

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20161008001

中频-直流磁控溅射铝涂层微米压入特性及低温循环性能

陈亚军¹, 黄彦¹, 胡隆伟², 郁佳琪¹

(1. 中国民航大学 中欧航空工程师学院, 天津 300300; 2. 贵州航天精工股份有限公司, 贵州 遵义 563006)

摘要:为预防TC4钛合金紧固件与机身铝合金之间产生电偶腐蚀, 采用中频-直流磁控溅射技术在钛合金表面制备铝涂层, 利用SEM、EDS进行微观形貌和成分分析, 采用拉伸和划痕法评价涂层结合性能, 使用微米压痕法研究涂层硬度、压痕蠕变和循环力学行为, 并对涂层进行低温循环性能测试。结果表明: 涂层的拉伸结合强度为61.75 MPa, 划痕结合力为(2.46±0.37) N, 70 mN下硬度为(0.348±0.015) GPa。压痕蠕变加载时间由5 s增加到30 s, 蠕变位移从87.0 nm减小至49.3 nm, 保载时间由5 s增加到30 s, 位移从27.8 nm增大到92.9 nm, 硬度随加载及保载时间增加均下降, 随循环保载时间和循环次数增加均降低。当保温时间从1 h增加到6 h, 划痕形貌由耕犁状向切削状转变, 边缘剥离程度加大, 末端堆积增加; 涂层结合力下降, 硬度先升高后降低。

关键词:中频-直流磁控溅射; 铝涂层; 微米压痕; 低温循环; 失效机理

中图分类号: TG174.444

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2017)01-0083-10

Micro-indentation and Low-temperature Cyclic Properties of Aluminum Coating Prepared by MF-DC Magnetron Sputtering

CHEN Ya-jun¹, HUANG Yan¹, HU Long-wei², YU Jia-qi¹

(1. Sino-European Institute of Aviation Engineering, Civil Aviation University of China, Tianjin 300300; 2. Guizhou Aerospace Precision Co., Ltd., Zunyi 563006, Guizhou)

Abstract: To prevent the galvanic corrosion between TC4 titanium fasteners and aluminum alloy of the fuselage, aluminum coating was prepared on the titanium alloy by MF-DC magnetron sputtering technology. The microstructure and composition of the as-produced coating were characterized by SEM and EDS. Adherence of the coating to the titanium alloy was evaluated by tensile and scratch methods. The hardness, indentation creep and cyclic mechanical behaviors of the coating were studied by micro-indentation, and the low temperature cyclic properties of the coating were tested. The results show that the tensile adhesive strength and scratch adhesive force are 61.75 MPa and (2.46±0.37) N, respectively. The hardness of the coating is (0.348±0.015) GPa under the testing force of 70 mN. When the indentation creep loading time increases from 5 s to 30 s, the creep displacement decreases from 87.0 nm to 49.3 nm. When the holding time increases from 5 s to 30 s, the displacement increases from 27.8 nm to 92.9 nm. The hardness of the coating decreases with the increases of loading time and holding time. When the soaking time increases from 1 h to 6 h, the scratch morphologies change from the plough mode to cutting mode, and groove edge stripping degree increases as well as the scratch end accumulates. Adhesive strength of the coating reduces while the hardness firstly increases and then decreases.

Keywords: MF-DC magnetron sputtering; aluminum coating; micro-indentation; low-temperature cycle; damage mechanism

收稿日期: 2016-10-08; 修回日期: 2016-12-16

网络出版日期: 2016-12-23 14:48; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20161223.1448.010.html>

通讯作者: 陈亚军(1976—), 男(汉), 副教授, 博士; 研究方向: 航空功能涂层制备及失效分析; E-mail: 2292598008@qq.com

基金项目: 国家自然科学基金(11502285); 中央高校基本科研业务费专项资金(ZXH2011C011)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China(11502285) and Fundamental Research Funds for the Central Universities(ZXH2011C011)

引文格式: 陈亚军, 黄彦, 胡隆伟, 等. 中频-直流磁控溅射铝涂层微米压入特性及低温循环性能[J]. 中国表面工程, 2017, 30(1): 83-92.

CHEN Y J, HUANG Y, HU L W, et al. Micro-indentation and low-temperature cyclic properties of aluminum coating prepared by MF-DC magnetron sputtering[J]. China Surface Engineering, 2017, 30(1): 83-92.

0 引言

现代飞机所用紧固件重量占飞机总重的5%~6%，TC4钛合金因其高比强度及较宽的工作温度范围在航空紧固件领域应用广泛^[1-3]。但由于TC4钛合金与机身铝合金材料之间电位差较大，直接接触容易产生电偶腐蚀^[4]，故需要在其表面制备铝涂层来阻隔紧固件与腐蚀介质的直接接触，起到阳极保护作用。

对大功率磁控溅射微米级铝涂层的微观力学行为的表征及评价是目前航空功能涂层研究的热点之一^[5-7]。Wang Y B等^[8]使用恒载压入技术研究了锌涂层的压入蠕变行为。Liang Z Q等^[9]对单晶蓝宝石进行划痕试验，研究划痕轨迹韧脆转变机理。Momber A W等^[10]使用拉伸法对环氧聚胺涂层在-60℃低温环境下的结合性能进行了评价。王丽凤等^[11]采用循环加卸载压痕法研究最大载荷对SnAgCu钎料微焊点压痕形貌及压痕蠕变的影响。董彩常等^[12]对铝涂层腐蚀行为进行了研究，海水环境中铝涂层可以有效阻止腐蚀介质向涂层内部渗透。但是上述研究大部分是针对涂层单一性能的测试及表征，而从微观力学角度综合定量评价铝涂层结合性能、压痕蠕变、循环力学以及工程环境下低温循环性能的相关报道却较少。

文中采用中频-直流磁控溅射技术在航空用TC4钛合金表面制备铝涂层，该涂层被用作某型飞机结构紧固高锁螺栓的表面防护。由于飞机服役过程中，在各种环境载荷作用下，涂层和基体材料在热力学性质上的差异可能导致应力状态变化，从而导致结合力下降，因此首先使用拉伸法和划痕法对涂层的结合性能进行评价。其次，为评价涂层综合力学性能，进行微米压痕测试。再次，飞机服役期间分别处在高空巡航低温环境和地面停场常温环境中，为评价交变温度对涂层的影响，进行低温循环试验，研究其对应的性能和失效机理。最后使用扫描电镜和能谱分析仪对涂层表面、截面形貌及元素组成进行观察和分析。

