

# 基底材质对硅酸钠粘结 $\text{MoS}_2$ 润滑涂层 摩擦学性能的影响

霍丽霞, 周晖, 桑瑞鹏, 张凯锋, 蒋钊

(兰州空间技术物理研究所 表面工程技术重点实验室, 兰州 730000)

**摘要:** 目的 针对空间机械润滑处理的需求, 研究硅酸钠粘结  $\text{MoS}_2$  润滑涂层摩擦学性能。方法 在几种不同材质基底的表面喷涂硅酸钠粘结  $\text{MoS}_2$  润滑涂层, 采用球盘摩擦磨损试验机研究其真空摩擦学性能和高温摩擦学性能, 并利用红外光谱和扫描电镜对高温摩擦机理进行分析。结果 几种基底表面润滑涂层的真空摩擦系数均低于 0.1, 且基底硬度越高, 涂层的耐磨寿命越长, 摩擦系数越低。在室温至 300 °C 范围内, 随温度的升高, 涂层的摩擦系数先降低后升高, 耐磨寿命先升高后降低。300 °C 时, 涂层主要发生磨粒磨损。结论 硅酸钠粘结  $\text{MoS}_2$  润滑涂层能够用于经微弧氧化处理的铝合金基底表面, 在 200 °C 以下的大气环境和 300 °C 氮气环境中的摩擦学性能优异。

**关键词:** 硅酸钠粘结涂层;  $\text{MoS}_2$  润滑涂层; 基底硬度; 真空摩擦性; 高温摩擦性

中图分类号: TG174.442

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2014)06-0111-05

## Effect of Substrate Material on Tribological Behavior of Sodium Silicate Bonded $\text{MoS}_2$ Solid Lubricating Coatings

HUO Li-xia, ZHOU Hui, SANG Rui-peng, ZHANG Kai-feng, JIANG Zhao

(Science and Technology on Surface Engineering Laboratory, Lanzhou Institute of Physics, Lanzhou 730000, China)

**ABSTRACT:** **Objective** The tribological properties of sodium silicate bonded  $\text{MoS}_2$  solid lubricating coatings were studied as the lubricating requirement of the space machinery grows. **Methods** The friction and wear performances of the sodium silicate bonded  $\text{MoS}_2$  solid lubricating coatings on several kinds of substrate were studied by a ball-on-disc tribometer in vacuum condition. And the friction properties on 9Cr18 substrate at high temperature were also investigated. The morphologies of the wear trace on the coatings were investigated by surface profilometry and scanning electron microscopy. **Results** The results indicated that the friction coefficient of the lubricating coatings on the several kinds of substrate was lower than 0.1 in vacuum condition. The friction coefficient decreased and the wear life increased as the hardness of the substrate increased in vacuum condition. The friction coefficient first increased and then decreased as the test temperature increased. But the wear life changed in an opposite way with temperature. The wear mechanisms of the coatings at 300 °C were adhesive and abrasive wear. **Conclusion** The lubricating coatings could be used on the surface of LY12 treated by micro-arc oxidation. The tribological properties were excellent at 200 °C in air and at 300 °C in nitrogen.

**KEY WORDS:** sodium silicate bonded coatings;  $\text{MoS}_2$  solid lubricating coatings; substrate hardness; friction and wear performances in vacuum environment; high-temperature friction

收稿日期: 2014-07-11; 修订日期: 2014-08-27

Received: 2014-07-11; Revised: 2014-08-27

作者简介: 霍丽霞(1984—), 女, 河北石家庄人, 硕士, 工程师, 主要从事空间用润滑涂层的研究。

**Biography:** HUO Li-xia(1984—), Female, from Shijiazhuang, Hebei, Master, Engineer, Research focus: lubricating coating for space use.

通讯作者: 周晖(1972—), 女, 博士, 研究员, 主要从事空间摩擦学与润滑技术的研究。

**Corresponding author:** ZHOU hui(1972—), Female, Doctor, Professor, Research focus: space tribology and lubrication technology.

