

# 空间原子氧辐照对电刷镀 Ni/MoS<sub>2</sub>-C 镀层组织结构及摩擦学性能的影响

Effects of Space Atomic Oxygen Irradiation on the Structure and Tribological Properties of Ni/MoS<sub>2</sub>-C Coating by Electricity Brush Plating

李国禄<sup>1</sup>, 王海斗<sup>2</sup>, 徐滨士<sup>2</sup>, 马国政<sup>2</sup>, 张 森<sup>1,2</sup>

(1 河北工业大学 材料科学与工程学院, 天津 300130;

2 装甲兵工程学院 装备再制造技术国防科技重点实验室, 北京 100072)

LI Guo-lu<sup>1</sup>, WANG Hai-dou<sup>2</sup>, XU Bin-shi<sup>2</sup>, MA Guo-zheng<sup>2</sup>, ZHANG Sen<sup>1,2</sup>

(1 School of Materials Science and Engineering, Hebei University of

Technology, Tianjin 300130, China; 2 National Defense Key Lab for Remanufacturing

Technology, Academy of Armored Forces Engineering, Beijing 100072, China)

**摘要:** 研究了空间原子氧对电刷镀 Ni/MoS<sub>2</sub>-C 固体润滑镀层的影响, 通过 SEM, EDS 以及 TEM 观测了镀层的微观结构及成分, 采用 XRD 确定了镀层的相结构, 并利用 MSTS-1 多功能摩擦磨损试验机对比原子氧辐照不同时间后镀层摩擦学性能的变化情况。结果表明: 原子氧对电刷镀 Ni/MoS<sub>2</sub>-C 复合镀层的氧化腐蚀作用明显, 镀层中氧化产物 MoO<sub>3</sub> 增加, 同时镀层表面氧化膜的存在使得其摩擦因数在实验初期阶段相对较低, 镀层表面经一定能量的原子氧高速轰击后材料表面结构分布不均, 进而在真空吸气作用下造成的应力变化导致微观裂纹数量增加且镀层致密性遭到一定程度的破坏, 但氧化膜的存在有效地降低了镀层起始摩擦因数, 原子氧的能量还不足以完全破坏 Ni/MoS<sub>2</sub>-C 镀层的摩擦学性能。

**关键词:** 复合物电刷镀; MoS<sub>2</sub> 固体润滑膜; 原子氧; 氧化产物; 摩擦学性能

**doi:** 10.3969/j.issn.1001-4381.2014.02.005

**中图分类号:** TH117; TG356.16 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2014)02-0024-05

**Abstract:** The effects of space atomic oxygen (AO) on the electricity Ni/MoS<sub>2</sub>-C lubricating coating by electricity brush plating were discussed. The microstructures, compositions and phase structures of the coating were analyzed by SEM, EDS, TEM and XRD. The tribological properties of the coating under different time of AO irradiation were tested by MSTS-1 ultra-functional attrition testing machine. The results show that the AO has an obvious oxidation corrosion effect on the coating and the content of MoO<sub>3</sub> in the coating increases. Simultaneously, the friction coefficient is relatively low because of the existence of thin oxide film in the early stage of experiment. The structure of the coating surface is inhomogeneity due to the high speed impact of AO. In such a case, the cracks of coating surface increase and the density of the coating gets some degree of damage due to the variation of stresses caused by vacuum suction effect. However, the friction coefficient is reduced effectively because of the presence of thin oxide film. The energy of AO is not sufficient to completely destroy the tribological properties of Ni/MoS<sub>2</sub>-C coating.

