A large number of coarse particles are present	A large number of coarse particles are present	A few coarse particles are present	A few coarse particles are present	No coarse particles	No coarse particles

从表 2 可以看出，在 200~1400 r/min 的转速下，难以阻止烷烃在温度骤降环境中结成不规则的团块，当转速升至 1800 r/min 以上时，可获得较好的分散效果，高速旋转的分散盘可以将熔融的相变材料快速打散，同时以较高的速度抑制了相变材料在温度骤降环境下结成团块。但是分散时，附着在容器壁上的混合物因溶剂挥发会再次结成固体，该固态物质落在涂料中，其依然无法自行溶解，致使涂料中仍有粗颗粒存在，仍然无法获得具有喷涂细度的涂料。

2.2 相变填料与涂料树脂相容性研究

直接将烷烃添加入树脂与相应稀释剂的混合物

中，难以获得体系均匀、具有可喷涂工艺性的涂料，因此考虑用相变微胶囊或用多孔材料预封装的相变材料作为功能填料填充到树脂中。所选用的烷烃相变材料为二十二烷，其本身具有较高的相变焓值，通过测试其焓值为 252.3 J/g，而二十二烷相变微胶囊的焓值通常在 150 J/g 左右。SiO₂ 气凝胶是典型的纳米孔隙结构材料，其孔隙率高达 80% 以上^[15]，若用气凝胶将相变材料吸入其孔隙中，则在该预封装材料中，相变材料的含量将远高于在相变微胶囊中的含量。因此，本研究创新性地采用气凝胶对相变材料进行预封装。对二十二烷微胶囊、气凝胶预封装的二十二烷与涂料树脂的相容性进行研究，结果见表 3。

表 3 二十二烷微胶囊、气凝胶预封装的二十二烷与树脂的相容性 Tab.3 Compatibility of docosane microcapsules and docosane pre-encapsulated by aerogel with resins				
Resins	Solvent-based acrylic resin	Condensed silicone rubber resin	Addition molding silicone rubber resin	Water-based acrylic resin
Compatibility*docosane microcapsules	Good	Good	Good	Difficult to disperse
Compatibility*docosane material pre-encapsulated by aerogel	Good	Good	Good	Good

研究表明，将二十二烷微胶囊分别加入溶剂型树脂中和水性树脂中，发现二十二烷微胶囊与溶剂型树脂的相容性相对较优，但加入水性树脂中难以分散，会出现分相结块现象，因此二十二烷微胶囊较适合与

溶剂型树脂配合制备相变涂料。而将熔融的二十二烷用气凝胶吸附后，可形成松散的颗粒状物质，二十二烷均被吸附在气凝胶的孔隙里面，其粒径与所使用的气凝胶粒径相仿，无冷却后结块的现象，再加入树脂

中,可与溶剂型树脂和水性树脂均较好相容。气凝胶一般均经过疏水处理,因此用气凝胶将烷烃预封装后,在含有水的环境中,水难以深入其孔隙中,其能继续保持原有的封装率。但在含有溶剂的环境中,因其与气凝胶有良好相溶性,所以溶剂很易渗入孔隙中,同时溶剂能在一定程度上将相变材料溶解,且可以将树脂引入孔隙中,当溶剂挥发后,部分树脂依然会停留在气凝胶的孔隙中,降低了气凝胶对相变材料的封装率,因此气凝胶预封装的相变材料较适合与水性树脂体系进行配合制备水性相变涂料。

2.3 相变填料在溶剂型涂料中的添加量对涂层焓值的影响研究

将二十二烷微胶囊加入溶剂型树脂中,在保证涂层不开裂的前提下尽可能提高添加量。与纯二十二烷相比,二十二烷微胶囊本身的焓值大幅下降,其相变焓值很难大于 100 J/g。二十二烷微胶囊 DSC 曲线与其制备的最高焓值涂层 DSC 曲线如图 2—3 所示。

