

湿热对 PI/MoS₂ 涂层性能的影响

霍丽霞 周 晖 桑瑞鹏 张凯锋 蒋 钊

(兰州空间技术物理研究所,真空技术与物理重点实验室,兰州 730000)

文 摘 对钛合金表面的 PI/MoS₂ 涂层进行了湿热老化试验,在 70℃、98% RH 条件下存储长达 27 d。采用衰减全反射红外光谱和透射红外光谱分别对涂层表面及涂层进行分析测试,利用 X 射线光电子能谱对涂层表面成分进行分析。通过球盘摩擦试验机考察了湿热老化对润滑涂层的真空及大气摩擦性能的影响。采用拉脱法测试了湿热老化前后涂层附着力。结果表明,湿热会导致 PI/MoS₂ 润滑涂层表面的胶黏剂聚酰亚胺被水解侵蚀,膜层表面深度在 50 nm 以内的部分 MoS₂ 被氧化。湿热试验前后涂层的真空耐磨寿命降低 13%,大气耐磨寿命降低 16%;真空摩擦因数略有增加且波动增大,而大气摩擦因数显著增加,涂层附着强度也略显降低。

关键词 湿热老化,聚酰亚胺,润滑涂层,摩擦学性能,红外光谱

中图分类号:TB3

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2015.01.013

Hygrothermal Effects on PI/MoS₂ Disulfide Lubrication Coating

HUO Lixia ZHOU Hui SANG Ruipeng ZHANG Kaifeng JIANG Zhao

(Science and Technology on Vacuum Technology and Physics Laboratory, Lanzhou Institute of Physics, Lanzhou 730000)

Abstract In this study, PI/MoS₂ lubrication coating was deposited on titanium alloy. This coating was exposed to a highly aggressive humidity durability test, test conditions were 70℃, 98% relative humidity for 27 days. The effects of hygrothermal on the chemical structure of the binder were studied by ATR-FTIR and FTIR. And the changes of surface chemical components were investigated by XPS. The friction and wear behaviors of the coatings after hygrothermal test were studied by ball-on-disc tribometer. Pull off adhesive tester was used to evaluate the adhesion strength of the coating. The results indicated that the treatment caused the PI resin at the surface of the coating to be corroded, part of the resin in the coating hydrolyzed and the MoS₂ at the surface to be oxidized. The wear life decreased 13% in vacuum and 16% at atmosphere environment. The friction coefficient increased more greatly in the atmospheric environment. Adhesion of the films decreased slightly.

Key words Hygrothermal treatment, Polyimide, Lubrication coating, Tribological properties, FTIR

0 引言

润滑涂层由于具有优异的润滑性、宽温区适应性、高承载能力和防冷焊性能,而被广泛用于空间活动件的润滑^[1-2]。随着载人航天计划的提出,润滑涂层要经历的在轨工况已不仅是高真空,高低温和强辐射环境,随之出现了适于人类生活的湿热工况,而且在轨服役的寿命长达 10 年以上,这对润滑涂层提出了新的要求,必须研究湿热环境对润滑涂层的影响,保证活动机构在轨运行的可靠性。

PI/MoS₂ 润滑涂层做为一种重要的空间用润滑涂层一直受到广泛关注^[3]。做为胶黏剂的聚酰亚胺

由于具有吸水性,还会发生一定的水解作用^[4],在湿热环境中导致其强度与摩擦学性能的变化^[5-6]。该涂层中的另一重要组分 MoS₂ 润滑剂也有可能受到湿热作用的影响而造成涂层性能的下降。因此本文对 PI/MoS₂ 润滑涂层进行了加速湿热试验,考察了涂层受湿热作用的影响。

1 试验

1.1 润滑涂层的制备

采用钛合金做为润滑涂层的底材,为了增加涂层与底材的附着力,对底材进行喷砂处理,之后依次采用丙酮和乙醇进行清洗,在超声波中超声清洗 5 min。

收稿日期:2014-12-16

作者简介:霍丽霞,1984 年出生,博士研究生,工程师,主要从事聚合物基润滑涂层制备及应用研究。E-mail:huolixiawin@163.com

将聚酰亚胺树脂与溶剂、表面润湿剂混合均匀,再将 MoS_2 分散于树脂体系中,得到润滑涂料。

将涂料采用气体压力喷涂法在钛合金试环($\Phi 32$ mm \times 10 mm)及试片(40 mm \times 100 mm \times 5 mm)表面喷涂制备润滑涂层。室温下放置 30 min 后,将润滑涂层在 150 $^\circ\text{C}$ 下烘烤 30 min,200 $^\circ\text{C}$ 下烘烤 1 h。保证 PI/ MoS_2 涂层厚度在 11~15 μm 。