1 材料和方法

1.1 铝涂层的制备

采用贵州航天精工有限公司的PVD12512真空镀膜系统制备铝涂层。基体材料选用TC4钛合金，其成分为(w%)：5.5%~6.8% Al；3.4%~

4.5% V；0.30% Fe；0.10% C；0.05% N；0.015% H；0.02% O；Ti余量。试样尺寸 $\Phi 25.4 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 。溅射靶材为纯度99.99%的圆柱形铝靶。

铝涂层制备采用中频-直流磁控溅射法，铝涂层结构分为铝结合层和铝耐蚀层：使用高能量的中频磁控溅射制备与基体相结合的铝结合层，提高涂层的致密性；使用直流磁控溅射制备铝耐蚀层，提高沉积效率并节约成本。该制备方法综合考虑了涂层质量与制备成本，适合工业应用。

为提高涂层与基体间的结合性能，首先将试样放置于乙醇中进行超声清洗去除表面油污，随后将试样固定。抽真空至 $6.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ ，启动加热，温度达到150℃后保持30 min。然后向真空室通入高纯氩气，使真空度达到1.5~2.0 Pa，调节轰击电压至900 V，辉光放电产生氩离子轰击净化工件表面，轰击时间为30 min。制备铝结合层的中频磁控溅射阶段，首先关闭偏压，将偏压和占空比归零，然后调节中频偏压至-300 V，中频电流30 A，保持30 min。制备铝耐蚀层的直流磁控溅射阶段，调整偏压为-100 V，先开两台直流，调整直流电流为25 A；关闭中频磁控溅射，再开另外两台直流，调整直流电流到25 A；溅射时间为2.5 h。

1.2 涂层性能测试及微观表征

为了满足某型飞机结构紧固件功能涂层的测试标准要求，分别使用拉伸法和划痕法对涂层结合性能进行评价。拉伸法选用E-7胶作为粘接剂，将涂层试样与对偶件对心粘结后在100℃下保温固化3 h，再使用Instron 5982万能电子试验机按ASTM C633标准对冷却后试样进行测试。划痕试验使用Bruker UMT-1微米设备采用ASTM C1624标准进行测试，采用线性加载，最大载荷为5 N，划痕时间为80 s，划痕长度为3 mm。

参考ISO 14577进行微米压痕测试。首先通过改变载荷(50、60、70、80、90和100 mN)进行3×3矩阵试验，获得适合的压入深度，从而确定涂层硬度；然后分别改变加载时间(5、15和30 s)和保载时间(5、15和30 s)，研究涂层压痕蠕变行为；最后分别进行2组试验研究涂层循环力学行为：①循环次数10次，保载时间0 s，载荷50，100和200 mN；②循环次数10次，载荷100 mN，保载时间0，10和20 s。

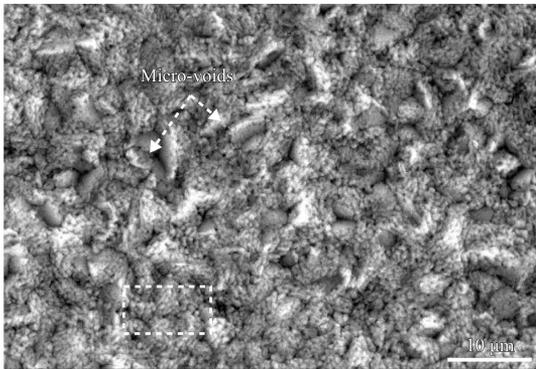
低温试验参考美国空军制定的涂层加速试验

环境谱及试验程序^[13],模拟飞机巡航-停场阶段的温度变化。低温温度为飞机高空巡航阶段高锁螺栓实际承受温度,对于巡航高度10 000 m左右的飞机而言,其值约为 $-63\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。低温保温时间根据行业测试要求,将其分为短途、中途和长途,分别选取1、3和6 h。使用室温模拟飞机停场阶段温度,其保温时间设置为1 h,低温-室温循环次数为5次。

2 结果与讨论

2.1 涂层的表面形貌

涂层表面致密,团簇细小,团簇间有微孔洞,如图1(a)箭头所示。图1(b)为图1(a)白框所示涂层表面的能谱分析,涂层表面只出现Al峰,说明涂层主要成分为Al元素。微孔洞形成原因如下:涂层沉积过程中,铝原子首先在基体表面上沉积形成岛状结构,岛状结构逐渐聚集形成细小团簇。而在涂层生长后期,表面团簇由于高能粒子迁移而不断聚集长大,形成更大的团簇,在扫描电镜下表现出颗粒状,涂层表面粗糙度增加,从而形成微孔洞。



(a) Surface morphology

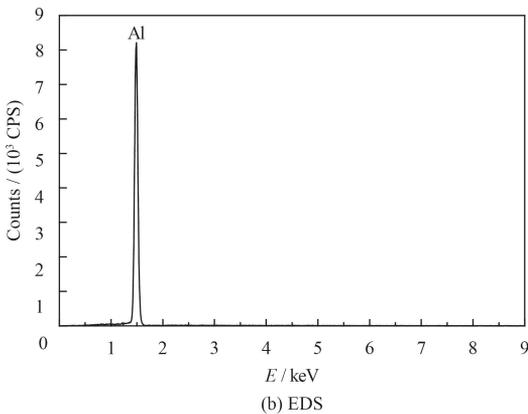
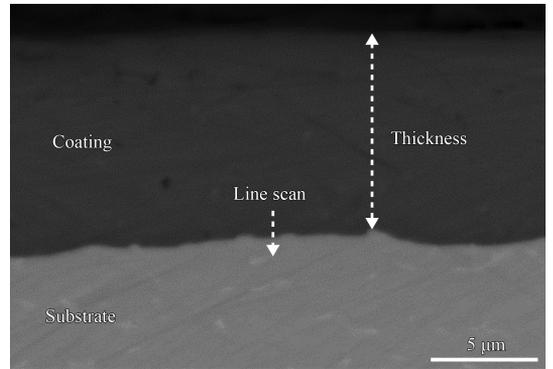