随着我国长寿命军事卫星、空间核电等研制任务的提出,对活动件表面润滑涂层提出了更高的要求,其在轨工况涉及高真空、高温、强辐射以及高承载等。硅酸盐粘结 MoS<sub>2</sub> 固体润滑涂层作为一种重要的空间用润滑涂层材料,一直受到广泛关注<sup>[1-2]</sup>,与有机粘结固体润滑涂层<sup>[3-6]</sup>相比,这类涂层具有更为优异的耐辐照性能<sup>[7]</sup>、耐原子氧侵蚀性能<sup>[8-9]</sup>和耐液氧性能<sup>[10]</sup>。因此,研究硅酸钠粘结 MoS<sub>2</sub> 固体润滑涂层在各种工况下的摩擦学性能,对于解决未来长寿命航天器和空间核电机构等非精密活动件的润滑都具有重要意义。

文中开展了硅酸钠粘结 MoS<sub>2</sub> 固体润滑涂层在不同基底表面真空摩擦学性能和在 9Cr18 基底表面高温摩擦学性能的研究,并且针对此种涂料体系为碱性状态而不能直接用于铝合金基底表面的问题,开展了在微弧氧化铝合金基底表面的真空摩擦试验研究。微弧氧化层能够使铝合金表面的硬度和耐磨性能提升<sup>[11-12]</sup>,润滑涂层在其表面表现出良好的耐磨寿命。

## 1 试验

### 1.1 硅酸钠粘结 MoS<sub>2</sub> 固体润滑涂层的制备

对 9Cr18、CF170、TC4 和 LY12 材质的试环(φ32 mm×φ5 mm×10 mm)分别进行喷砂处理,再依次采用石油醚、正溴丙烷和正己烷三种溶剂超声波清洗 5 min,然后在真空干燥箱中干燥 30 min。将另一批 LY12 试环进行微弧氧化处理(LY12-MAO),工艺条件如下:电源模式为恒压,电压 550 V,占空比 6%,频率 500 Hz,时间 120 s。各种材质试环处理后的表面粗糙度和硬度见表 1。

表 1 试环处理后的性能  
Tab.1 Materials and properties of substrate after test loop treatment

材质	硬度	表面粗糙度/ $\mu\text{m}$
9Cr18	55 ~ 60HRC	0.8
CF170	50 ~ 55HRC	1.2
TC4	33 ~ 35HRC	1.6
LY12	130HB	3.2
LY12-MAO	1024HV	1.2

采用气体压力喷涂法分别在以上 5 种试环表面喷涂硅酸钠粘结 MoS<sub>2</sub> 固体润滑涂层,喷枪中通入高

纯氮气,喷涂压力约 0.2 MPa。每个试环表面喷涂 3 次,每次间隔 10 min。喷涂完成后,于室温下放置 30 min,再在烘箱中烘烤固化。以 9Cr18、CF170 和 TC4 为基底的润滑涂层固化过程为:90 ℃保温 30 min→150 ℃保温 30 min→200 ℃保温 2 h。以 LY12 和 LY12-MAO 为基底的润滑涂层固化过程为:90 h 保温 30 min→150 ℃保温 2 h。采用 Minitest 4001 涂层测厚仪测试涂层厚度,确保厚度在 10 ~ 15  $\mu\text{m}$  范围内。

### 1.2 真空及高温摩擦学性能测试

采用 CSM 真空球盘摩擦磨损试验机分别测试五种基底表面涂层的真空摩擦学性能,测试条件为:真空度优于  $5\times10^{-3}$  Pa,对偶件选择 G10 级 φ8 mm 的 9Cr18 钢球(HRC ≥ 58),试验时球固定不动,盘作单方向旋转,转速 300 r/min,摩擦半径 12 mm,法向载荷 5 N。摩擦试验终止条件为摩擦系数高于 0.1 或达到  $5\times10^5$  r。摩擦试验结束后,采用 TalySurf 表面轮廓仪观察磨痕形貌。