1.2 涂层耐湿热试验

将表面喷涂 PI/ MoS_2 润滑涂层的钛合金试环与试片在 Espec LHU-213 型恒温恒湿箱中,以 70 $^\circ\text{C}$ 、98% 的湿度环境下,储存约 27 d。之后将试样取出,室温下放置 2 d,再进行下一步测试。

1.3 红外光谱分析

采用 BRUKER VERTEX 70V 红外光谱仪分别对未经湿热老化的润滑涂层与经过湿热老化试验后的润滑涂层进行衰减全反射红外光谱分析;并将两种涂层由基底表面刮下后,与 KBr 晶体共同研磨并压片,再进行透射红外分析。

1.4 XPS 分析

采用 PIH-5702 型光电电子能谱仪对经过湿热老化试验前后的 PI/ MoS_2 润滑涂层进行表面成分分析。测试中采用 Al 的 $\text{K}\alpha$ 特征 X 射线做为激发源,通过能量为 29.35 eV。

1.5 摩擦学性能测试

采用真空球盘摩擦磨损试验机,对湿热老化试验前后的 PI/ MoS_2 涂层摩擦学性能进行测试,测试条件为:对偶件选择 G10 级 $\Phi 8$ mm 9Cr18 钢球(HRC \geq 58),试验时球固定不动,盘做单方向旋转,转速 300 r/min,摩擦半径 12 mm,法向载荷 5 N,其中真空摩擦试验在真空度优于 5 mPa 条件下进行,大气摩擦试验在室温,大气环境中进行。采用显微镜观察湿热试验前后涂层磨痕及钢球磨斑。

1.6 附着力测试

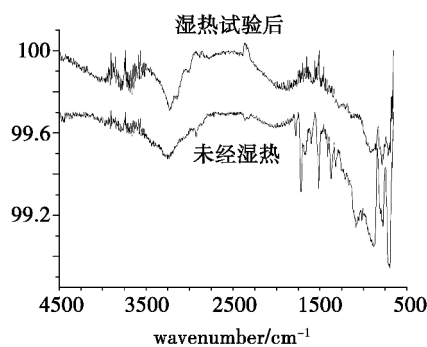
采用美国 POSITEST ADHESION TESTER 对经过湿热老化试验前后的 PI/ MoS_2 润滑涂层进行附着力测试。将环氧 AB 胶混合均匀后涂抹于铝盘表面并将铝盘粘附于涂层试件表面,待环氧 AB 胶干燥固化 2 d 后,进行附着力测试。每个样品平行测试三次,偏差不超过 10%。

2 结果与讨论

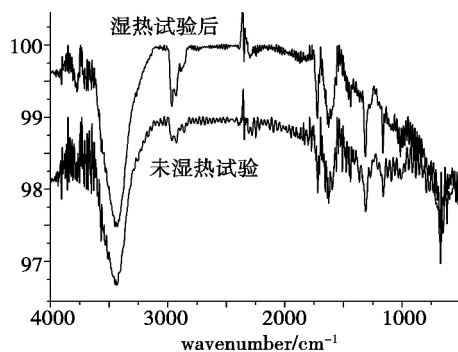
2.1 湿热前后 PI/ MoS_2 润滑涂层红外光谱分析

通过对 PI/ MoS_2 润滑涂层耐湿热试验前样品进行衰减全反射红外分析[图 1(a)]发现,1 774 和 1 710 cm^{-1} 处吸收峰分别为酰亚胺环中 C=O 的不对称和对称伸缩振动吸收峰;1 363 和 1 166 cm^{-1} 处吸收峰分别为酰亚胺环中 C—N 轴向和横向振动吸收

