地面模拟空间环境下磷酸盐涂层的摩擦学行为

吴奘平[1],徐海燕[1],鞠鹏飞[2],陈　磊[1],周惠娣[1],陈建敏[1]

(1.中国科学院兰州化学物理研究所 材料磨损与防护重点实验室,甘肃 兰州 730000;
2.上海航天设备制造总厂有限公司,上海 200245)

摘　要: 针对有机类固体润滑防护涂层长期暴露在空间环境下涂层表面降解、致密性下降、润滑作用失效等问题,设计开发了改性磷酸盐黏结固体润滑防护涂层。通过地面模拟空间综合环境设备系统,分析了改性磷酸盐黏结固体润滑防护涂层在长时间紫外、原子氧、高能质子和电子辐照后的结构变化和真空摩擦学性能。结果表明:紫外和高能粒子辐照对改性磷酸盐黏结固体润滑涂层的力学和真空摩擦磨损性能均无影响;原子氧对涂层表面的二硫化钼具有一定的氧化作用,但并未影响涂层的摩擦磨损性能,涂层经过各种辐照后仍然表现出良好的润滑作用。该涂层有望应用于航天飞行器相关运动部件的润滑与防护。

关键词: 磷酸盐涂层; 地面模拟; 原子氧; 紫外; 高能粒子; 摩擦磨损

中图分类号: TQ 433.5　　**文献标志码:** A　　**DOI:** 10.19328/j.cnki.1006-1630.2020.03.006

Tribological Behavior of Phosphate Coatings in Ground-Based Simulation Environment

WU Yanping[1], XU Haiyan[1], JU Pengfei[2], CHEN Lei[1], ZHOU Huidi[1], CHEN Jianmin[1]

(1.Key Laboratory of Science and Technology on Wear and Protection of Materials, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, Gansu, China;
2.Shanghai Aerospace Equipments Manufacturer Co., Ltd., Shanghai 200245, China)

Abstract: In view of the problems such as the surface degradation, the density decrease, and the lubrication failure of organic solid lubrication protective coatings after they have been exposed to the space environment for a long time, a modified phosphate bonded solid lubricating coating is designed and developed. The structural changes and the vacuum tribological properties of the modified phosphate bonded solid lubricating coatings before and after long time ultraviolet, atomic oxygen, high-energy proton, and electron irradiation are analyzed based on ground-based simulation facilities. The results show that the ultraviolet irradiation and the high-energy particle irradiation have no effect on the mechanical and vacuum tribological properties of the modified phosphate coatings; the atomic oxygen irradiation has a certain oxidation effect on the molybdenum disulphide of the coating surface, but does not affect the tribological properties. After various irradiation, the coatings still have good lubrication. The present developed phosphate coating has a promising prospect in the lubrication and protection of relevant moving parts of space vehicles.

Key words: phosphate coating; ground-based simulation; atomic oxygen; ultraviolet; high-energy particle; friction and wear

0　引言

航天飞行器及相关机械部件长期暴露于空间环境中,需要面临各种宇宙射线的辐照,诸如原子氧、紫外射线、质子流以及电子流束等。这些宇宙射线很容易造成材料的侵蚀失效,严重时甚至导致飞行器发生故障[1-3]。因此,在保证相关复合材料轻

收稿日期:2020-01-11; **修回日期:**2020-04-28

作者简介:吴奘平(1986—),男,博士,主要研究方向为高分子材料及功能复合材料。

通信作者:陈　磊(1971—),男,研究员,主要研究方向为特种胶黏剂及功能涂层材料。

量化的前提下,对其表面及关键运动部件进行表面预处理是提高其耐空间环境适应性的主要途径[4]。常见的表面处理技术主要包括热喷涂技术、物理/化学气相沉积、电镀和涂覆涂层技术等,涂覆涂层技术由于工艺简单、操作方便、周期短、成本低等优点被广泛应用。