采用 CSM 高温球盘摩擦磨损试验机测试 9Cr18 试环表面涂层分别在 100、200、300 ℃的摩擦学性能,测试条件同真空球盘摩擦试验,环境为大气环境。同时,在氮气保护条件下,对涂层进行 300 ℃的摩擦试验。摩擦试验终止条件为摩擦系数高于 0.2 或者达到  $5\times10^5$  r。摩擦试验结束后,采用 JSM-5600V 型扫描电子显微镜观察试样磨痕形貌,采用 Bruker VER-TEX 70V 红外光谱仪进行红外分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 真空摩擦学性能

由图 1 和表 2 可以看出,五种试环表面涂层的平均真空摩擦系数均低于 0.1,且 LY12-MAO 表面涂层的摩擦系数最低,9Cr18 和 CF170 表面涂层的次之,而 LY12 表面涂层的最高。涂层的摩擦系数受到基底硬度的影响。根据摩擦系数的表达式  $\mu=SA/W$ (其中  $S$  为摩擦副界面间剪切强度, $A$  为实际接触面积, $W$  为法向载荷)<sup>[13]</sup>,摩擦系数与实际接触面积成正比。在球-盘形式的摩擦试验中,基底的硬度越高,受到法向载荷时的形变量越小,与钢球的接触面积也越小,因此摩擦系数越低。由于经微弧氧化的铝合金表面硬度高达 1024HV,因此其表面涂层的摩擦系数非常低。其余四种试环表面涂层摩擦系数的变化也符合基底

硬度越高,涂层摩擦系数越低的规律。

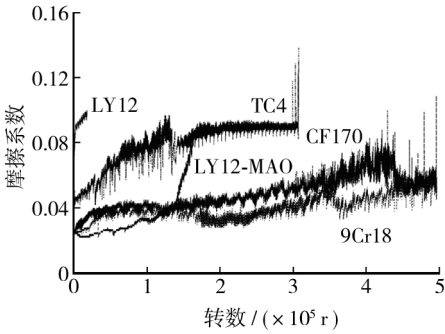


图 1 不同基底表面涂层的真空摩擦曲线

Fig. 1 Tribological curves of the film lubricant on difference kinds of substrate in vacuum condition

表 2 不同基底表面涂层的摩擦学性能测试结果

Tab. 2 Tribological properties of the film lubricant on difference kinds of substrate in vacuum condition

基底材质	平均摩擦系数	耐磨寿命/( $\times 10^5$ r)
LY12	0.09	0.18
LY12-MAO	0.04	1.6
TC4	0.09	3.0
CF170	0.05	5.0
9Cr18	0.04	$\geq 5.0$

由表 2 还可知,涂层的耐磨寿命随基底硬度的增加,基本表现出增长的趋势。值得一提的是,尽管铝合金经过微弧氧化处理后具有很高的表面硬度,但随着钢球与涂层的剧烈摩擦,涂层被磨耗,与此同时,深层的铝合金受到摩擦产生的热量影响而发生疲劳变形,导致了其耐磨寿命低于 9Cr18 和 CF170 的表面涂层。此外,LY12 表面润滑涂层的耐磨寿命非常低,这是由于首先 LY12 基底硬度较低;其次硅酸钠粘结 MoS<sub>2</sub> 润滑涂料体系呈较强的碱性,在喷涂至 LY12 基底表面至高温烘烤的过程中,LY12 被腐蚀,严重影响了润滑涂层的耐磨寿命。因此,硅酸钠粘结 MoS<sub>2</sub> 润滑涂层不能直接用于铝合金基底表面,而微弧氧化工艺能够显著改善这种腐蚀现象,且微弧氧化层较高的表面硬度有利于提升涂层的耐磨寿命。

通过对比不同基底表面润滑涂层的磨痕轮廓(图 2)可知,LY12,LY12-MAO 及 TC4 的表面磨痕深度为 15~18  $\mu\text{m}$ ,而 CF170 和 9Cr18 的表面磨痕深度只有 10  $\mu\text{m}$  左右,说明当润滑涂层被磨穿时,LY12,LY12-MAO 及 TC4 基底都可能发生了一定程度的疲劳变形,使测试的磨痕深度增加。通过对比磨损截面积