**Key words:** composite electricity brush plating; lubricating film of MoS<sub>2</sub>; atomic oxygen; oxidize product; tribological property

地球低轨道(200~700km)环境的主要环境组分为 80% 的空间原子氧(AO)以及约为 20% 的 N<sub>2</sub><sup>[1]</sup>。AO 对航天器表面材料的显著影响在人类第一次发射航天飞机后得到了广泛关注, 近年来的研究表明, 波长在 240nm 以下的太阳紫外线将大气中的残余氧分子

光致解离是产生原子氧的主要原因。原子氧在高真空轨道上的寿命长达  $2.4 \times 10^4$  h, 加之太阳紫外光的作用将源源不断的产生新的原子氧使得地球低轨道上长期保持着一定密度的原子氧环境。经计算航天器在 200km 高度时原子氧通量为  $4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ , 到 600km

时的原子氧通量为  $4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 。AO 具有很高的活性,加之低轨道环境中其 5.3eV 的碰撞动能相当于几千度的高温,因此 AO 这种高温氧化高速碰撞对材料表面的侵蚀会非常严重<sup>[2-4]</sup>。

近年来随着中国航天事业的发展,各种表面技术的应用基本保证了空间航天器在地球低轨道复杂环境中的正常运转。通过磁控溅射、真空镀膜及纳米复合电刷镀等表面技术制备的涂层材料保证了航天器关键元器件在空间环境中的基本性能<sup>[5-10]</sup>。因此在空间固体润滑材料的发展过程中原子氧对其润滑材料的影响成为众多研究人员不得不考虑的重要问题<sup>[11-13]</sup>。

本工作通过纳米复合电刷镀技术在 GCr15 基体上制备了 Ni/MoS<sub>2</sub>-C 复合刷镀层,旨在考察 Ni/MoS<sub>2</sub>-C 复合镀层在空间原子氧轰击下表面组织结构的变化以及对相应摩擦学性能的影响,为空间固体润滑材料的发展提供一定的参考。

1 实验

基体材料为  $\phi 50\text{mm} \times 8\text{mm}$  的 GCr15 圆盘,经过淬火并低温回火处理后硬度为 HRC58,表面抛光处理后的  $R_a = 0.3 \mu\text{m}$ 。电刷镀电源采用可在实验中实时显示所消耗电量,进而通过耗电量以及试样表面积计算镀层厚度的模修刷镀两用电源。镀液为快速镍添加 30g/L 的二硫化钼和 20g/L 的石墨颗粒,添加二硫化钼粒度为 500nm,而石墨颗粒粒度为 40nm。表1为实验所选用的 MoS<sub>2</sub> 颗粒质量报告,表明所选用的 MoS<sub>2</sub>

表 1 二硫化钼颗粒质量报告(质量分数/%)

Table 1 Quality report of MoS<sub>2</sub> particle (mass fraction/%)

Composition	MoS <sub>2</sub>	Undissolved substance	Fe	MoS <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
	98.65	0.32	0.07	0.11	0.04
Acid value			0.4		
Grain size/ $\mu\text{m}$			0.5		

自润滑颗粒夹杂物较少且颗粒均匀,充分保证了其优异的摩擦学性能。配制好的镀液经高能机械搅拌 24h 后超声震荡 1h 以解决纳米颗粒在镀液中的团聚现象。

为控制镀液中的石墨含量,镀笔采用 10mm  $\times$  10mm  $\times$  5mm 的 316L 不锈钢包裹医用脱脂棉及涤纶棉套制得,同时为保证镀层的质量实验采用自动刷镀小车横向匀速刷镀。原子氧辐照以及相应的摩擦学实验采用装备再制造国防科技重点实验室自主研制的 MSTs-1 多功能空间摩擦磨损试验机进行<sup>[14]</sup>。原子氧的产生采用永磁体构成轴向不对称磁镜场,微波电子回旋共振(ECR)产生氧等离子体,负偏压钨靶中性化入射氧离子,反射产生具有能量 6~10eV,截面直径 60mm 的氧原子束,保证摩擦学试样充分的暴露在原子氧环境中。

