

特约专栏

润滑材料的空间环境效应

高晓明, 胡明, 孙嘉奕, 翁立军

(中国科学院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 卫星、人造飞船、空间实验室、空间站等航天器涉及诸多的机械运动部件, 润滑材料和润滑技术是空间机械运动部件长期可靠工作的关键, 对于降低机械运动部件的摩擦磨损、延长其工作寿命发挥着重要作用。在空间环境条件下, 润滑材料可能会面临高真空、极端温度、温度交变、原子氧、紫外/质子/电子辐射、微陨石及空间碎片等苛刻环境因素, 上述空间环境因素可能会引起润滑材料结构、组分的变化及其性能的退化, 从而导致机械运动部件的润滑失效。主要综述了目前常用的空间润滑材料及各种空间环境因素对润滑材料的影响, 着重探讨了真空、极端温度及原子氧辐射对润滑材料的影响, 并对空间润滑材料的研究进行了展望。

关键词: 空间环境; 真空; 热循环; 原子氧; 润滑材料

中图分类号: V519.1⁺1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2017)07-0481-11

Space Environment Effects on Lubricants

GAO Xiaoming, HU Ming, SUN Jiayi, WENG Lijun

(State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics,
Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Spacecrafts, such as satellites, manned spaceships, spacelabs and space stations, involve many mechanical moving parts. Lubricating materials and technologies are important for the mechanical moving parts to reduce the friction/wear and to improve the service life and reliability. In real space environment, the lubricants perhaps undergo various environment factors, such as hard vacuum, extreme temperature, temperature cycling, atomic oxygen, ultraviolet, proton, electron, micrometeorites, space debris, and so on. These space environment factors may result in the change in the structure and composition of the lubricants, the property deterioration, and even the lubrication failure for the mechanical moving parts. This paper introduced the effects of these space environment factors on the lubricants including solid lubricants (layered transition metal disulfides, soft metals and polymers), lubricating oils and greases, in which the hard vacuum, extreme temperature, temperature cycling and atomic oxygen were discussed emphatically. Finally, the further research on the space lubricants was also discussed.

Key words: space environment; vacuum; thermal cycle; atomic oxygen; lubricants

1 前言

人造卫星、飞船、航天飞机、空间站等飞行器服役于空间环境时, 会面临真空、极端温度、微重力、辐射、放电离子、微陨石及空间碎片、中性气体等不同的空间环境因素^[1]。每种空间环境, 均有可能导致空间飞行器的异常失效。因此, 在空间飞行器的设计及运行

中, 都必须慎重考虑空间环境因素的影响。尽管如此, 由于空间环境因素引发的空间飞行器异常现象还是时有发生, 每次的飞行器故障都会带来昂贵的经济损失。据统计, 在各类航天器异常事件中, 因空间环境因素引发的故障占比高达40%以上, 表1列出了几次由于空间环境因素导致的空间飞行器故障现象^[2]。

空间飞行器包含诸多的机械运动部件, 如轴承、齿轮、丝杠、蜗轮/蜗杆等, 对这些机械运动部件进行有效的润滑处理, 对于空间飞行器的长期可靠运行十分重要。但苛刻的空间环境条件, 使得空间用润滑材料的选择范围十分有限, 诸多在地面大气环境条件下具有良好润滑性能的润滑剂并不适用于空间机械的润滑处理。最典型如石墨, 其在地面大气环境条件下具有优异的润滑

收稿日期: 2017-01-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51575509, 51575508);
科技部“973”计划项目(2013CB632300)

第一作者: 高晓明, 男, 1978年生, 副研究员

通讯作者: 翁立军, 男, 1966年生, 研究员, 硕士生导师, Email:
wenglj@licp.cas.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2017.07.01

性能,但在空间及真空环境条件下会表现出高摩擦磨损。目前,空间用润滑材料主要有固体润滑剂、润滑油、润滑脂 3 大类。固体润滑材料主要包括二硫属层状结构化合物、软金属和聚合物,润滑油有矿物油、硅酮、聚苯醚、脂类、合成碳氢化合物及全氟聚醚等,润滑脂主要有全氟聚醚和碳氢化合物两大类^[3,4]。