(图中灰色区域)可知,基底硬度的提升有助于降低涂层与基底的磨损变形。

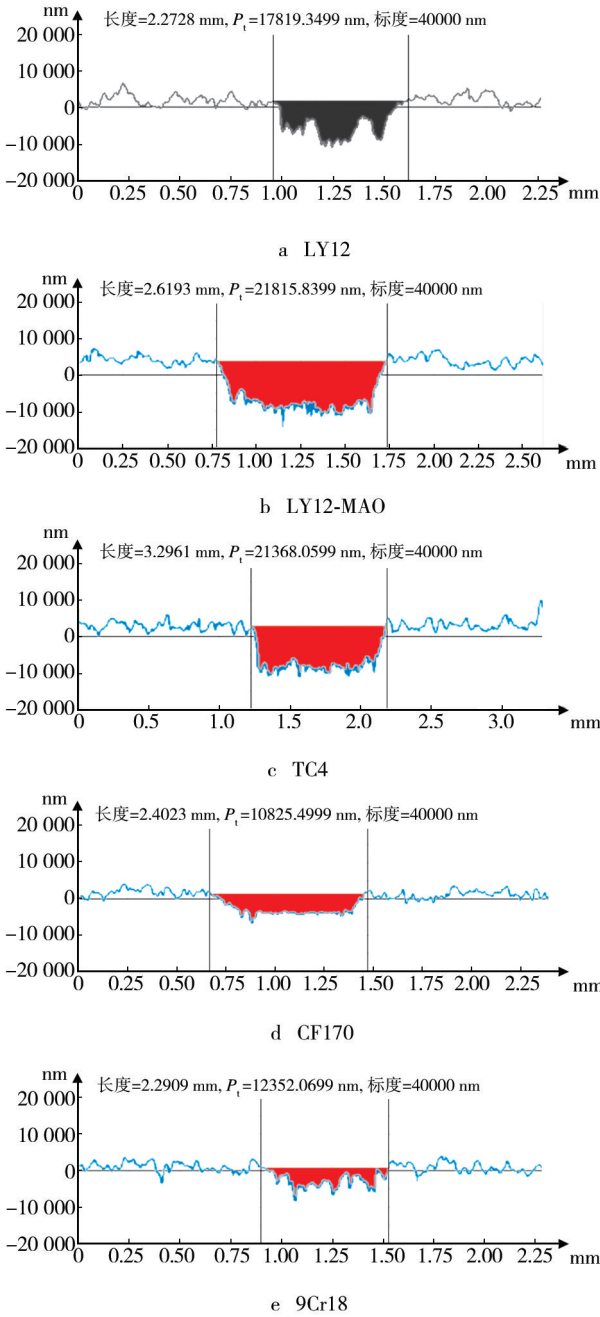


图 2 硅酸钠粘结 MoS<sub>2</sub> 固体润滑涂层磨痕轮廓

Fig. 2 Profile of Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> bonded MoS<sub>2</sub> dry film lubricant

## 2.2 高温摩擦学性能

由图 3 和表 3 可以看出,硅酸钠粘结 MoS<sub>2</sub> 固体润滑涂层在 200  $^{\circ}\text{C}$  以下的大气环境和 300  $^{\circ}\text{C}$  氮气环境中的摩擦学性能较优异,平均摩擦系数在 0.10 以下,耐磨寿命达到  $1.7 \times 10^5$  r 以上。在室温至 300  $^{\circ}\text{C}$  范围内,随着温度的升高,摩擦系数先降低后增加,耐磨寿命则先升高后降低。