在刷镀前,对试样依次进行电净、2 号活化、3 号活化以及特殊镍打底(约为 4 $\mu\text{m}$ )后刷镀实验所需复合镀层,0.5h 即可得到厚为 100 $\mu\text{m}$  的 Ni/MoS<sub>2</sub>-C 复合刷镀层。摩擦学实验采用“球盘”接触在  $1 \times 10^{-5} \text{ Pa}$  的真空环境中进行,实验时直径 50mm 的圆盘试样在伺服电机带动下匀速旋转速率为 100r/min,直径 9.525mm 的 GCr15 钢球保持静止,施加载荷为 21N,试验机自动采集摩擦因数。

实验将镀层放置原子氧环境下分别辐照 6,10h 和 12h,采用扫描电子显微镜观察经辐照后镀层表面形貌变化并通过 XRD 对比辐照后相结构的变化。同时,在摩擦实验参数相同的情况下分别观察辐照前后试样磨痕形貌以及摩擦因数的变化。

2 结果与分析

图 1 为复合镀层的表面形貌和 EDS 能谱分析。由图 1 可见,镀层呈现均匀的电刷镀“菜花头”形貌,软质点纳米石墨颗粒在刷镀过程中作为形核的质点进一

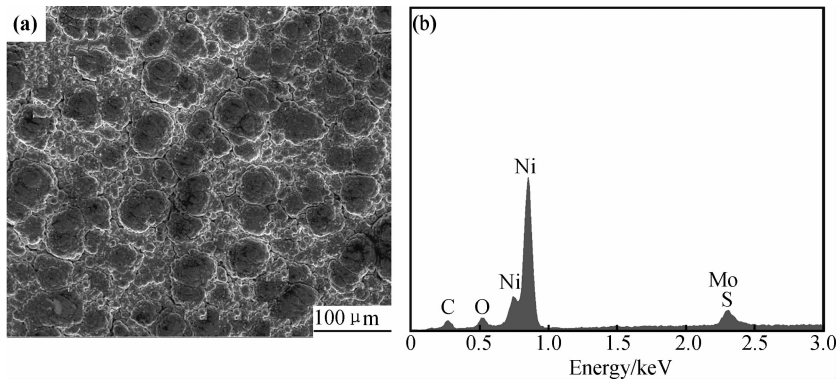


图 1 镀层表面形貌(a)及能谱分析(b)

Fig. 1 Surface morphology(a) and analysis results by EDS (b) of coating

步细化了镀层组织。为控制镀层中石墨含量,实验采用含超低碳 316L 不锈钢制作镀笔,并且在表面活化时选用 3 号活化液去除表面刻蚀炭黑,因此能谱所示碳为添加的纳米石墨颗粒。

图 2 为复合刷镀层透射电子显微镜的表面形貌图。由图 2 可见,在镀层中分散着几个纳米至几十个纳米左右的颗粒。在镀液的配制过程中,高能机械搅拌对二硫化钼以及石墨颗粒起到了一定的破碎作用,同时纳米颗粒的团聚效应得到了很好的解决,进一步保证了复合镀层优异的摩擦学性能。