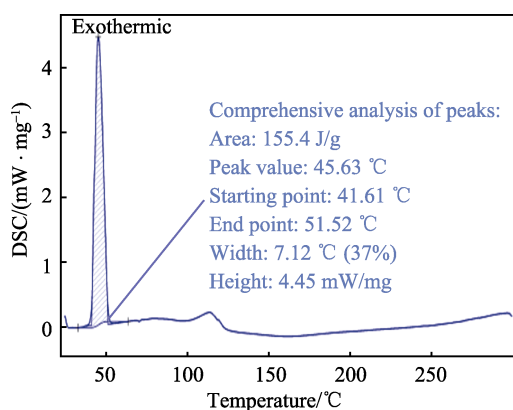


图 2 二十二烷微胶囊微胶囊 DSC 曲线
Fig.2 DSC curve of docosane microcapsule

表 4 $m(\text{水性树脂}) : m(\text{二十二烷}) = 1 : 1.5$ 时气凝胶含量对封装定型效果的影响

Tab.4 When $m(\text{waterborne resin}) : m(\text{docosane}) = 1 : 1.5$, the influence of aerogel content on the encapsulation effect

Aerogel: Docosane	1 : 2.5	1 : 5	1 : 7.5	1 : 10
Encapsulation effect	No leakage, cracking	No leakage	Small leakage on friction surface	Surface leakage

表 5 $m(\text{水性树脂}) : m(\text{二十二烷}) = 1 : 2$ 时气凝胶含量对封装定型效果的影响

Tab.5 When $m(\text{waterborne resin}) : m(\text{docosane}) = 1 : 2$, the influence of aerogel content on the encapsulation effect

Aerogel: Docosane	1 : 5	1 : 4	1 : 3	1 : 2
Encapsulation effect	No leakage	No leakage, with micro-cracks	The surface is filmed, but the bottom is slag-like	Difficult to film

通过上述研究,发现当气凝胶为二十二烷质量的 20%~25%时,气凝胶对二十二烷的预封装效果较好,因此探索气凝胶添加量在二十二烷的 20%~25%时,提高二十二烷在树脂中的添加量,探索其对成膜状态的影响,结果见表 6。

通过表 6 可以看出,在保证良好成膜状态的前提下, $m(\text{二十二烷}) : m(\text{水性树脂}) : m(\text{气凝胶}) = 5 : 2 : 1$

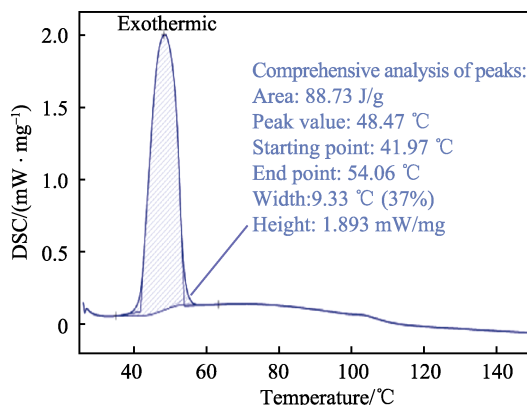


图 3 含二十二烷微胶囊涂层的 DSC 曲线
Fig.3 DSC curve of coating contains docosane microcapsule

2.4 相变填料在水性涂料中的添加量对涂层焓值的影响研究

为提高涂层的相变焓值,在保证相变过程不渗漏的前提下开展气凝胶、二十二烷、水性树脂的最佳添加比例研究。首先选定 $m(\text{水性树脂}) : m(\text{二十二烷}) = 1 : 1.5$,改变气凝胶与二十二烷的比例,制备涂层后在 70 °C 的环境下观察涂层是否有液态二十二烷渗出,开展不同气凝胶含量对封装定型效果的影响研究,结果见表 4。

由表 4 可以看出,当 $m(\text{水性树脂}) : m(\text{二十二烷}) = 1 : 1.5$ 时,气凝胶含量过多时能够较好地封装相变材料,使其在高于相变温度的环境下不发生渗漏,但是涂层表面易发生开裂;当气凝胶含量较少时,相变材料难以被有效封装,且当 $m(\text{气凝胶}) : m(\text{烷烃}) = 1 : 5$ 时,能够获得较好的封装效果及涂层外观。提高水性树脂:二十二烷质量比至 1 : 2,查看不同气凝胶含量对封装定型效果的影响,结果见表 5。涂层宏观状态如图 4 所示。