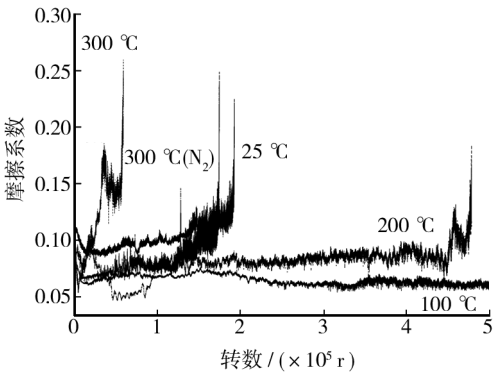


图 3 不同温度下涂层的摩擦曲线

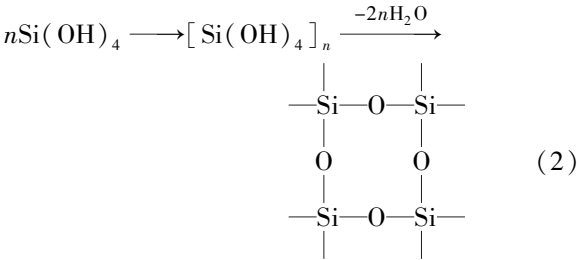
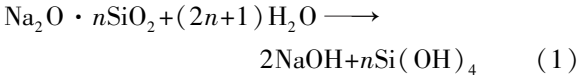
Fig.3 Tribological curves of the film lubricant at different temperature

表 3 润滑涂层高温摩擦学性能测试结果  
Tab.3 Tribological properties of the film lubricant at high temperature

温度/℃	气氛	平均摩擦系数	耐磨寿命/(×10 <sup>5</sup> r)
25	大气	0.10	1.9
100	大气	0.06	≥5
200	大气	0.08	4.8
300	大气	0.12	0.58
300	N <sub>2</sub>	0.10	1.7

硅酸钠粘结 MoS<sub>2</sub> 固体润滑涂层在不同温度下的摩擦学性能受到水分子含量、缩合反应程度和涂层强度等多种因素的影响。与常温下相比,温度较高时,由于烘烤效应会使涂层内水分子含量降低,使 MoS<sub>2</sub> 层间剪切力降低,摩擦系数随之减小;并且粘结剂中残留的 Si—OH 也能够一定程度上发生缩合反应<sup>[14]</sup>(如(1)和(2)式所示),使缩合反应程度提升,涂层强度随之得到提高;但是较高的温度又会导致粘结剂分子链段热运动加剧,使涂层强度降低。受这三方面的综合影响,当温度从室温变化至 300 °C 时,涂层耐磨寿命表现出了先升高、后降低,摩擦系数表现出了先降低、后增加的趋势。100 °C 时,涂层中水分子含量降低占据主导作用,使摩擦系数很低,耐磨寿命最长;200 °C 时,水分子含量降低依然占据主导作用,且缩合反应速率进行更快,但涂层强度随温度升高下降较明显,因此耐磨寿命相对于 100 °C 时略有降低;达到 300 °C 时,涂层强度下降显著,且在高温和剧烈摩擦下,大气环境中少量 MoS<sub>2</sub> 可能出现氧化,造成涂层耐磨寿命显著降低。不过在氮气环境中,耐磨寿命又相对于 300 °C 大气环境中略有增长,这是由于氮

气环境中基本避免了 MoS<sub>2</sub> 被氧化所致。



硅酸钠粘结 MoS<sub>2</sub> 固体润滑涂层在 200 °C 高温摩擦前后的红外光谱如图 4 所示。3428,1629 cm<sup>-1</sup> 处分别为 O—H 的伸缩振动和弯曲振动吸收峰,经过高温摩擦测试后,这两个吸收峰相对强度都减弱,表明硅羟基进一步发生了缩合反应。1059 cm<sup>-1</sup> 处的 Si—O 伸缩振动吸收峰也在高温摩擦后向高波数移动<sup>[15]</sup>(移动至 1101 cm<sup>-1</sup>),这也表明硅氧四面体基团的聚合度增加。由此说明,硅酸钠粘结 MoS<sub>2</sub> 固体润滑涂层在高温摩擦过程中,粘结剂能够进一步交联固化。但是,由于温度升高使硅酸钠分子链间相互作用力减弱的程度已较为显著,尽管发生了缩合反应,但与 100 °C 时相比,涂层强度和耐磨寿命还是有所下降。