峰^[7-8]。1 585 cm^{-1} 处吸收峰能够被指认为苯环 C=C 伸缩振动吸收峰。2 926 与 1 308 cm^{-1} 处分别为 CH_2 中 C—H 不对称伸缩振动和变角振动吸收峰。所有这些吸收峰都为胶黏剂聚酰亚胺中官能团的特征吸收峰。但是在湿热试验后,这些吸收峰都变得不明显,这表明润滑涂层表面的胶黏剂 PI 在经过湿热试验后发生了化学反应而被侵蚀,导致 MoS_2 被暴露在表面,因此在反射红外光谱可探测的深度范围内 MoS_2 含量高而 PI 含量非常低,PI 中官能团吸收峰强度大幅减弱而变得不明显。而在透射红外光谱[图 1(b)]中显示,1 774 和 1 710 cm^{-1} 处酰亚胺环中 C=O 的不对称和对称伸缩振动吸收峰以及 1 363 和 1 166 cm^{-1} 处酰亚胺环中 C—N 轴向和横向振动吸收峰等酰亚胺的特征吸收峰在湿热试验后强度未发生明显变化,表明润滑涂层中只有少量胶黏剂受到湿热影响发生了水解。



(a) 反射红外



(b) 透射红外

图 1 PI/ MoS_2 润滑涂层红外光谱

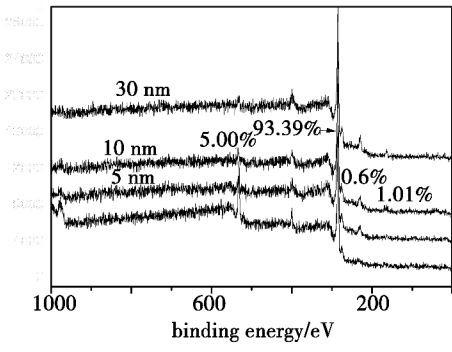
Fig. 1 FTIR spectra of PI/ MoS_2 lubrication coating

2.2 湿热前后 PI/ MoS_2 润滑涂层 XPS 分析

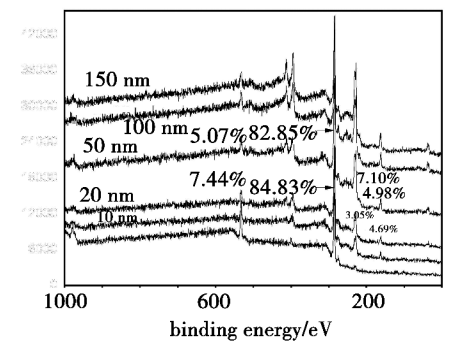
通过对湿热试验前 PI/ MoS_2 润滑涂层进行剥层分析发现[图 2(a)],涂层表面主要含有(1s)电子束缚能位于 284 eV、O(1s)电子束缚能位于 532 eV 和 N(1s)电子束缚能位于 398 eV 等 3 种元素,随着涂层深度增加至 10 nm 以上,涂层中还包括 Mo(3d_{5/2})电子束缚能位于 230 eV 和 S(2p)电子束缚能位于 162.5 eV 元素。根据 532 eV 处 O(1s)的特征峰相对强度的变化规律表明,涂层表面氧含量高于内部的

氧含量,表层存在少量吸附氧,当深度高于 10 nm 时,氧含量已基本不变,因此可选择高于 10 nm 的深度进行湿热前后润滑涂层氧含量的对比测试,排除表面吸附氧对测试结果的影响。

对湿热试验后 PI/MoS₂ 润滑涂层进行剥层分析 [图 2(b)],并对涂层中 C、O、Mo 和 S 等 4 种元素对应的峰强度进行归一化,获得了它们的相对含量。通过对比可知,深度为 20 nm 时,涂层中的氧含量为 7.44%,明显高于湿热试验前 10 nm 深处(含量为 5.00%),并且强度随着深度的增加而逐渐降低,当涂层深度达到 50 nm 后,氧含量(约 5.07%)已基本不变;相应的,深度为 20 nm 时,230 eV 处 Mo 含量为 3.05%,且随着涂层深度增加而增强,当深度达到 50 nm 后,钼含量(7.10%)已基本不变;这表明润滑涂层深度为 20 nm 处氧含量高于湿热试验前,涂层中的 MoS₂ 受到湿热作用而被氧化,且随深度的增加,氧化作用逐渐减弱,至 50 nm 深处,MoS₂ 基本未受到湿热作用的影响。图 2(b)中位于 398 eV 处特征峰可被指认为 NH₂ 基团中 N (1s) 电子束缚能^[9],随着深度的增加谱图中位于 398 和 408 eV 处的特征峰可分别被指认为 NH₂ 基团和 C—N—C 中 N (1s) 电子束缚能^[10],由此可知,润滑涂层表层受环境中水气和湿热试验作用的影响胶黏剂亚胺化程度较低,随着深度的增加 PI 胶黏剂受环境中水气和湿热试验的影响减弱。