时,相变材料的含量最高,可获得相对较高的焓值,而进一步提高相变含量至 $m(\text{二十二烷}) : m(\text{水性树脂}) : m(\text{气凝胶}) = 5 : 3 : 1$ 时,已不能较好成膜。通过以上研究,预估涂料的最佳配比约为 $m(\text{二十二烷}) : m(\text{水性树脂}) : m(\text{气凝胶}) = 5 : 2.5 : 1$ 。按此比例制备涂料,喷涂制备涂层,其依然具有较好的成膜性,焓值测试结果见图 5。

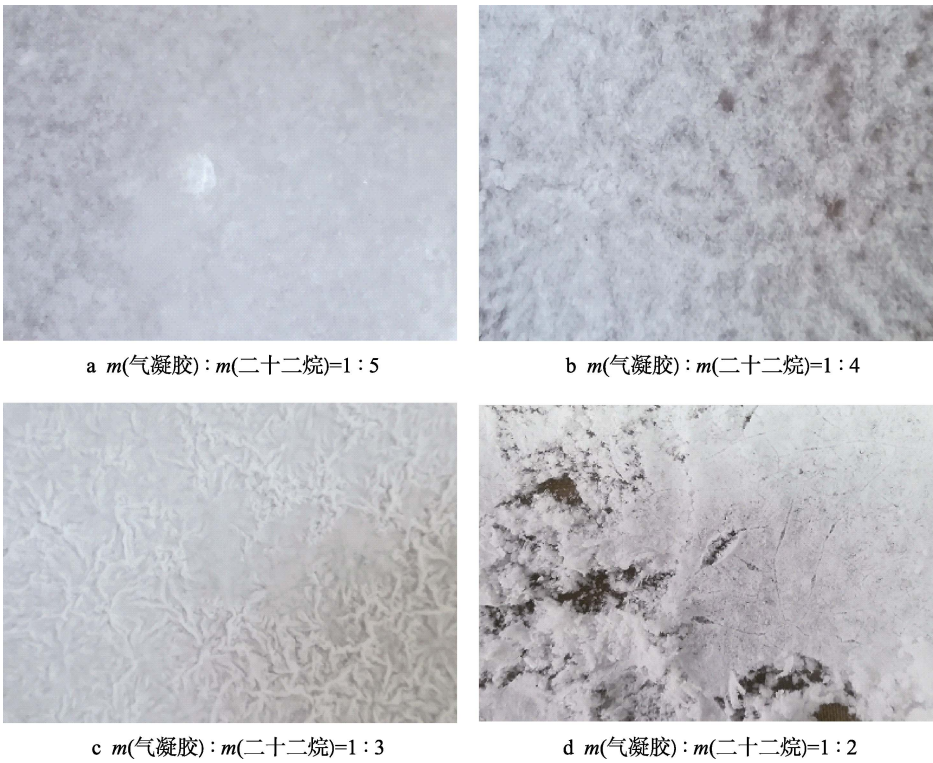


图 4 不同气凝胶含量的涂层宏观状态
Fig.4 Macroscopic state of coatings with different aerogel content

表 6 不同二十二烷含量对涂层成膜状态的影响
Tab.6 Influence of different docosane content on the film forming state of the coating

$m(\text{Resin}) : m(\text{Docosane})$	1 : 1.5	1 : 2	1 : 3
$m(\text{Aerogel}) : m(\text{Docosane})=1 : 4$	No leakage	Cracking	Cracking
$m(\text{Aerogel}) : m(\text{Docosane})=1 : 5$	No leakage	No leakage	Cracking

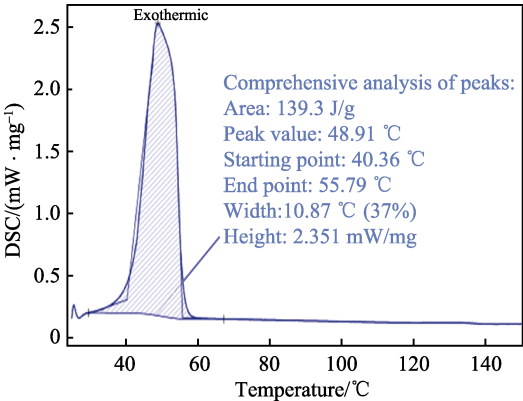


图 5 最佳定型封装比例时涂层的 DSC 曲线
Fig.5 Coating DSC curve of the best stereotype package ratio