目前主要应用于航天飞行器表面防护的涂覆涂层,按照黏结剂的不同主要分有机类和无机类涂层。有机类涂层由于其附着力强、韧性好、耐冲击性能优异、耐腐蚀等诸多优势而备受青睐,如聚酰亚胺、聚四氟乙烯以及聚醚醚酮等类型[5-7]。然而有机类涂层在原子氧强的氧化作用以及高能量紫外辐照等复杂耦合条件下,涂层表面分子被逐渐活化、化学键断裂,短期内会被侵蚀降解[8-9],难以满足航天飞行器相关部位中长期的表面防护需求。而无机盐类复合涂层由于其本身耐高温、原子氧、紫外和高能粒子辐照,以及耐候等独特性能得到广泛关注,其中尤以磷酸盐类复合润滑涂层更为显著。本文在前期大量工作的基础上[10-11],针对航天飞行器相关运动零部件表面防护涂层不仅要求具有优异的空间环境适应性,同时还要求具有良好的润滑性能,以满足相关设备在空间环境中的长寿命、高可靠性能,通过地面模拟空间环境综合设备,将系统化考察磷酸盐类黏结固体润滑涂层分别在原子氧、紫外、高能质子和电子长时间辐照下的真空摩擦学性能,实现该类涂层在相关飞行器运动部件上的长期稳定使用,最终保证相关飞行器的长寿命、高可靠性稳定运行。

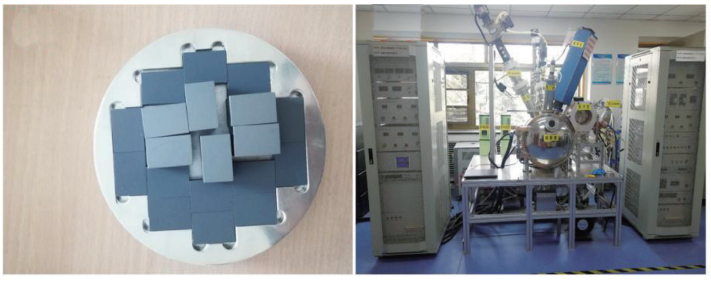
1 实验部分

1.1 磷酸盐基固体润滑涂层的制备

多羟基硅氧烷改性磷酸盐复合润滑涂层(ACP)的制备按照已有方法进行[10]。具体步骤:将预先研磨与高速分散均匀的复合润滑填料浆料(MoS_2、CeF_3、Sb_2O_3)与质量分数5%多羟基硅氧烷改性的磷酸盐黏结剂以最佳黏固比为3:1混合,将混合均匀的浆料用喷枪在室温大气环境下(温度25 ℃,相对湿度60%)喷涂到不同尺寸Inconel 718钢块表面(如图1(a))所示,喷涂前钢块表面进行喷砂、丙酮超声清洗,喷好的样块放置马弗炉进行固化,固化后涂层的厚度均为15~20 μm。

1.2 地面模拟辐照试验

对所制备复合涂层通过合肥研飞电器科技有限公司生产的地面模拟空间综合环境系统分别进行紫外、原子氧和高能电子的辐照,地面模拟空间环境辐照系统装置如图1(b)所示,具体辐照条件如下。



(a) 辐照样品形貌 (b) 地面模拟空间综合环境系统

图1 样品和地面模拟辐照设备形貌

Fig. 1 Morphology of the samples and the ground-based simulation equipment

紫外辐照(UV)地面模拟实验条件:通过调节电流控制平均辐照强度为60 mW/cm^2,累积辐照总剂量为1 256 kJ/cm^2,相当于在轨运行5 a。

高能电子辐照(HE)地面模拟实验条件:采用微波ECR等离子体作为阴极来产生电子,电子辐照电流0.1 mA/cm^2,累积总剂量6.5×10^7 rad(Si),相当于在轨运行5 a。

原子氧辐照(AO)地面模拟试验条件:采用大型微波ECR原子氧源,通过1 kW微波源在共振腔中激励产生氧等离子体,用钼靶反射氧离子中性化产生强流原子氧束。调节微电流控制原子氧束流密度为1.23×10^{16} atoms·cm^{-2}·s^{-1},原子氧能量为5 eV,最终辐照累积剂量为2.6×10^{22} atoms·cm^{-2},相当于在轨运行5 a。