图1 涂层的表面形貌及能谱

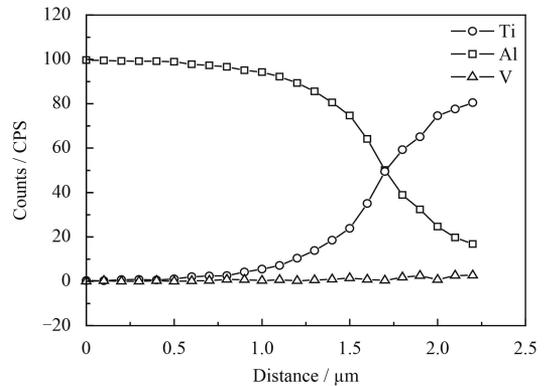
Fig.1 Surface morphology and EDS of the coating

2.2 涂层的截面形貌

由图2(a)可知,涂层致密,较为均匀地覆盖在基体表面,涂层与基体间存在明显界限,涂层厚度为 $(11.8\pm 1.3)\text{ }\mu\text{m}$ 。采用线扫描对涂层截面加以分析,研究由涂层延伸到基体方向上Al、Ti、V元素分布的情况,扫描方向如图2(a)白色箭头(Line scan)所示。由图2(b)可知,Al元素集中在涂层,呈连续梯度分布,且沿着结合界面向基体方向含量呈递减趋势;Ti元素集中在基体,沿基体方向含量逐渐升高;由于V元素含量少,其沿涂层-基体界面变化不明显,但在基体侧含量稍高。



(a) Cross section morphology



(b) Element distribution along interface

图2 涂层的截面形貌及能谱

Fig.2 Cross section morphology and EDS of the coating

2.3 涂层的结合性能

拉伸试样的断面形貌如图3所示,测得涂层平均结合强度为 61.75 MPa 。由图4可知,光镜下划痕形貌和摩擦力临界突变点对应良好。结合划痕形貌变化,通过摩擦力曲线找出临界点确定结合力。临界点将划痕分为两个阶段,临界点之前为划痕前期,之后为划痕后期。临界点处法向力 $(2.46\pm 0.37)\text{ N}$ 即为涂层结合力。

划痕呈现出3种形貌:划痕前期的类椭圆形



图3 拉伸试样的断面形貌

Fig.3 Fracture morphology of the tensile specimens

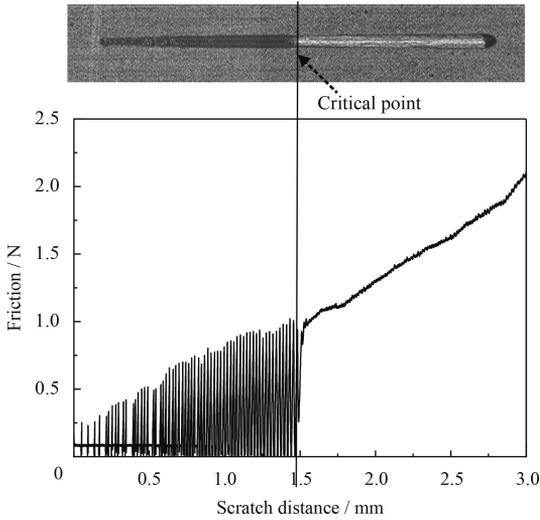
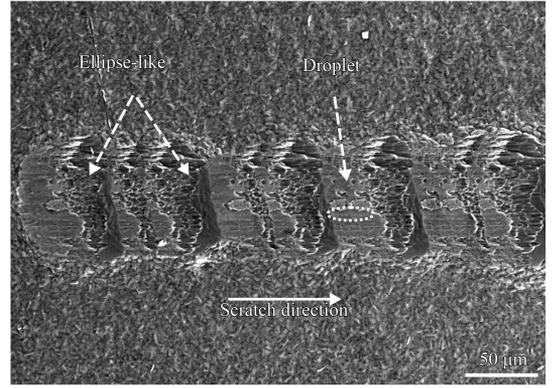


图4 涂层划痕形貌及结合力

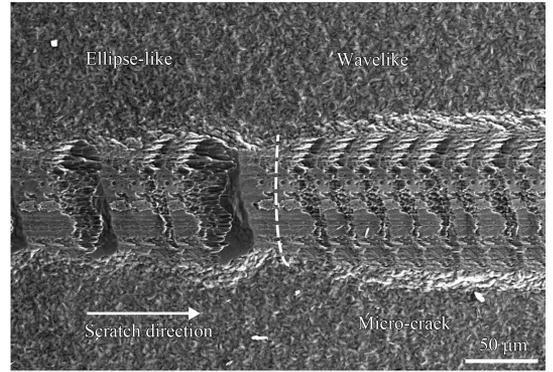
Fig.4 Scratch morphology and adhesive force of the coating

貌、波浪状形貌以及划痕后期的耕犁状形貌。如图5(a)所示,划痕被分割为多个周期性小划痕。这是因为:划痕初期作用法向力较小,压入深度小,划痕头和涂层间断接触,导致划痕头不断抬起和再次压入。类椭圆划痕局部出现水滴状形貌,该特殊形貌产生与划痕头切向力作用引起涂层局部撕裂有关。图5(b)为以虚线为界的类椭圆向波浪状形貌的转变。形貌转变原因是:法向力增大,划痕头与试样完全接触产生连续波浪状划痕,轨迹的周期性特质得到保持。波浪状形貌局部出现微裂纹,分析其产生原因:划痕头接触表面产生剪切应力,划入涂层时剪切应力在划痕头累积,并随着法向力的增加而增大,从而划痕前端材料变形加剧,局部应力集中及能量增加。为释放该能量并减小涂层系统自由能,涂层内部缺陷处产生微裂纹。

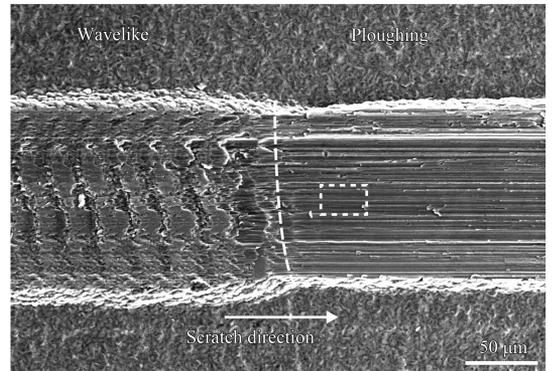
图5(c)所示为以白色虚线为界的划痕形貌显著变化,此时周期性形貌消失,出现耕犁形貌,即