由于空间环境因素引起润滑失效,从而导致空间飞行器失效的事件也有报道,如日本地球资源卫星(JERS-1)雷达天线失效和伽利略号木星探测器(Galileo Jupiter probe)失效,分析认为均与空间环境因素引起的润滑失效相关^[2]。针对空间环境对润滑材料的影响,国内外均开展了相关的研究工作,所研究的空间润滑材料包括二硫化钼(MoS_2)、银(Ag)、聚四氟乙烯(PTFE)、聚酰亚胺(PI)等。所采用的研究方法主要包括空间飞行试验和地面模拟试验两种。相比较而言,空间飞行试验具有高真实性和高可靠性,但周期长、成本高,且很难实时跟踪进展;地面模拟试验具有成本低、参数可控、可进行加速等优点,但缺点是真实空间环境因素诸多,很难在地面真实同步模拟。据公开报道,美国国家航空航天局(National Aeronautics and Space Administration, NASA)、欧洲太空局(European Space Agency, ESA)、俄罗斯联邦航天局(Russian Federal Space Agency, RKA)、日本航空航天探索局(Japan Aerospace Exploration Agency, JAXA)等机构均先后开展了多次的材料空间飞行暴露试验,如 NASA 开展的代号为 EOIM、LDEF、LSFE、LDCE、ESEM、MISSE 的空间飞行试验, RKA 开展的代号为 RCC-1、MEEP 的空间飞行试验, ESA 开展的代号为 EURECA 的空间飞行试验,同期也开展了广泛的地面模拟实验研究。中国科学院兰州化学物理研究所、航天科技集团兰州空间技术物理研究所等机构在国内首先开展了有关润滑材料空间环境效应的地面模拟研究,但直到 2008 年,我国才首次开展了针对润滑材料的真实空间环境暴露试验。试验装置安装于“神舟七号”载人飞船的舱外,试验样品包含了二硫属层状结构化合物、软金属及聚合物等不同种类的固体润滑材料,试验样品回收后,开展了固体润滑材料的真实空间环境效应探索性研究,空间暴露试验装置见图 1。

从目前有关空间飞行试验及地面模拟试验研究结果来看,空间环境因素会引起诸多润滑材料表面物理、化学性能的改变,进而导致其摩擦磨损性能的变化。因此,开展针对润滑材料空间环境效应的研究,对于探究材料在空间环境条件下其结构、组份及其力学和摩擦性能的变化规律具有重要意义,也可为空间机械润滑材料的选取和改性,及其新型空间长寿命润滑材料的研发

提供科学依据。本文概述了目前常用的空间润滑材料,着重探讨了润滑材料的空间环境效应,并对未来空间润滑材料的空间环境效应研究进行了展望。

表 1 空间环境因素引起的空间飞行器故障^[2]

Table 1 Spacecraft failures due to space environment factors^[2]

Spacecraft	Environment factor	Anomaly Description
Intelsat K	Electrostatic discharge	The discharge disabled the momentum wheel control circuitry on the satellite.
FY-1	Electrostatic discharge	An electrostatic discharge caused the failure of the attitude control system.
STS-45	Micrometeorite /space debris	The Space Shuttle Atlantis suffered two gouges on the upper portion of the right wing leading edge.
Landsat-3	Neutral gas	Contamination from residual gas molecules caused the degradation to onboard sensors
JERS-1	Temperature	The cold welding of the deployment pins due to faulty lubrication
Landsat-4	Temperature	Stresses in the conductors due to thermal cycling caused the failure of power cables on two of the four solar arrays.
GOES-7	Radiation	Solar panel degradation induced by intense Solar X-rays led to a 2 to 3 year decrease in the expected life of the satellite.

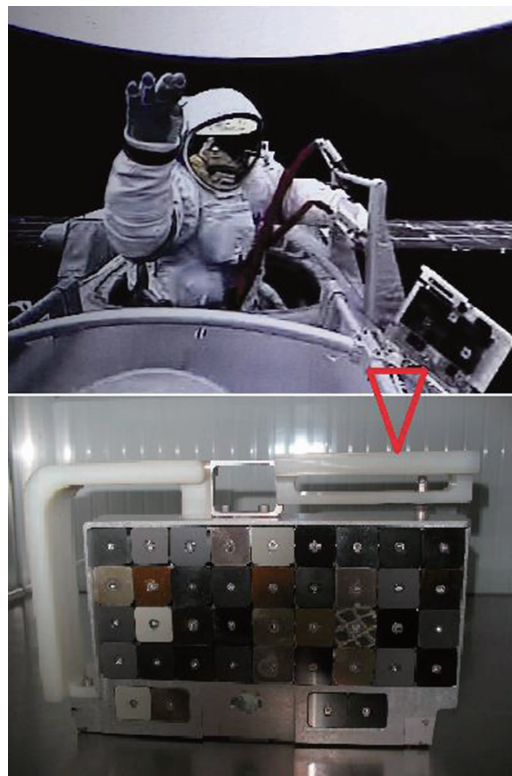


图 1 “神舟七号”载人飞船舱外的固体润滑材料空间环境暴露试验装置

Fig. 1 Space environment exposure device for lubricants installed on Shenzhou-7 manned spaceship