1.3　摩擦磨损试验

利用瑞士CSM的球-盘式真空摩擦磨损试验机，在旋转模式下对不同辐照条件下涂层的真空摩擦学性能进行测试。测试条件：对偶球为直径6 mm的不锈钢球(GCr15，Ra =20 nm)，真空度低于 1.0×10^{-4} Pa，旋转半径5.0 mm，旋转速度1 000 r/min，载荷5 N，设定摩擦时间25 h，摩擦试验数据取3次重复试验结果的平均值。摩擦实验后的磨损体积(ΔV，mm^3)由3D非接触式轮廓仪测试。磨损率($mm^3/(N\cdot m)$)为 $W_s=\Delta V/(SF)$，式中：S代表总的摩擦距离(m)；F代表载荷(N)。每个样品的摩擦磨损试验结果取3次重复试验的平均值。

1.4　表征

采用型涂层粗糙度测试仪对辐照前后的涂层粗糙度进行测量；依据GB/T 9286—1998标准，采用划格法测试涂层附着力；依据GB/T 1732—1993标准，采用漆膜冲击器测试涂层冲击性能；依据GB/T 1731—1993标准，采用漆膜弯曲试验器测试涂层柔韧性。

采用JSM-5600LV型扫描电子显微镜(SEM)对辐照前后涂层形貌和摩擦试验后的磨痕形貌进行分析。

利用Philips公司的X'Pert-MRD X射线衍射仪(XRD)对摩擦实验前后涂层的结构进行分析，所用的激发光源为Cu-Kα射线(λ=0.154 056 nm，40 kV，0 mA)，扫描范围为10°～90°。

采用PHI-5702多功能X射线光电子能谱(XPS)对辐照前后涂层的化学结构进行分析，激发光源为Al-Kα射线，通能为29.4 eV，并以碳元素进行定标(C1s：284.8 eV)。

2　结果与讨论

2.1　磷酸盐复合涂层的基本特征

借助XRD、XPS和SEM对所制备磷酸盐复合涂层的结构进行表征，结果如图2所示。选择MoS_2作为润滑添加相，Sb_2O_3作为抗氧化剂，CeF_3作为协同润滑相。通过SEM分析表明：所制备复合涂层中各成分分散比较均匀，MoS_2完整的单晶结构有助于