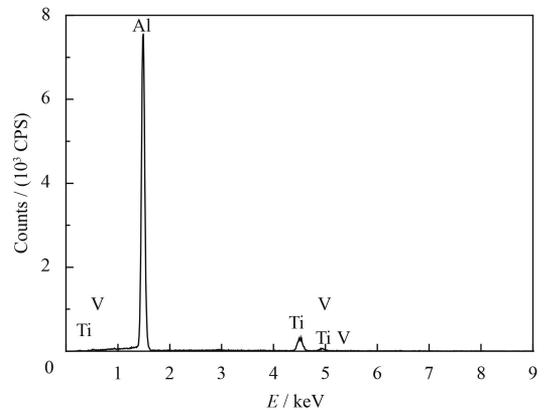
(a) Ellipse-like morphology



(b) Ellipse-like/wavelike transition



(c) Wavelike/ploughing transition



(d) EDS

图5 涂层表面划痕形貌及能谱

Fig.5 Scratch morphologies and EDS of the coating

沟槽出现大量与划痕方向平行的直线。分析其原因: 由于铝的剪切强度较低, 此阶段划痕头施加的剪切力已大于铝涂层的剪切强度。图5(d)为图5(c)白框区域EDS能谱, 除了Al以外, 能谱中还出现了Ti和V, 初步推测此时涂层部分划破。

2.4 涂层的微米压痕

由于微米尺度涂层压痕测试结果受载荷和压入深度影响较大, 因此为保证硬度值分散性小, 同时满足压入深度为涂层厚度 $1/10\sim 1/7$ 的测试要求(涂层厚度为 $(11.8\pm 1.3)\ \mu\text{m}$, 压入深度应在 $1.18\sim 1.69\ \mu\text{m}$ 范围内), 进行相关预试验, 得到压入深度与硬度随载荷的变化规律。由图6载荷-压入深度曲线可知: 50、60和70 mN对应的压入深度符合要求; 又由载荷-硬度曲线可知, 载荷增大, 硬度提高, 该现象与压痕尺寸效应有关^[14], 同时其数据分散性减小。综合分析, 确定70 mN作为涂层硬度载荷, 测得涂层硬度为 $(0.348\pm 0.015)\ \text{GPa}$ 。

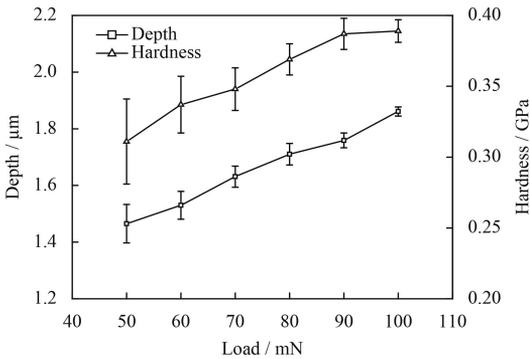


图6 不同载荷下涂层的压入深度和硬度

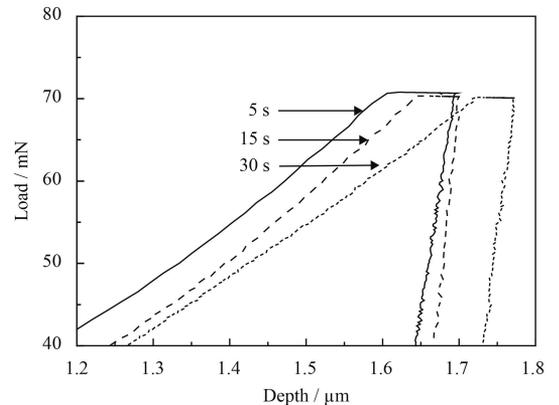
Fig.6 Depth and hardness of the coating under different loads

为研究压痕蠕变行为, 固定载荷70 mN, 分别改变加载时间和保载时间。由图7(a)可知, 加载时间由5 s增大到15 s, 保载阶段的压入位移增量(即蠕变位移)由87.0 nm减小到49.8 nm; 加载时间增大到30 s, 蠕变位移略减小至49.3 nm。这是因为: 加载时间较短为5 s时, 材料来不及发生塑性变形, 部分塑性变形得不到充分释放, 从而在保载阶段释放出来, 因而蠕变位移较大。加载时间由15 s增长到30 s, 此时加载过程中塑性变形趋向稳定, 保载阶段塑性变形减小, 蠕变位移变化平稳。加载时间从5 s增加到30 s, 硬度由0.354 GPa减小到0.351 GPa, 降低1.1%。

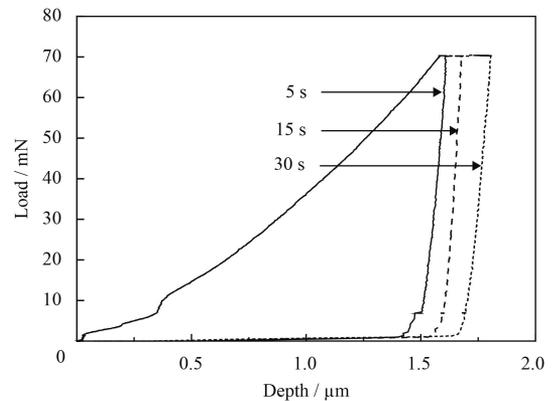
由图7(b)可知, 固定加载时间15 s, 保载时间由5 s增大到30 s, 蠕变位移由27.8 nm增大到

92.9 nm; 硬度由0.382 GPa减小到0.338 GPa, 降低11.4%, 因而保载时间对硬度有更大的影响。这是因为: 随着保载时间增加, 压痕蠕变位移增加, 从而使接触面积增大, 硬度降低。

为研究涂层循环力学行为, 固定加载时间15 s和循环次数10次, 分别改变载荷和保载时间。图8(a)为载荷分别为50、100和200 mN条件下的载荷-深度曲线, 可知压入深度和压痕面积随着载荷的增加而增大。但是载荷大小对载荷-位移曲线形状影响不大, 即多次加载后同一载荷下的曲线形状基本保持不变, 说明涂层较均匀。图8(b)为图8(a)在100 mN下载荷-深度曲线局部放大图, 在一个循环周期中, 加载曲线与卸载曲线不重合, 而是形成了一个迟滞回环, 迟滞回环的面积表征每个循环内的能量。载荷增加, 迟滞回环面积相应增大, 涂层抵抗塑性变形能力减弱, 损伤累积增加。固定载荷100 mN, 保载时间分别为10 s和20 s条件下载荷-深度曲线分别如8(c)(d)所示, 保载时间延长, 最终压入深度增大, 说明涂层在保