由图 5 可知，按 $m(\text{二十二烷}) : m(\text{水性树脂}) : m(\text{气凝胶})=5 : 2.5 : 1$ 比例制备涂料，喷制的涂层焓值可达到 139.3 J/g，相对于以二十二烷相变微胶囊作为填料的最高焓值的相变涂层，焓值提高了约 40%。通过本文的研究，确定了以气凝胶作为预封装材料对烷烃类相变材料进行预封装，不仅能对烷烃类相变材料进行高效封装，而且能够提高烷烃类相变材料在涂层中的含量，所制备的涂层具有相对较高的焓值，并

且因其与水性树脂具有较好的相容性，能够实现相变涂层的绿色制造。

3 结论

- 1) 以水性树脂作为基料，以气凝胶作为预封装材料，当 $m(\text{二十二烷}) : m(\text{水性树脂}) : m(\text{气凝胶})=5 : 2.5 : 1$ 时，涂层相变焓可达 139.3 J/g。
- 2) 气凝胶预封装的高焓值定型相变热控涂层相对于以相变微胶囊作为填料的相变涂层，焓值提高了约 40%。

参考文献：

[1] RAJ K. Thermal insulation coating for spacecrafts: USA, US6939610B1[S]. 2005-09-06.
[2] 张兴祥, 王馨. 相变材料微胶囊制备与应用[M]. 北京: 北京化学工业出版社, 2009.
ZHANG Xing-xiang, WANG Xin. Preparation and application of phase change material microcapsules[M]. Beijing: Beijing Chemical Industry Press, 2009.