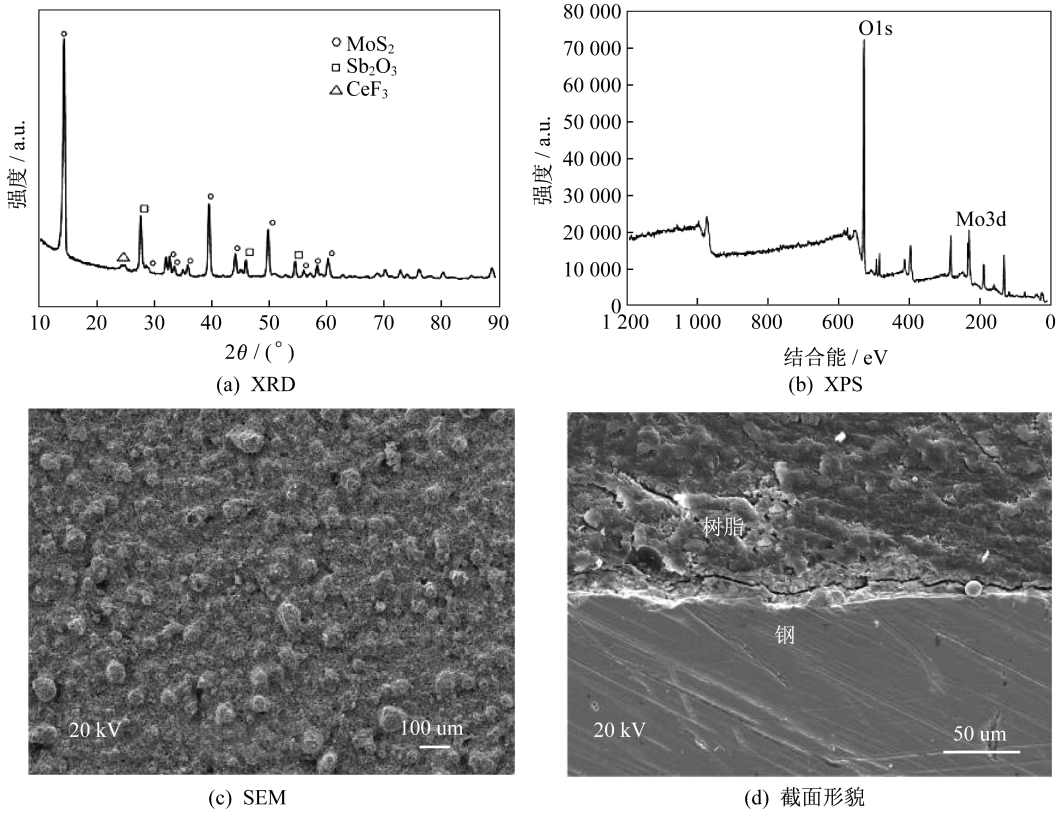


图2　磷酸盐复合涂层的基本特征

Fig.2　General characteristics of the phosphate composite coating

提高其抗氧化作用[12],其表面致密性较好,但仍然有少量孔洞,且涂层与不锈钢结合较好,厚度约为15 μm左右。

2.2 辐照前后涂层基本性能比较

辐照前后涂层的质量变化见表1。由表1可知,长时间UV、HE和AO辐照后,涂层的质量变化均比较微小,这是由于少量多羟基硅氧烷改性ACP黏结剂本身性质比较稳定,其分别在UV、HE和AO的辐照作用下,未发生化学反应,涂层结构比较完整。

表1 不同辐照试验前后复合涂层的质量变化

Tab.1 Mass variations of the composite coatings before and after different irradiation tests

辐照类型	辐照前/g	辐照后/g
UV	22.753 6	22.753 3
HE	22.598 7	22.598 9
AO	22.682 0	22.681 8

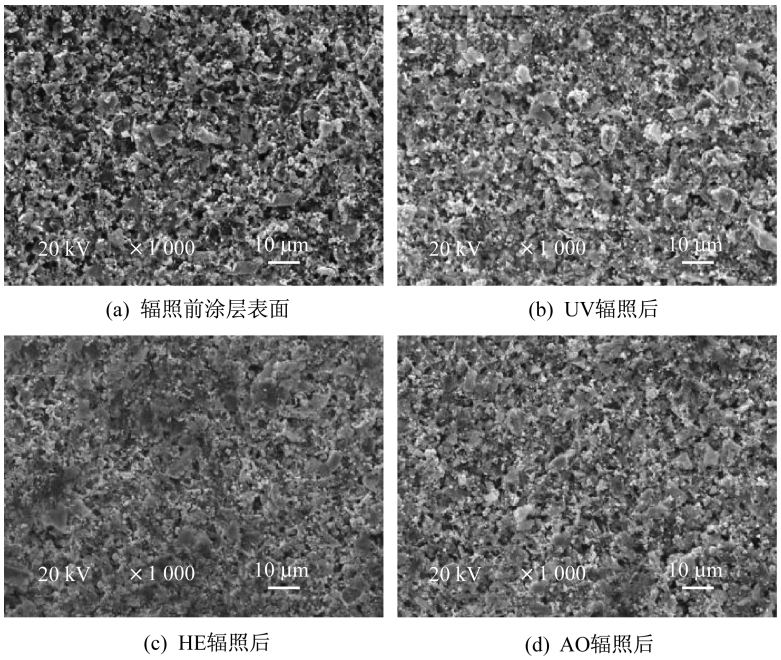
不同辐照前后涂层的表面粗糙度及附着力、冲击性、柔韧性等基本性能指标见表2。由数据得知:与原始样品相比,UV和HE对涂层的粗糙度没有影响,AO辐照后,涂层粗糙度明显变大,不同辐照对涂层的附着力、柔韧性和耐冲击等力学性能没有影响。这主要是由于具有强氧化作用的AO使涂层表面裸露的鳞片状MoS_2发生部分氧化,破坏了晶体结构,导致涂层表面粗糙度增大。