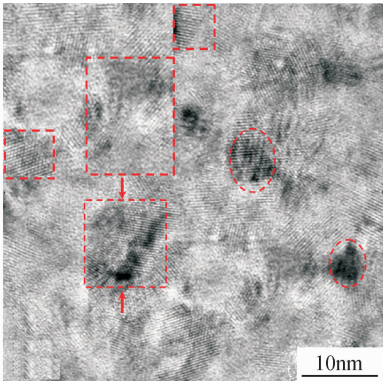


图 2 镀层 TEM 表面形貌分析图  
Fig. 2 The TEM results of the coating

图 3 为镀层未经原子氧辐照的 Ni/MoS<sub>2</sub>-C 相结构,由图 3 可见,出现了明显的 MoS<sub>2</sub> 衍射峰,镀层中

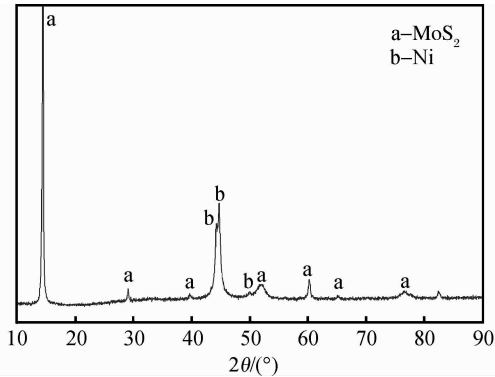


图 3 Ni/MoS<sub>2</sub>-C 镀层 XRD 图  
Fig. 3 XRD pattern of the Ni/MoS<sub>2</sub>-C coating

添加的润滑组元大部分均以 MoS<sub>2</sub> 形式存在,保证了镀层的优异的摩擦学性能。

图 4 为原子氧辐照不同时间后镀层表面形貌的对比图,图 4(a)为原子氧辐照 6h 的镀层形貌,图 4(b)为原子氧辐照 12h 的镀层形貌。由图 4(a)可见,原子氧束 6~10eV 的能量轰击导致电刷镀层表面“菜花头”结构遭到了破坏,镀层表面出现氧化膜,同时由于氧化程度的不均使得在真空吸气的作用下产生更大的应力,加之刷镀层本身残余应力的存在,对比图 4(b)经 12h 辐照镀层表面微观裂纹明显多于 6h 辐照后的镀层表面。微观裂纹的产生导致镀层在摩擦学实验中润滑材料过早剥落不利于优异摩擦学性能的发挥。

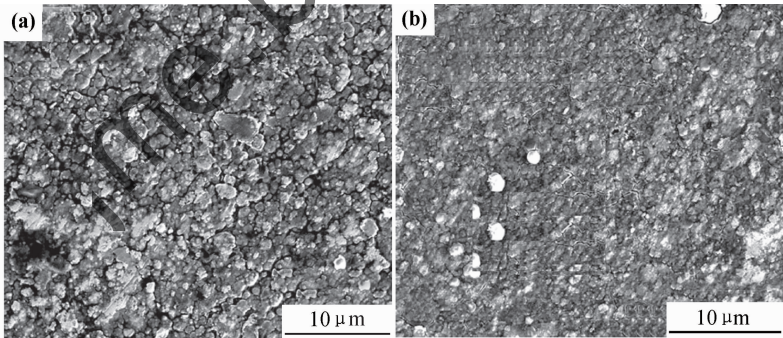


图 4 原子氧辐照不同时间后镀层表面形貌对比 (a)6h;(b)12h  
Fig. 4 Surface morphology contrast after different period of AO irradiation (a)6h;(b)12h

图 5 为原子氧辐照前后镀层相结构对比。由图 5 可见,当镀层暴露在原子氧环境中 6h 后,XRD 结果显示镀层的相结构较未被辐照的镀层复杂很多,出现了较为明显的 MoO<sub>3</sub> 衍射峰。分析可得随着原子氧辐照时间的增加,镀层中氧化产物 MoO<sub>3</sub><sup>[15]</sup> 的量也随之增加,虽然氧化膜在一定程度上也有很好的减摩耐磨效果,但不利于镀层摩擦学性能的充分发挥。

图 6 为原子氧辐照不同时间后摩擦因数对比。由

图 6 可以清楚地看出未经原子氧处理的复合涂层在高真空环境下依然发挥出了优异的摩擦学性能,摩擦因数稳定维持在 0.08 左右,且在实验的整个 800s 中,镀层摩擦磨损稳定未出现明显的噪音,摩擦曲线呈现出启动、跑合、稳定三个典型的磨损三阶段。在实验开始的 200s 前摩擦因数持续上升,之后 200~400s 呈现出下降的趋势,此时润滑转移膜形成并开始充分地发挥作用,400s 后摩擦主要发生在转移膜之间且摩擦因数稳定。