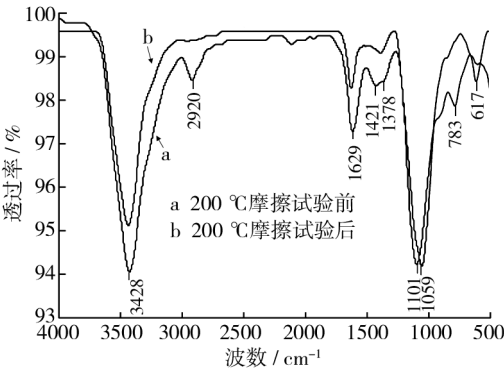


图 4 润滑涂层红外光谱  
Fig. 4 FTIR of the dry film lubricant

观察润滑涂层在各温度下的磨损形貌(图 5)发现,经过 100 °C 摩擦试验后,磨痕表面粘覆了一层均匀但较疏松的润滑材料,此时摩擦副间形成了连续的转移膜,摩擦系数低而平稳;经过 200 °C 摩擦试验后,磨痕处形成了不均匀的较致密膜层,这是由于在 200 °C 摩擦过程中,粘结剂硅酸钠进一步发生了缩合反应,使磨痕处变致密,但由于涂层的脆性同时提高,造成粘着磨损加剧,导致磨痕形貌不均匀分布;在 300 °C 大气环境摩擦试验后,磨痕表面不仅形成了致密的膜层,还出现了明显的犁沟效应,此时涂层主要发生



磨粒磨损,导致耐磨寿命显著降低。

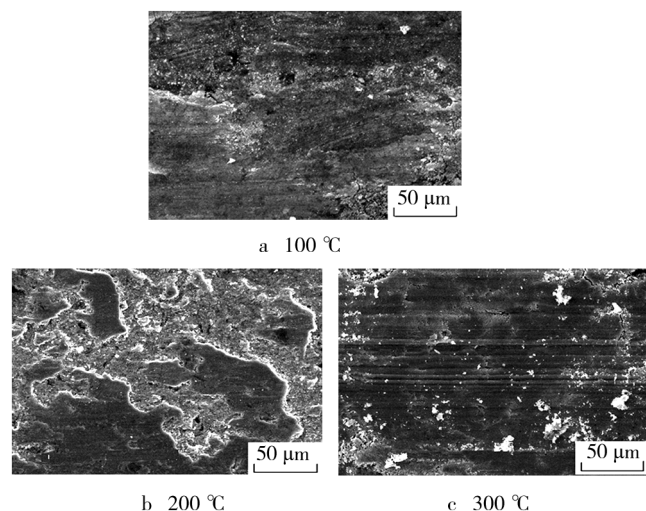


图5 固体润滑涂层磨痕形貌

Fig. 5 The SEM morphology of the worn film lubricant

### 3 结论

1) 硅酸钠粘结 MoS<sub>2</sub> 固体润滑涂层在 9Cr18, CF170, TC4, LY12 和经微弧氧化的 LY12 基底表面的平均摩擦系数均低于 0.1, 摩擦系数随基底硬度的增加而降低, 耐磨寿命在一定程度上随基底硬度的增加而增加, 但涂层喷涂在微弧氧化的铝合金基底表面时, 耐磨寿命会受到深层铝合金疲劳变形的影响。

2) 硅酸钠粘结 MoS<sub>2</sub> 固体润滑涂层随温度的升高, 摩擦系数先降低后升高, 耐磨寿命先升高后降低。在 300 °C 大气环境中, 涂层主要发生磨粒磨损。涂层在 200 °C 以下的大气环境和 300 °C 氮气环境中的摩擦学性能优异。