表2 磷酸盐基黏结固体润滑涂层在辐照前后的力学性能

Tab.2 Mechanical properties of the phosphate bonded solid lubricating coatings before and after irradiation

性能	原始样品	紫外	原子氧	高能电子
表面粗糙度 R /μm	2.3±0.3	2.4±0.3	4.1±0.4	2.2±0.4
附着力/级	0	0	0	0
耐冲击性/(kg•cm^{-1})	50	50	50	50
柔韧性/mm	1	1	1	1

所研制涂层在不同辐照前后涂层的表面形貌如图3所示。



(a) 辐照前涂层表面 (b) UV辐照后

(c) HE辐照后 (d) AO辐照后

图3 不同辐照试验前后复合涂层表面SEM形貌图

Fig.3 SEM images of the composite coating surfaces before and after different irradiation tests

由图3可以看出:3种辐照试验后涂层的表面组织结构与未辐照涂层的差别不是很大,AO辐照后涂层表面稍显致密,裸露的鳞片状MoS_2减少,表面小颗粒增多,这是由于部分MoS_2发生氧化作用后变成颗粒状的氧化物,这些颗粒氧化物并填充于涂层表面空隙中,使涂层变致密。

为了进一步分析UV、HE和AO辐照后对涂层化学组成结构的影响,通过XPS分析了不同辐照后

涂层中润滑相 MoS_2 的变化情况，结果如图 4 所示。系统比较了不同辐照后涂层中 Mo3d 的变化情况，与未辐照涂层相比，经过不同辐照后，涂层表面的润滑添加相发生了较大变化，涂层表面裸露的 MoS_2 发生了部分氧化[13]。

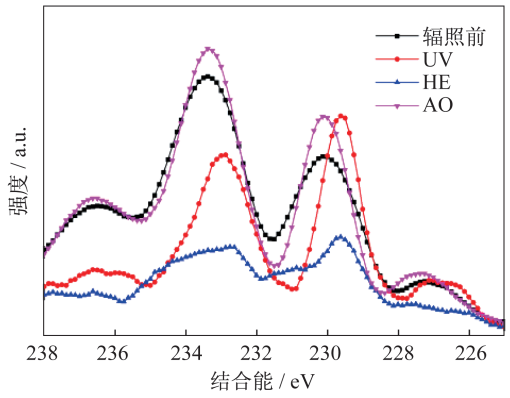


图 4　不同辐照后涂层表面 Mo3d XPS 谱图比较

Fig.4　XPS spectra of the Mo3d in the phosphate coatings before and after different irradiation

2.3　不同辐照条件下涂层的真空摩擦学性能比较

设计开发改性磷酸盐基黏结固体润滑涂层的初衷，是实现航天飞行器相关运动部件长期在轨运行过程中的润滑与防护。因此，保证所制备涂层在复杂空间辐照环境下仍然具有良好的真空摩擦学性能，是其能否被使用的关键所在。为此，对地面模拟空间环境系统设备中分别经过长时间 UV、HE 和 AO 辐照后涂层的真空摩擦学进行了详细的评价。图 5(a)为在 500 Hz 应力条件下，涂层辐照前后的摩擦系数曲线，所有涂层的平均摩擦系数均在 0.025 左右，其中 AO 辐照后涂层的平均摩擦系数稍微偏大(如图 5(b)所示)，主要是由于在 AO 辐照下涂层表面裸露的 MoS_2 发生了部分的氧化，降低了润滑性能。同样，AO 辐照后涂层的磨损率增大(如图 5(c)所示)；如图 5(d)所示，无论是 AO 辐照还是 UV 和 HE 辐照，在运行 100 万转后，所有涂层均未磨穿。由此说明，各种类型辐照并未影响复合涂层在真空条件下的磨损寿命，涂层仍然表现出良好的润滑作用。