(a) 湿热前



(b) 湿热后

图 2 PI/MoS₂ 润滑涂层 XPS 图

Fig. 2 XPS of PI/MoS₂ lubrication coating

2.3 湿热前后 PI/MoS₂ 润滑涂层摩擦试验结果

通过对湿热前后 PI/MoS₂ 润滑涂层摩擦学性能 (图 3 和图 4) 测试发现,涂层的真空平均摩擦因数略显增加,由 0.04 增加至 0.05,且波动性增大,耐磨寿命由 15.7 h 降低至 13.6 h,降低了约 13%;湿热前后涂层的大气平均摩擦因数显著增加,由 0.08 增加至 0.11,而耐磨寿命由 14.7 h 降低至 12.4 h,约降低了 16%。润滑涂层的真空摩擦学性能与大气摩擦学性能受到了加速湿热试验的影响。这可能是由于一方面表层的 MoS₂ 因湿热作用部分被氧化形成 MoO₃,在摩擦过程中以磨粒的形式存在于摩擦副之间,而导致摩擦因数增加;另一方面,部分聚酰亚胺的水解导致涂层强度降低,造成磨损加剧,耐磨寿命的降低。而大气的摩擦因数和耐磨寿命受到的影响更为显著,则是由于聚酰亚胺在湿热试验过程中吸收了较多水分子,在短时间的大气存储过程中,水分子难以解吸附,水分子与聚酰亚胺分子间强烈的分子间作用力导致聚酰亚胺分子链段被束缚,受到剪切力时难以发生塑性滑移^[11];而涂层在真空摩擦试验过程中,聚酰亚胺吸附的水分子得以解吸附,聚酰亚胺分子链段的束缚减弱,因此大气摩擦学性能受到的影响更为显著。图 4 可以看出,经过湿热处理后的润滑涂层磨痕较宽,钢球表面的磨斑直径较大,MoS₂ 的氧化和 PI 的水解造成了涂层强度的降低,加剧了涂层的耐损。

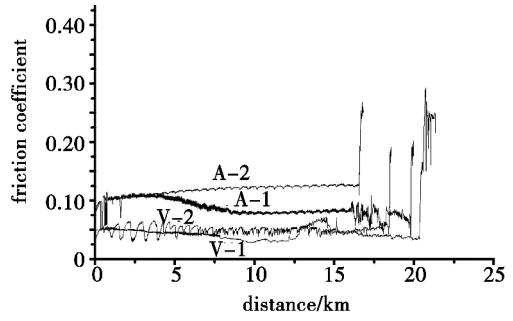


图 3 PI/MoS₂ 润滑涂层湿热前后摩擦曲线

Fig. 3 Tribological curves of PI/MoS₂ lubrication coating before and after hydrothermal test

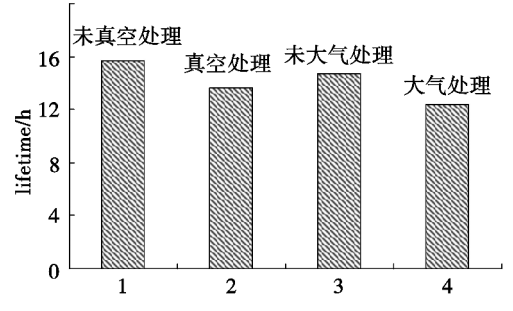


图 4 PI/MoS₂ 润滑涂层湿热试验前后耐磨寿命

Fig. 4 Lifetime of PI/MoS₂ lubrication coating before and after hydrothermal test