(a) Under different loading time



(b) Under different hold time

图7 涂层的压痕蠕变行为曲线

Fig.7 Indentation creep behaviour curves of the coatings

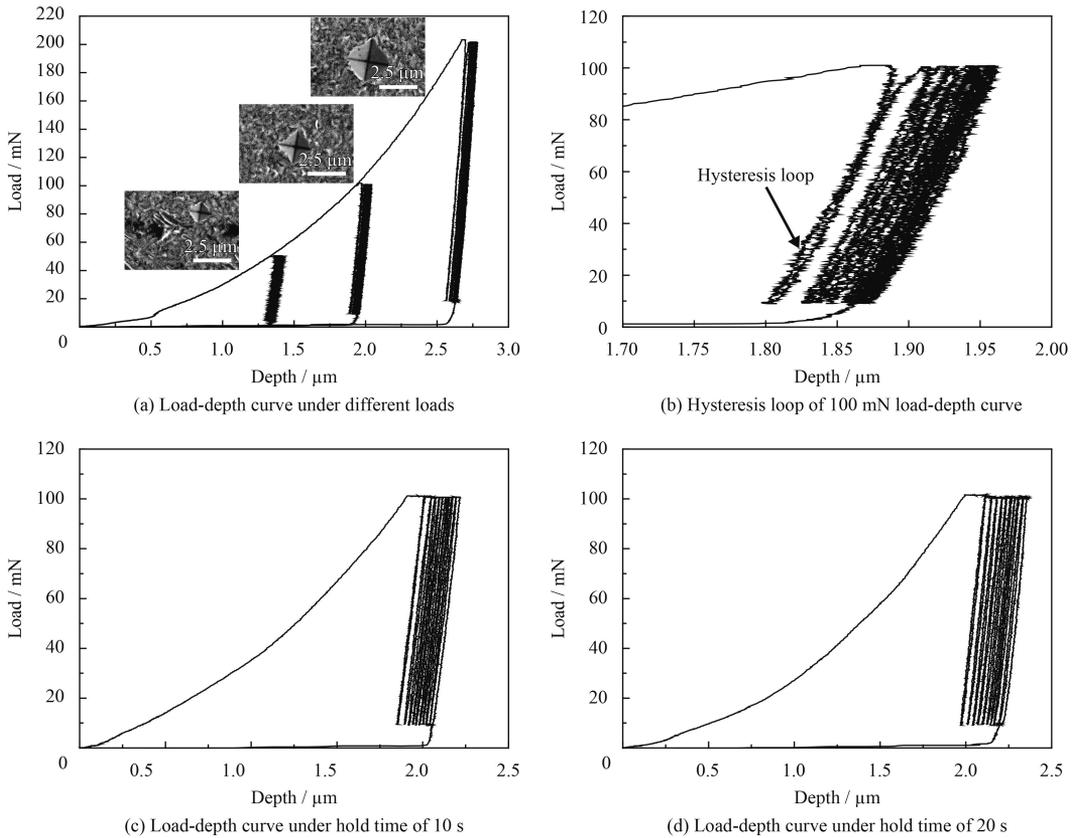


图8 涂层的循环力学行为曲线

Fig.8 Cyclic mechanics behaviour curves of the coatings

载阶段发生蠕变位移且随着保载时间增加而不断增大。此外,保载时间增加,迟滞回环的面积增大,表明塑性变形即损伤累积增加。

采用压痕硬度表征材料抵抗弹性和塑性变形能力。由图9可知随着保载时间增加,硬度下降,分析其原因是:铝涂层较软,抵抗蠕变能力较

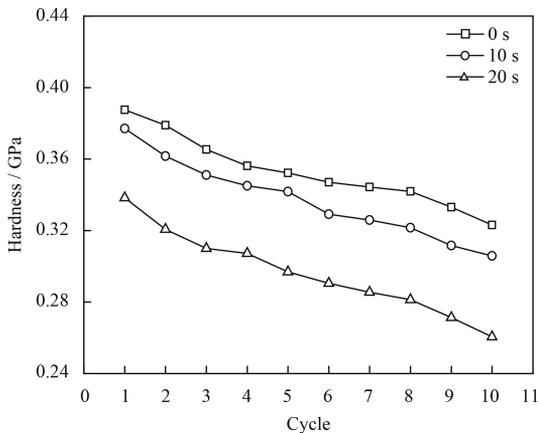


图9 载荷100 mN,加载时间15 s时不同保载时间下硬度与加载次数的关系

Fig.9 Hardness relationships with cycles of different hold time under load of 100 mN and loading time of 15 s

弱。压痕硬度随着加载次数的增加而降低,这是因为第一次加载后,循环加卸载造成位错结构重排^[15],降低了进一步变形的阻力,从而使硬度呈下降趋势。

2.5 涂层的低温循环性能

首先研究不同低温保温时间对涂层表面形貌的影响。低温循环试验后涂层表面整体性保持良好,没有出现分离剥落现象。由图10(a)(c)(e)可知:涂层表面颗粒细小均匀,局部存在凹坑。图10(b)(d)(f)分别为图10(a)(c)(e)所示白框区域凹坑的微观形貌。可以看出,保温时间为1 h时,凹坑内出现大量细小均匀的孔洞(图10(b));保温时间增大至3 h,凹坑内白色虚线所示孔洞尺寸增大,凹坑边缘出现裂纹(图10(d));保温时间为6 h时,出现贯穿整个凹坑长裂纹,同时凹坑内孔洞尺寸进一步增大(图10(f))。

究其原因:涂层表面局部凹坑及微裂纹形成与涂层不同部位升温速度差异和应力累积有关。处于室温环境(约25 ℃)时,涂层表面升温速度大于中间位置,升温膨胀导致局部凹坑的形成。由