- [3] 闵桂荣, 张正纲. 卫星热控制技术[M]. 北京: 宇航材料出版社, 1991.
MIN Gui-rong, ZHANG Zheng-gang. Satellite thermal control technology[M]. Beijing: Aerospace Materials Press, 1991.
- [4] MICHAEL K. Paraffin phase change material for maintaining temperature stability of ice cube type of cube sats in LEO[C]//13th international energy conversion engineering conference. Orlando: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2015.
- [5] 王鑫, 樊伟杰, 王绍飞, 等. 添加纳米 SiO_2 空芯微球的水性丙烯酸涂料性能研究[J]. 装备环境工程, 2019, 16(10): 81-87.
WANG Xin, FAN Wei-jie, WANG Shao-fei, et al. Performance of waterborne acrylic coatings with nanometer SiO_2 microspheres[J]. Equipment environmental engineering, 2019, 16(10): 81-87.
- [6] 崔锦峰, 马永强, 郭军红, 等. 相变储能调温内墙涂料的研制[J]. 涂料工业, 2012(3): 1-4.
CUI Jin-feng, MA Yong-qiang, GUO Jun-hong, et al. Development of energy storage and temperature adjustment interior wall coatings[J]. Paint & coatings industry, 2012(3): 1-4.
- [7] 展义臻, 朱平, 赵雪, 等. 相变调温纺织品的应用现状[J]. 染整技术, 2007, 29(7): 5-11.
ZHAN Yi-zhen, ZHU Ping, ZHAO Xue, et al. Application of phase change temperature regulating textiles[J]. Textile dyeing and finishing journal, 2007, 29(7): 5-11.
- [8] 白韶军, 张存, 杨爱弟, 等. 热红外复合隐身涂层的性能研究[J]. 激光与红外, 2009, 39(4): 386-389.
BAI Shao-jun, ZHANG Cun, YANG Ai-di, et al. Research of the thermal infrared composite stealthy coating capability[J]. Laser & infrared, 2009, 39(4): 386-389.
- [9] 刘成楼, 隗功祥. 相变储能柔性保温隔热外墙涂料的研制[J]. 中国涂料, 2011, 26(11): 35-39.
LIU Chen-lou, KUI Gong-xiang. Preparation of phase-change energy-storage flexible thermal insulation exterior coatings[J]. China paint, 2011, 26(11): 35-39.
- [10] 孙文艳, 吕绪良, 郑玉辉, 等. 微胶囊相变材料制备及其在红外隐身涂料中的应用[J]. 解放军理工大学学报(自然科学版), 2009, 10(2): 156-159.
SUN Wen-yan, LYU Xu-liang, ZHENG Yu-hui, et al. Preparation of microencapsulated phase change materials and its application in IR stealth paint[J]. Journal of PLA University of Science and Technology Science, 2009, 10(2): 156-159.
- [11] 邵竞尧, 王文华, 姜子燕, 等. 相变微胶囊及其在红外伪装涂层中的应用[J]. 涂料工业, 2017, 47(2): 81-86.
SHAO Jing-yao, WANG Wen-hua, JIANG Zi-yan, et al. Microencapsulated phase change material and its application in infrared camouflage coating[J]. Paint & coatings industry, 2017, 47(2): 81-86.
- [12] 王永凤, 周学梅, 魏文政, 等. 相变涂层的控温性能研究[J]. 表面技术, 2013, 42(1): 113-115.
WANG Yong-feng, ZHOU Xue-mei, WEI Wen-zheng, et al. Research on the temperature control performance of phase change coating[J]. Surface technology, 2013, 42(1): 113-115.
- [13] 孙铮, 汪媛, 纪俊玲. 石蜡相变微胶囊及其调温织物的性能研究[J]. 印染助剂, 2013, 30(1): 5-7.
SUN Zheng, WANG Yuan, JI Jun-ling. Preparation of paraffin phase change microencapsules and properties of thermo-regulating fabric[J]. Textile auxiliaries, 2013, 30(1): 5-7.
- [14] WANG Jin-hai, XU Hong, BATTOCCHI Dante, et al. The determination of critical pigment volume concentration (CPVC) in organic coatings with fluorescence microscopy[J]. Progress in organic coatings, 2014, 77(12): 2147-2154.
- [15] 孙理理, 曾一兵, 卢鹍, 等. 水性隔热涂料体系制备及应用研究[J]. 表面技术, 2018, 47(5): 151-155.
SUN Li-li, ZENG Yi-bing, LU Wu, et al. Preparation and application of waterborne thermal insulation coating system[J]. Surface technology, 2018, 47(5): 151-155.

(上接第 224 页)

- [20] VOEVODIN A A, ZABINSKI J S. Load-adaptive crystalline-amorphous nanocomposites[J]. Journal of materials science, 1998, 33(2): 319-327.
- [21] ZHANG S, SUN D, FU Y, et al. Effect of sputtering target power on microstructure and mechanical properties of nanocomposite nc-TiN/a-SiN_x thin films[J]. Thin solid films, 2004, 447: 462-467.
- [22] ZHANG S, ZHANG X. Toughness evaluation of hard coatings and thin films[J]. Thin solid films, 2012, 520(7): 2375-2389.
- [23] WANG Y X, ZHANG S. Toward hard yet tough ceramic coatings[J]. Surface & coatings technology, 2014, 258: 1-16.
- [24] BEAKE B D, VISHNYAKOV V M, HARRIS A J. Nano-scratch testing of (Ti,Fe)N_x thin films on silicon[J]. Surface and coatings technology, 2017, 309: 671-679.
- [25] LAUGIER M T. An energy approach to the adhesion of coatings using the scratch test[J]. Thin solid films, 1984, 117(4): 243-249.
- [26] LAUGIER M T. Adhesion of TiC and TiN coatings prepared by chemical vapour deposition on WC-Co-based cemented carbides[J]. Journal of materials science, 1986, 21(7): 2269-2272.
- [27] BULL S J, RICKERBY D S, MATTHEWS A, et al. The use of scratch adhesion testing for the determination of interfacial adhesion: The importance of frictional drag[J]. Surface & coatings technology, 1988, 36(1-2): 503-517.
- [28] ATTAR F, JOHANNESSON T. Adhesion evaluation of thin ceramic coatings on tool steel using the scratch testing technique[J]. Surface & coatings technology, 1996, 78(1-3): 87-102.