### 参考文献

- [1] ROBERT L F. Lubrication of Space Systems [R]. Ohio: NASA, 1994: 7.
- [2] 刘冰, 李俊青, 刘海燕, 等. 金属表面二硫化钼处理技术的研究进展[J]. 表面技术, 2006, 35(3): 8—10.  
LIU Bing, LI Jun-qing, LIU Hai-yan, et al. Recent Progress on Metal Surface Treatment Technologies by Molybdenum Disulphide[J]. Surface Technology, 2006, 35(3): 8—10.
- [3] HIROYUKI S, ICHIO Y. Degradation of Mechanical Properties of Polyimide Film Exposed to Space Environment[J]. Journal of Spacecraft and Rockets, 2009, 46(1): 15—21.
- [4] 李燕, 周惠娣, 陈建敏. 真空-紫外辐照对 SiO<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub>/酚

醛环氧树脂涂层摩擦学性能的影响[J]. 材料导报, 2009, 23(7): 30—32.

LI Yan, ZHOU Hui-di, CHEN Jian-min. Effects of Vacuum-Ultraviolet Irradiation on the Tribological Properties of SiO<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub>/Phenolic-Epoxy Coatings [J]. Materials Review, 2009, 23(7): 30—32.

- [5] MASAO A, KOJI M, HIDETOSHI A, et al. Surface and Tribological Properties of The MoS<sub>2</sub>-based Lubricants Retrieved from Real LEO Space Environment: The First Second Year Results Obtained by SM/SEED[C]//Proceedings of the 11st ESMATS Symposium. Lucerne, Switzerland: [s. n.], 2005: 347—353.
- [6] LI Yan, ZHOU Hui-di, CHEN Jian-min. Effects of Atomic Oxygen Irradiation on the Friction and Wear Behavior of MoS<sub>2</sub>-doped Phenolic Epoxy Resin-based Bonded Solid Lubricating Coatings [J]. Journal of Astronautics, 2009, 30(6): 2393—2397.
- [7] MALCOLM K S. A Review of Tribomaterial Technology for Space Nuclear Power Systems[R]. Ohio: NASA, 2007: 7.
- [8] KANNEL J W, LOWRY J A, DUFRANE K F. Lubricant Selection Manual[R]. Alabama: NASA, 1991: 28.
- [9] LEGER L J, DUFRANE K F. Space Station Lubrication Considerations [C]//Proceedings 21st Aerospace Mechanism Symposium. Houston: Texas, 1987: 285—294.
- [10] CAMPBELL M E. Solid Lubricants [R]. Kansas: NASA, 1972: 71.
- [11] 赵艳, 李玉梅. 铝合金微弧氧化工艺研究[J]. 表面技术, 2009, 38(1): 51—53.  
ZHAO Yan, LI Yu-mei. Study on Microarc Oxidation for Aluminum Alloy[J]. Surface Technology, 2009, 38(1): 51—53.
- [12] 高广睿, 奚正平, 李争显, 等. 微弧氧化电流密度对 ZL205A 铝合金氧化膜层性能的影响[J]. 表面技术, 2010, 39(5): 88—91.  
GAO Guang-rui, XI Zheng-ping, LI Zheng-xian, et al. Effects of Current Density on Micro-arc Oxidation Coatings of ZL205A Alloy[J]. Surface Technology, 2010, 39(5): 88—91.
- [13] ROBERT L F. NASA Space Mechanisms Handbook [M]. Ohio: NASA, 1999: 227.
- [14] KEISHI M, MASARU L, TETSUYA N, et al. Tribological Properties of Water Glass Lubricant for Hot Metalworking [J]. Tribology Transactions, 2011, 52: 553—559.
- [15] 曹德光, 苏达根, 宋国胜. 低模数硅酸钠溶液的结构及其键合反应特性[J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(8): 1036—1039.  
CAO De-guang, SU Da-gen, SONG Guo-sheng. Geopolymeric Behavior and Structure of Lower Modulus Sodium Silicate Solutions [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2004, 32(8): 1036—1039.