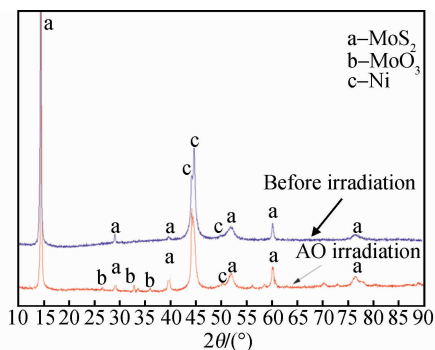


图5 原子氧辐照前后镀层相结构对比

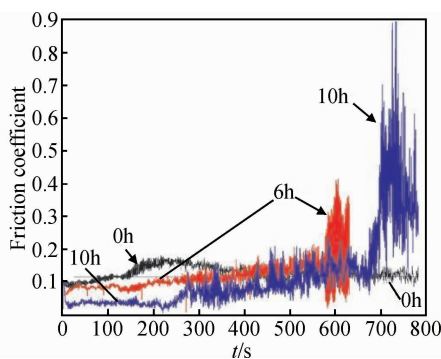
Fig. 5 XRD pattern contrast of the Ni/MoS<sub>2</sub>-C coating before and after AO irradiation

图6 原子氧辐照不同时间后摩擦因数对比

Fig. 6 Friction coefficient contrast irradiation after different period of AO irradiation

图6中两组经原子氧辐照6h和10h的摩擦因数的变化与未经辐照的比较,在摩擦启动阶段由于氧化膜的存在摩擦因数均低于未经辐照的镀层,此时的摩擦发生在氧化膜表面,此后摩擦因数稳定呈现上升的趋势,辐照时间增长导致氧化膜全部覆盖镀层且较为致密,使得10h辐照的镀层在启动阶段的摩擦因数要低于6h辐照后的镀层。在实验300s后,辐照后的两

组镀层的摩擦因数持续上升,分析可得此时镀层表面局部氧化膜已被磨穿,摩擦交替发生在氧化膜与镀层之间,当600s后经6h辐照的镀层摩擦因数出现持续高点并且摩擦剧烈伴有刺耳噪音,镀层已经局部剥落,摩擦持续发生在基体与镀层上,此时认为镀层已经失效进而停机。对比观察经10h辐照的镀层在700s后摩擦因数出现持续高点并且摩擦开始伴有刺耳噪音,认为此时出现更大面积的镀层剥落,摩擦开始交替发生在基体材料与镀层之间。因此研究认为,由于原子氧的轰击导致镀层表面出现明显的氧化膜使得在实验初期阶段摩擦发生在氧化膜上,摩擦因数较低。综上所述:经原子氧辐照后,镀层表面出现明显的氧化膜使得摩擦因数有所降低,随着辐照时间的增加,氧化膜更为致密,使得发生在氧化膜上的稳定磨损时间增长;但随着辐照时间的增加被氧化膜覆盖的镀层被腐蚀的程度也逐渐加剧,最终当氧化膜破坏后摩擦因数会持续升高,辐照10h后的镀层在氧化膜破坏后摩擦因数明显高于辐照6h后的镀层的摩擦因数。

图7为摩擦磨损实验600s时的试样磨痕对比照片,对比观察可知,图7(a)为未经原子氧辐照的镀层在600s时的磨痕形貌,可知此时镀层表面出现局部犁沟和部分的材料的转移,此时未出现明显的材料剥落。而图7(b)为6h辐照后镀层的磨痕形貌,在实验进行到600s时出现了宽为347.6μm局部材料的剥落,这也是此时摩擦因数出现持续高点的原因。对比图7(c)原子氧辐照10h后的镀层磨痕,由于氧化膜的存在此时镀层依然呈现较为光亮的颜色,观察镀层局部出现细小的斑点和裂纹,此时氧化膜局部已经磨穿并逐渐开始剥落,所以此时的摩擦因数虽依然保持稳定但已经出现上升的趋势。