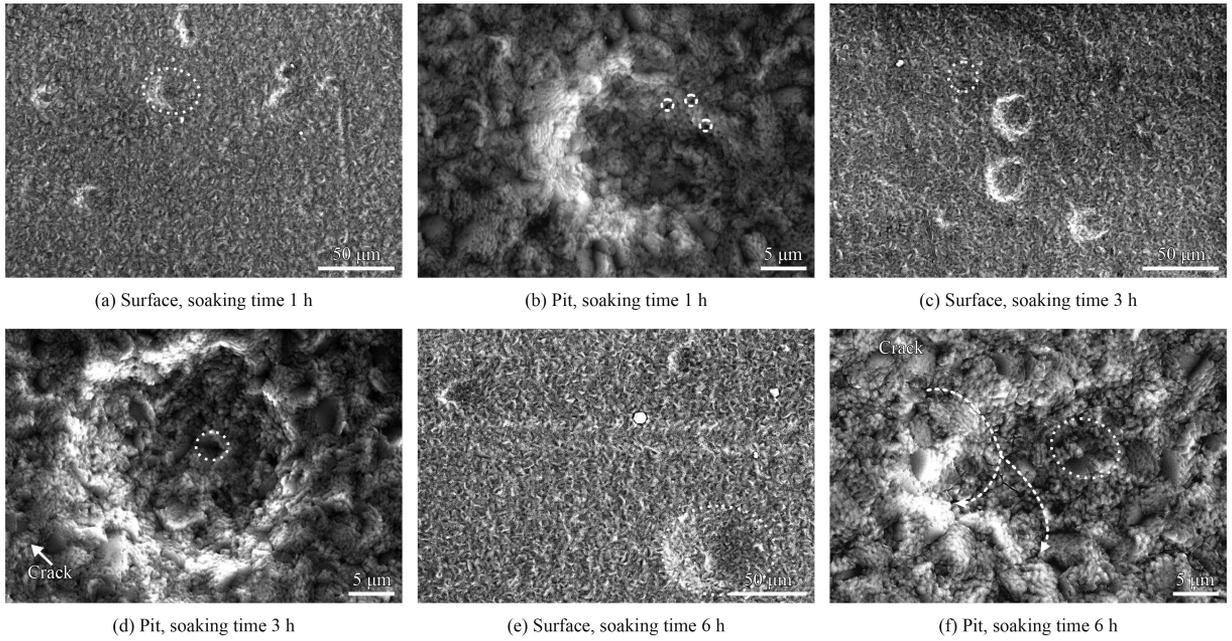


图 10 不同低温保温时间涂层的表面形貌

Fig.10 Surface morphologies of the coatings under different low-temperature soaking time

于涂层表面铝为柱状晶结构, 柱状晶之间存在间隙, 当试样由-63 °C低温环境突然放置室温时, 间隙周边产生微应力并在尖端处集中。室温环境中, 该应力不能及时释放, 从而在下一次循环中得到累积, 导致裂纹优先在涂层表面凹坑边缘扩展。低温保温时间增加, 应力累积增大, 最终形成贯穿凹坑的长裂纹。

图11(a)(b)(c)中箭头所示摩擦力-划痕距离曲线特殊变化点和划痕失效局部特征对应良好。由图11(a)可知, 保温时间为1 h时, 临界点之后的摩擦力曲线相对光滑, 沟槽犁犁状形貌消失, 划痕边缘没有明显损伤; 如图11(b)所示, 低温保温时

间为3 h时, 摩擦力曲线出现明显斜率变化, 其对应划痕沟槽内及边缘出现大量孔洞; 低温保温时间增加到6 h, 图11(c)箭头所示摩擦力曲线处突起, 意味着划痕过程中可能出现涂层边缘剥离, 图11(c)中SEM沟槽边缘涂层分层证实了该推测, 并与Wheeler J M^[6]的研究相符。

如图12所示, 随着低温保温时间由1 h增大到6 h, 涂层结合力从(2.26±0.13) N下降至(1.53±0.38) N, 均小于室温下的结合力(2.46±0.37) N; 涂层结合强度从53.73 MPa下降至30.94 MPa, 均小于室温下的结合强度61.75 MPa。

不同低温保温时间对划痕末端形貌的影响规

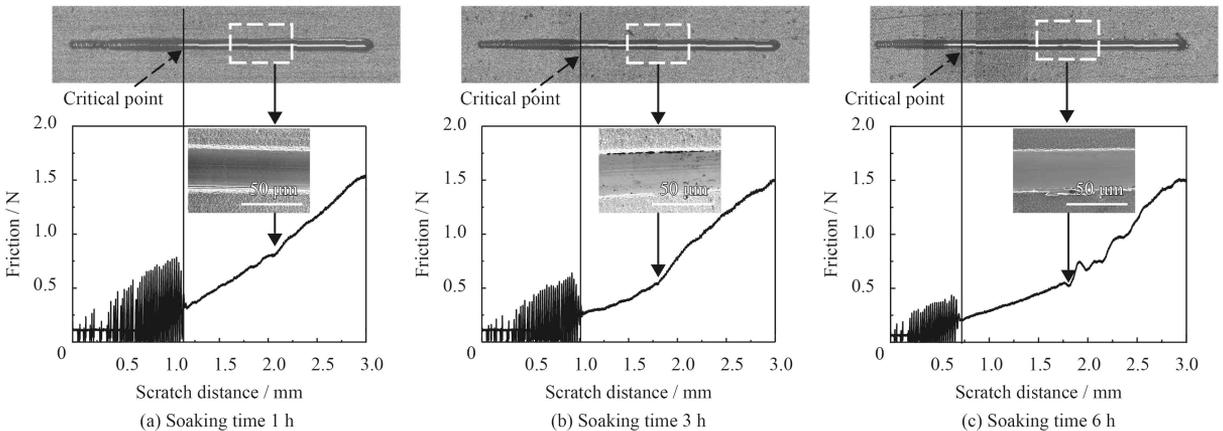


图 11 不同低温保温时间下涂层表面划痕形貌

Fig.11 Scratch morphologies of the coatings under different low-temperature soaking time

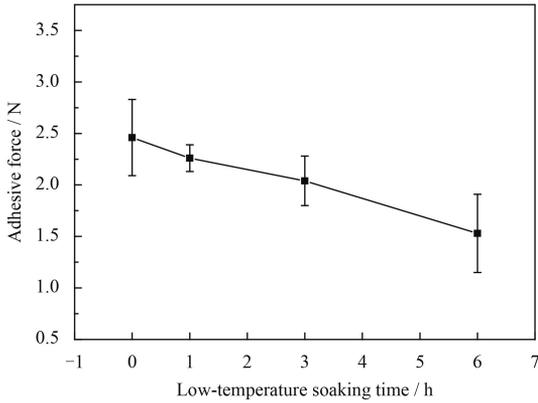


图 12 不同低温保温时间下涂层的结合力

Fig.12 Adhesive force of the coating under different low-temperature soaking time