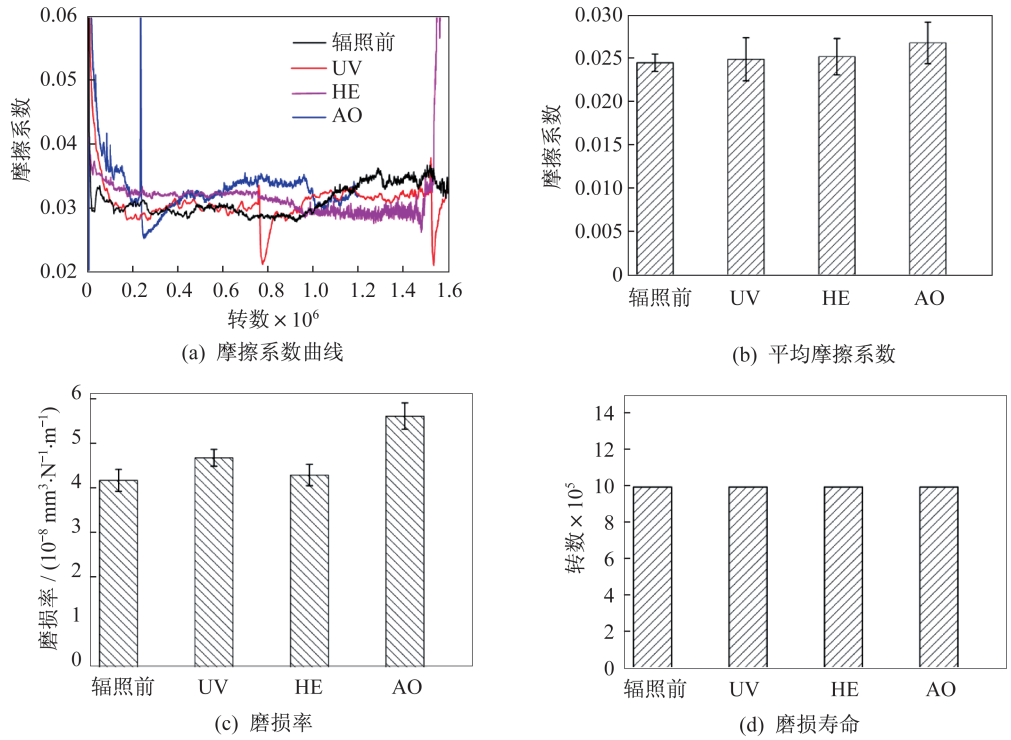
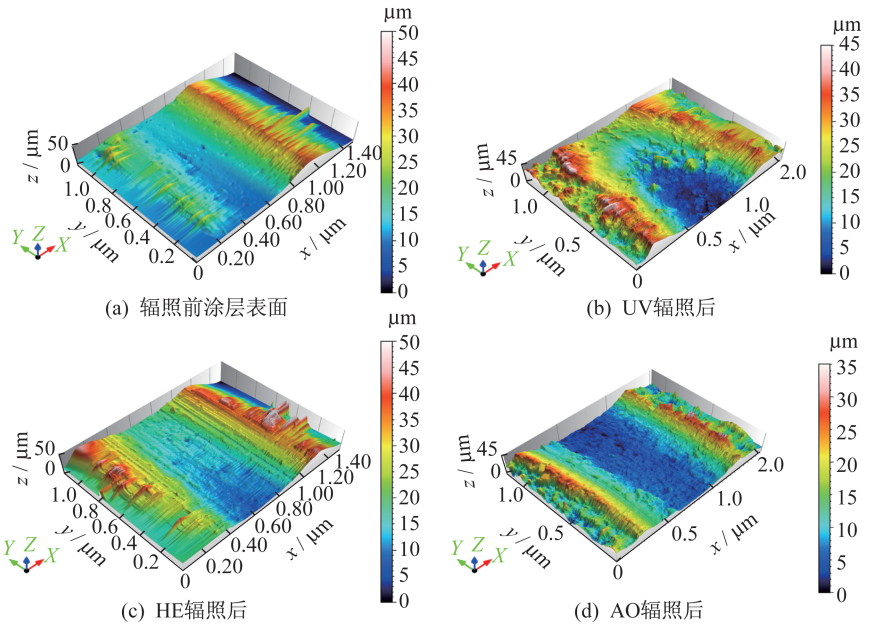