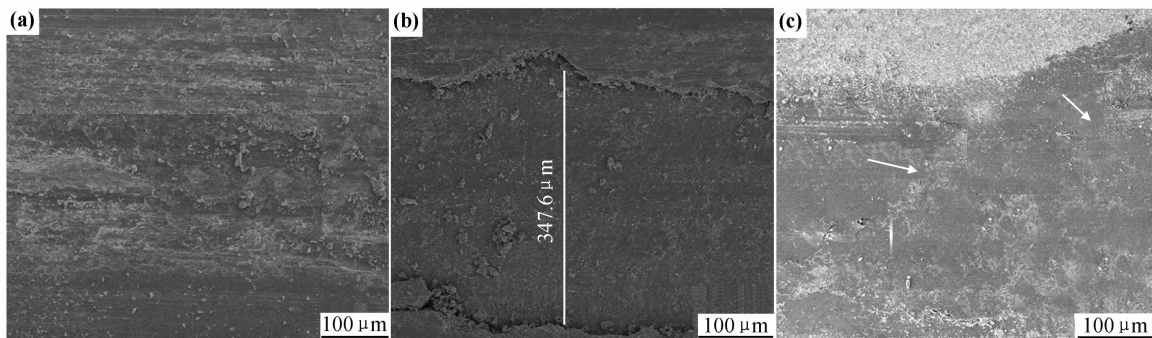


图7 原子氧辐照不同时间后磨痕形貌对比 (a)0h;(b)6h;(c)10h

Fig. 7 Worn morphology contrast after different period of AO irradiation (a)0h;(b)6h;(c)10h

### 3 结论

(1)原子氧对电刷镀 MoS<sub>2</sub>-C 复合镀层的氧化腐

蚀作用明显,镀层“菜花头”微观结构遭到破坏且微观裂纹数量增加。

(2)未经原子氧处理的复合涂层在高真空条件下



摩擦因数维持在 0.08 左右,辐照 6h 后材料表面出现明显的氧化膜,表面的氧化膜使得材料摩擦因数在摩擦实验初期阶段较低,但润滑薄膜部分氧化以及整体结构遭到破坏导致其减摩寿命有所降低。

(3)摩擦磨损实验进行 600s 后经 6h 辐照的镀层失效,经 10h 辐照的镀层在实验进行 700s 后失效。原子氧的能量还不足以完全破坏 Ni/MoS<sub>2</sub>-C 镀层的摩擦学性能,在设计要求的寿命内保证了较为优异的摩擦学性能。