律如图13所示。低温保温时间增大，涂层形貌由耕犁模式向切削模式转变，沟槽边缘涂层剥离程度增大，划痕末端堆积增多。如图13(a)所示，未经低温循环涂层沟槽内出现大量与划痕方向平行的白线，呈现出耕犁形貌，划痕末端没有明显堆积；如图13(b)所示，保温时间1 h时，耕犁状形貌消失，压头两侧和前端出现部分材料堆积，划痕

末端开始有部分涂层堆积；如图13(c)所示，随着保温时间进一步增大，划痕沟槽内和边缘出现孔洞；如图13(d)所示，保温时间增大到6 h，划痕末端涂层堆积明显增多。

分析表明：划痕末端堆积与压缩切应变引发的塑性流动有关。随着保温时间增大，涂层表面致密性降低，缺陷增多，耕犁阶段划痕头的剪应变引发材料塑性流动增大，从而划痕末端形成堆积增多。保温时间6 h时，压头前端产生足够的流动物质，导致涂层材料与基体分离，形成切屑。耕犁阶段的划痕变形现象与断裂韧性性质有关^[17]。

由图14可知，随着保温时间增加，涂层硬度呈现先增大后减小的趋势，即低温保温时间为3 h时，涂层硬度达到最大值(0.369±0.022) GPa；保温时间6 h时，涂层硬度小幅下降至(0.361±0.010) GPa。不同低温保温时间下涂层硬度值变化与涂层内部组织空位和位错有关^[18]；在低温循环过程中，急剧的温度变化导致涂层内部组织变化，涂层中不同取向晶粒相互挤压，导致其内部结构发生微变形，从而使涂层组织中空位逐渐减小，位错逐渐

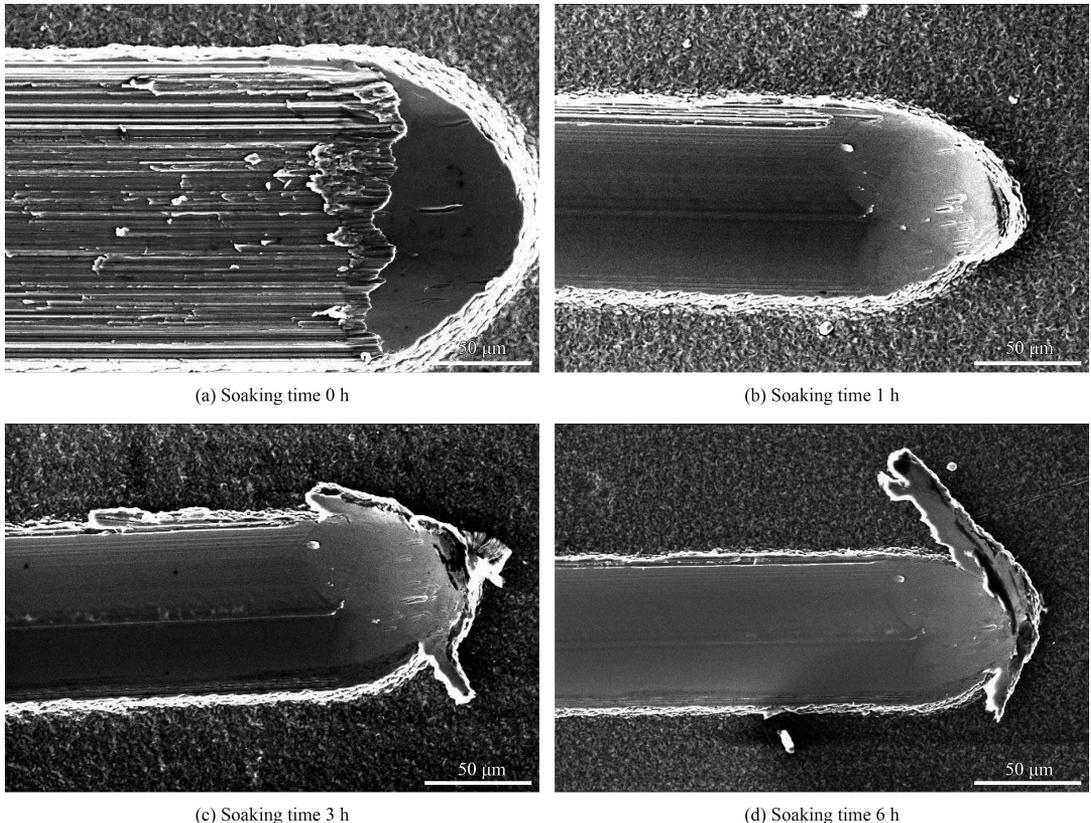


图 13 不同低温保温时间涂层表面划痕末端形貌

Fig.13 Scratch end morphologies of the coatings under different low-temperature soaking time

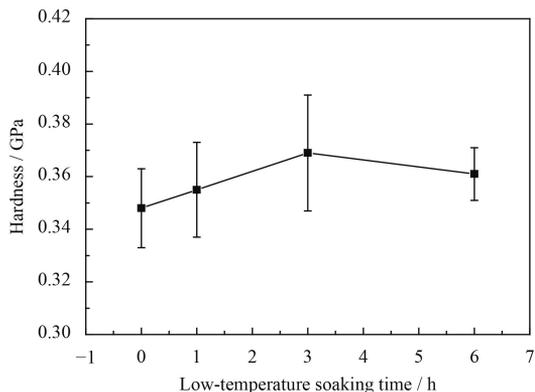


图 14 涂层硬度与低温保温时间的关系

Fig.14 Relationship of the coating hardness and different low-temperature soaking time

增多,涂层抗塑性能力增强,硬度提高。但是,当保温时间过长,一方面在长时间的低温环境中,晶粒取向相同的空位会发生聚集,产生大量空位,空位在涂层内应力的作用下产生崩塌;另一方面,空位崩塌会阻碍位错运动,从而位错浓度降低,涂层硬度减小。

3 结论

通过中频-直流磁控溅射在TC4钛合金表面制备铝涂层。对涂层结合性能、微米压痕,低温循环性能进行了研究,主要得到以下结论:

(1) 中频-直流磁控溅射制备涂层表面致密,团簇细小。涂层厚度为 $(11.8 \pm 1.3) \mu\text{m}$,拉伸法测得结合强度 $(61.75 \pm 1.32) \text{MPa}$,划痕法测得结合力 $(2.46 \pm 0.37) \text{N}$ 。划痕前期呈现出类椭圆形貌和波浪状形貌,划痕后期转变为耕犁状形貌。微米压痕测得涂层硬度为 $(0.348 \pm 0.015) \text{GPa}$ 。