图 5　不同辐照试验后复合涂层的摩擦学特征

Fig.5　Tribological properties of the composite coatings before and after different irradiation tests

不同辐照前后涂层磨痕的三维形貌如图 6 所示。由图 6 可见，未辐照涂层磨痕表面比较光滑，辐照后涂层磨痕表面出现明显的磨粒磨损。分析原因，主要是由于涂层中少量的有机硅在辐照和摩擦热的共同作用发生降解，在摩擦界面生产硬颗粒，导致磨粒磨损明显。



(a) 辐照前涂层表面 (b) UV辐照后

(c) HE辐照后 (d) AO辐照后

图 6 不同辐照试验前后复合涂层磨痕的三维形貌图

Fig.6 3D topographies of the wear scars on the composite coatings before and after different irradiation tests

3 结束语

本文基于现有航天飞行器相关运动部件使用的有机类固体润滑涂层长期暴露于空间环境中容易降解、可靠性降低、润滑失效等不足,设计开发了有机硅改性无机磷酸盐类固体润滑涂层。通过地面模拟空间环境设备系统评价了该类涂层在经过紫外、高能粒子和原子氧辐照后的综合力学性能表现和真空摩擦学性能。结果表明:该涂层具有很好的空间环境适应性,期望替代传统有机类涂层而被广泛应用于航天飞行器,以提高其性能的可靠性和飞行器的服役周期。本文中对所制备涂层的空间环境适应性考核,目前只是通过地面模拟空间环境设备完成,与实际空间环境还具有一定差异。因此,后续工作中将进一步开展涂层的台架试验和搭载试验,最终完全实现航天航空相关飞行器上的工程化应用。

参考文献

[1] PEI X Q, WANG Q H, CHEN J M. Tribological responses of phenolphthalein poly (ether sulfone) on proton irradiation [J]. Wear, 2005, 258(5/6): 719-724.

[2] 沈自才,姜海富,徐坤博,等.航天材料空间环境效应损伤机制及关联性研究[J].宇航材料工艺, 2016, 46(2): 1-8.

[3] 钟爱文,姚萍屏,肖叶龙,等.空间摩擦学及其材料的研究进展[J].航空材料学报, 2017, 37(2): 88-99.

[4] 李中权,肖旅,李宝辉,等.航天先进轻合金材料及成形技术研究综述[J].上海航天,2019,36(2):9-21.

[5] YU D Y. Current state and development of study on space machine [J]. Tribology, 1996, 16(1): 89-96.

[6] 高晓明,胡明,孙嘉奕,等.润滑材料的空间环境效应[J].中国材料进展, 2017, 36(7): 481-491.

[7] HAZARIKA A, MAJI T K. Synergistic effect of nano-TiO_2 and nanoclay on the ultraviolet degradation and physical properties of wood polymer nanocomposites [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2013, 52(38): 13536-13546.

[8] PEI X Q, LI Y, WANG Q H, et al. Effects of atomic oxygen irradiation on the surface properties of phenolphthalein poly (ether sulfone) [J]. Applied Surface Science, 2009, 255(11): 5932-5934.

[9] TAGAWA M, YOKOTA K. Atomic oxygen-induced polymer degradation phenomena in simulated LEO space environments: how do polymers react in a complicated space environment [J]. Acta Astronautica, 2008, 62(2): 203-211.

[10] JIA Y L, CHEN L, FENG X Z, et al. Tribological behavior of molybdenum disulfide bonded solid lubricating coatings cured with organosiloxane-modified phosphate binder [J]. RSC Advances, 2015, 5(85): 69606-69615.

(下转第 60 页)