### 参考文献

- [1] 童靖宇,刘向鹏,张超.空间原子氧环境对航天器表面侵蚀效应及防护技术[J].航天器环境工程,2009,26(1):7-12.  
TONG Jing-yu, LIU Xiang-peng, ZHANG Chao. The space atomic oxygen environment erosion on spacecraft surfaces and its protection techniques[J]. Spacecraft Environment Engineering, 2009, 26(1): 7-12.
- [2] 沈志刚,赵小虎,王鑫.原子氧效应及其地面模拟试验[M].北京:国防工业出版社,2006.
- [3] 都亨,叶宗海.低轨道航天器空间环境手册[M].北京:国防工业出版社,1996.
- [4] 云海涛,梁波,季珩,等.离子喷涂铜-石墨复合涂层结构与干摩擦磨损性能研究[J].航空材料学报,2012,32(5):60-65.  
YUN Hai-tao, LIANG Bo, JI Heng, et al. Structure and dry tribology performance of plasma sprayed copper-graphite composite coating[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2012, 32(5): 60-65.
- [5] 司洪娟,徐滨士,王海斗,等.纳米电刷镀 In 真空辐照环境下摩擦学性能研究[J].材料工程,2011,(2):79-86.  
SI Hong-juan, XU Bin-shi, WANG Hai-dou, et al. Tribological properties research of nano-electro-brush plating in layer in vacuum radiation environment[J]. Journal of Materials Engineering, 2011,(2): 79-86.
- [6] 闫来成,谭华玉,韩欢庆,等.一种低摩擦系数复合润滑膜的结构与性能研究[J].航空材料学报,2011,31(5):58-61.  
YAN Lai-cheng, TAN Hua-yu, HAN Huan-qing, et al. Study on property and structure of duplex lubricating film with lower friction coefficient[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2011, 31(5): 58-61.
- [7] DONNET C, MARTIN J M. Super-low friction of MoS<sub>2</sub> coating in various environments[J]. Tribology International, 1999, 2(9): 123-128.
- [8] 张森,李国禄,王海斗,等.电刷镀 MoS<sub>2</sub>-C 复合镀层摩擦学性能研究[J].材料工程,2013,(1):85-90.  
ZHANG Sen, LI Guo-lu, WANG Hai-dou, et al. Tribological properties of electric brush MoS<sub>2</sub>-C combination plating[J]. Journal of Materials Engineering, 2013,(1): 85-90.
- [9] 刘秀波,刘海青,孟祥军,等.激光熔覆 NiCr/Cr<sub>3</sub>WS<sub>2</sub> 自润滑耐磨涂层的高温摩擦学行为[J].材料工程,2013,(11):26-31.  
LIU Xiu-bo, LIU Hai-qing, MENG Xiang-jun, et al. High temperature tribological behaviors of laser cladding NiCr/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-WS<sub>2</sub> self-lubrication wear-resistant coating[J]. Journal of Materials Engineering, 2013,(11): 26-31.
- [10] DONNET C, MARTIN J M. Super-low friction of MoS<sub>2</sub> coating in various environments[J]. Tribology International, 1992,(2): 66-71.
- [11] 章硕,胡树兵,陈文旗,等.灰铁基 Cr-n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合电刷镀层的性能[J].材料工程,2012,(9):23-27.  
ZHANG Shuo, HU Shu-bing, CHEN Wen-qi, et al. Properties of Cr-n Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coatings grown on grey cast iron substrates[J]. Journal of Materials Engineering, 2012, (9): 23-27.
- [12] LI Tao, LI Xiang, PENG Wei-quan. The effects of space atomic oxygen erosion on epoxy and silicone adhesives in LEO spacecraft[J]. Spacecraft Environment Engineering, 2009, 6(3): 222-224.
- [13] SILVER E M. Space environment effect on spacecraft[J]. LEO Material Selection Guide, 1989, 8(9): 124-132.
- [14] 马国政,徐滨士,王海斗.多功能真空摩擦磨损试验机[P].中国专利:201110106243.X, 2011-04-27.
- [15] 薛群基,徐兆,高玲.二硫化钼表面氧化行为的研究[J].摩擦学学报,1992,(2):66-71.  
XUE Qun-ji, XU Zhao, GAO Ling. Study on the surface oxidation behavior of MoS<sub>2</sub>[J]. Tribology International, 1992,(2): 66-71.

**基金项目:** 国家杰出青年科学基金(51125023); 国家 973 计划(2011CB013405); 国家自然科学基金重大项目支持(3120001)

**收稿日期:** 2012-09-17; **修订日期:** 2013-08-10

**作者简介:** 李国禄(1966—),男,博士,教授,现从事新型材料及摩擦学方面研究,联系地址:天津市红桥区光荣道河北工业大学南院材料加工楼 205 室(300130),E-mail:liguolu@hebut.edu.cn

**通讯作者:** 王海斗(1969—),男,博士,教授,现从事表面工程、再制造的寿命预测等研究,联系地址:北京市丰台区杜家坎 21 号装甲兵工程学院装备再制造技术国防科技重点实验室(100072),E-mail:wanghaidou@aliyun.com