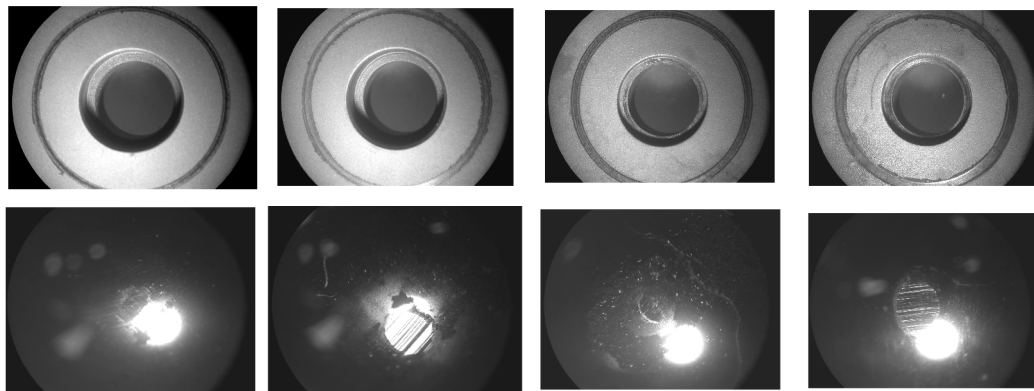


图5 PI/MoS₂ 润滑涂层磨痕与磨斑图

Fig. 5 Photos of wear scar of PI/MoS₂ lubricant coating

2.4 湿热前后 PI/MoS₂ 润滑涂层附着强度

PI/MoS₂ 润滑涂层的附着强度在湿热试验前为 2.10 MPa,而湿热试验后附着强度为 1.99 MPa,强度降低幅度仅为 5.24%。结合红外分析和 X 射线光电子能谱的分析结果可知,聚酰亚胺的剧烈降解主要发生在润滑涂层的表层,深层的 PI 胶黏剂水解程度很低。

3 结论

PI/MoS₂ 润滑涂层在 70℃,98% RH 条件下存储 27 d 会导致涂层表层的聚酰亚胺发生水解而被侵蚀,涂层内部聚酰亚胺水解程度较低;涂层表面的部分 MoS₂ 被氧化,但氧化深度不超过 50 nm。湿热试验前后的润滑涂层的真空耐磨寿命降低 13%,大气耐磨寿命降低 16%,大气摩擦因数发生了明显的变化,而附着强度仅有一定程度的降低。通过对比润滑涂层在加速湿热试验前后性能退化趋势可知,涂层仍具有一定润滑性能,保持了较好的力学性能,能够满足对载人飞行器中运转次数较低的活动件的润滑。

参考文献

[1] Robert L F. Tribology Need for Future Space and Aeronautical Systems[R]. NASA TM,1991,104525
 [2] Kazuhisa M. Solid Lubricants and Coatings for Extreme Environments;State-of-the-Art Survey[R]. NASA TM,2007,214668

[3] Robert L F. Fundamental Aspects of Polyimide Dry Film and Composite Lubricant - A Review [R]. NASA TM, 1982. 82968

[4] Robert D A. Hydrolytic degradation of kapton film[J]. Journal of Plastic Film and Sheeting,1985(1):50-59

[5] Hu D,Chen H. Humidity Effect on Polyimide Film Adhesion. Journal of Materials Science,1992,27:5262-5268

[6] Steven M,Craig H,Michael P. Environmental aging and deadhesion of polyimide dielectric films[J]. Journal of Electronic Packaging,2004,126:390-398

[7] Bongkoch S,Supakanok T,Piyasan P. Dielectric properties and solubility of multilayer hyperbranched polyimide/polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposites[J]. J Appl. Polym. Sci.,2009,114:3292-3302

[8] Liu B,Pei X,Wang X. Structural and tribological properties of polyimide/Al₂O₃/SiO₂ composites in atomic oxygen environment[J]. J. Macromol Sci, Part B: Phys.,2012,51:224-234

[9] Nora G, Eda Y,Thomas G, et al. XPS and NEXAFS studies of aliphatic and aromatic amine species on functionalized surfaces[J]. Surf. Sci.,2009,603:2849-2860

[10] Tsai M,Chang C,Chen P. Preparation and characteristics of poly(amide-imide)/titania nanocomposite thin films[J]. Thin Solid Films,2008,516:5654-5658

[11] Pieter S, Gustaaf S, Francis V. Thermoplastic polyimides under adhesive sliding[J]. Macromol. Mater., Eng., 2007, 292:523-556

(编辑 吴坚)