(2) 压痕蠕变加载时间由5 s增加到30 s,蠕变位移从87.0 nm减小至49.3 nm;当保载时间由5 s增加到30 s,位移从27.8 nm增大到92.9 nm;硬度随加载及保载时间增加均下降,但保载时间对其影响更大。循环力学试验中,载荷增大迟滞回环面积增大,损伤累积增加;保载时间增加,蠕变位移增大,硬度降低;循环次数增加,硬度下降,该现象与循环加卸载造成位错结构重排有关。

(3) 低温循环试验后,涂层表面局部存在凹坑和微裂纹,该现象与低温循环中试样不同部位温度变化速率差异和应力累积有关。低温保温时间由1 h增大到6 h,涂层结合力从 $(2.26 \pm 0.13) \text{N}$ 下降至 $(1.53 \pm 0.38) \text{N}$,均小于室温下的结合力。低温保

温时间增加,沟槽边缘涂层剥离程度增大,划痕末端堆积增加;涂层硬度先升高后降低,保温时间3 h硬度达到最大值 $(0.369 \pm 0.022) \text{GPa}$,其变化趋势与涂层内部组织空位和位错有关。

参考文献

- [1] MOURITZ A P. Introduction to aerospace materials[M]. Cambridge: Woodhead Publishing, 2012: 203-223.
- [2] 航天精工有限公司. 紧固件概论[M]. 北京: 国防工业出版社, 2014: 1-16.
- [3] Aerospace Precision Co. Ltd. Introduction to fasteners[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2014: 1-16 (in Chinese).
- [4] 闫鹏庆, 卢文壮, 刘森, 等. TC4钛合金直流液相等离子体法强化层的生长[J]. 中国表面工程, 2015, 28(6): 56-61.
- [5] YAN P Q, LU W Z, LIU S, et al. Growth of strengthening layer on TC4 titanium alloy by DC plasma in liquid phase[J]. China Surface Engineering, 2015, 28(6): 55-61 (in Chinese).
- [6] 张晓云, 汤智慧, 孙志华, 等. 钛合金的电偶腐蚀与防护[J]. 材料工程, 2010, (11): 74-78.
- [7] ZHANG X Y, TANG Z H, SUN Z H, et al. Galvanic corrosion and protection between titanium alloy and other materials[J]. Journal of Materials Engineering, 2010, (11): 74-78 (in Chinese).
- [8] 杨文茂, 罗邵雯, 曹银春, 等. 热扩散处理电弧离子镀铝涂层的结构及其抗氧化性能[J]. 中国表面工程, 2014, 27(4): 43-48.
- [9] YANG W M, LUO Y W, CAO Y C, et al. Microstructure and oxidation resistance of thermal diffusion treatment of arc ion plating aluminum coating[J]. China Surface Engineering, 2014, 27(4): 43-48 (in Chinese).
- [10] ALEXEEV O K, FATEEV V N. Application of the magnetron sputtering for nanostructured electrocatalysts synthesis[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(5): 3373-3386.
- [11] MARTIN-PALMA R J, LAKHTAKIA A. Engineered biomimicry[M]. Boston: Elsevier, 2013: 383-398.
- [12] WANG Y B, ZENG J. Effects of Mn Addition on the microstructure and indentation creep behavior of the hot dip Zn coating[J]. Materials & Design, 2015, 69: 64-69.
- [13] LIANG Z Q, WANG X, WU Y, et al. Experimental study on brittle-ductile transition in elliptical ultrasonic assisted grinding (EUAG) of monocrystal sapphire using single diamond abrasive grain[J]. International Journal of Machine Tools and Manufacture, 2013, 71(8): 41-51.
- [14] MOMBER A W, IRMER M, GLUCK N. Performance characteristics of protective coatings under low-temperature offshore conditions. Part 1: experimental set-up and corrosion

- protection performance[J]. *Cold Regions Science and Technology*, 2016, 127: 76-82.
- [11] 王丽凤, 吕焯, 戴洪斌, 等. 微焊点纳米压痕循环力学行为与承受载荷的关联性[J]. *焊接学报*, 2013, 34(10): 75-78.
WANG L F, LV Y, DAI H B, et al. Effect of maximum loading on cycling mechanics behavior of micro-soldered joints by nanoindentation method[J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2013, 34(10): 75-78 (in Chinese).
- [12] 董彩常. 冷喷涂铝涂层表面特性表征及其腐蚀行为研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2008: 91-115.
DONG C C. Research on surface characteristic and corrosion behaviour of cold-sprayed aluminum coating[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2008: 91-115 (in Chinese).
- [13] 刘文斑, 李玉海, 陈群志, 等. 飞机结构腐蚀部位涂层加速试验环境谱研究[J]. *北京航空航天大学学报*, 2002, 28(1): 109-112.
LIU W T, LI Y H, CHEN Q Z, et al. Accelerated corrosion environmental spectrums for testing surface coatings of critical areas of flight aircraft structure[J]. *Journal of Beijing University of Aeraunautical and Astronautics*, 2002, 28(1): 109-112 (in Chinese).
- [14] 周亮, 姚英学. 微纳米尺度压痕硬度尺寸效应的研究进展[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2008, 40(4): 597-602.
ZHOU L, YAO Y X. Research development of hardness indentation size effect at micro/nano scale[J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2008, 40(4): 597-602 (in Chinese).
- [15] 刘美娜, 王丽凤, 吕焯, 等. 基于纳米压痕法的无铅BGA焊点的循环力学行为[J]. *焊接学报*, 2012, 33(9): 69-72.
LIU M N, WANG L F, LV Y, et al. Cyclical behavior of lead-free BGA soldered joints based on nano-indentation method[J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2012, 33(9): 69-72.
- [16] WHEELER J M, WEHRS J, FAVARO G, et al. In-situ optical oblique observation of scratch testing[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2014, 258: 127-133.
- [17] AKONO A T. Experimental determination of the fracture toughness via microscratch tests: application to polymers, ceramics, and metals[J]. *Journal of Materials Research*, 2012, 27(2): 485-493.
- [18] 程丽霞. 低温处理对3105铝合金组织和性能的影响[D]. 重庆: 西南大学, 2013: 32-35.
CHENG L X. Influence of low-temperature treatment on microstructures and properties of 3105 aluminum alloy[D]. Chongqing: Southwest University, 2013: 32-35 (in Chinese).

(责任编辑: 黄艳斐)