2 空间润滑材料

2.1 固体润滑材料

空间常用固体润滑材料主要有二硫属层状结构化合物、软金属和聚合物。

二硫属层状结构化合物是一类在真空及惰性气氛环境条件下具有优异润滑性能的固体材料, 因此广泛应用于空间机械运动部件的润滑及防冷焊处理。该类材料的典型代表为 MoS_2 , 其润滑性能主要基于其六方层状晶体结构(图2), 为 S、Mo、S 三个平面层构成的薄层单元。在单元层内, 每个 Mo 原子被三棱形分布的 S 原子所包围, Mo、S 原子间通过强共价键结合, 而层间以弱范德华力结合, 这使得层间在剪切力作用下极易滑移, 因而表现出良好的润滑性能。 MoS_2 作为固体润滑材料在空间技术领域的应用较早, 主要是通过气相沉积或黏结的方法将其附着于机械运动部件相对运动表面。

Au、Ag、Pb、In 等面心立方结构软金属是另一类常用的空间固体润滑材料, 如离子镀 Pb 润滑的轴承, Au 润滑的滑动电接触组件、谐波齿轮等。软金属具有较低的剪切强度, 且在剪切作用下不会发生加工硬化, 在发生摩擦时软金属会在对偶表面形成转移膜, 使摩擦发生在转移膜与软金属自身之间, 从而降低摩擦、减少磨损, 达到润滑作用。

低摩擦聚合物, 如聚四氟乙烯 (PTFE)、聚酰亚胺 (PI) 及聚酰胺, 也是一类常用的空间固体润滑材料。如 PTFE 及 PI 基复合材料常被用作轴承保持架及衬套, PI 作为黏结剂的固体润滑涂层常被用于齿轮等运动部件的润滑处理等。

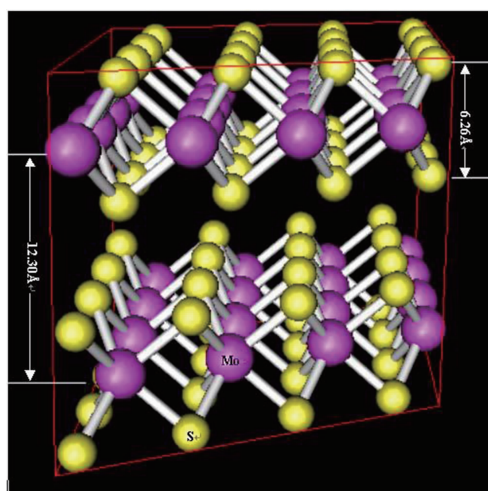


图2 2H- MoS_2 的晶体结构

Fig. 2 Crystal structure of 2H- MoS_2

2.2 润滑油

已在空间环境得到成功应用的润滑油主要包括矿物油、硅酮类油、脂类油、全氟聚醚及合成碳氢化合物, 其中目前使用最多的为全氟聚醚 (PFPEs) 和碳氢化合物 (多烷基环戊烷 - MACs 和聚 α 烯烃 - PAO)。鉴于空间环境的特殊性, 空间用润滑油必须具有某些特定的物化性能, 如低蒸汽压、低爬移倾向、高粘度指数、良好的弹流及边界润滑性能等, 表2给出了两种典型空间用润滑油的物理性能^[4]。

表2 PFPEs 和 MACs 两种常用空间润滑油的物理性能^[4]

Table 2 Physical properties of PFPEs and MACs lubricants^[4]

Physical properties		Fomblin TM Z25 (PFPEs)	Pennzane [®] HF-2000 (MACs)
Average molecular weight		9500	1000
Viscosity (200 °C, cSt)		255	330
Viscosity index		355	137
Pour point (°C)		-66	-55
Vapour pressure (Pa)	20°C	3.9×10^{-10}	2.2×10^{-11}
	100°C	1.3×10^{-6}	1.3×10^{-8}

2.3 润滑脂

空间用润滑脂主要有两大类, 其中一种为聚四氟乙烯作为稠化剂的全氟聚醚润滑脂, 如 BraycoteTM 600 及 700 系列, 另一类是以碳氢化合物 (MACs) 作为基础油的润滑脂。

3 润滑材料的空间环境效应

按照航天器运行轨道距离地面高度的不同, 可将其划分为低地球轨道 (LEO, Low Earth Orbit, 200 ~ 1000 km)、中地球轨道 (MEO, Mid Earth Orbit, 1000 ~ 35800 km) 和地球同步轨道 (GEO, Geosynchronous Orbit, 约 35800 km)。1995 年, NASA 概述了近 20 年来空间环境效应的研究结果, 并通过影响因子给出了不同空间环境因素对空间飞行任务的影响效应(表3), 表中影响因子值越高, 意味着这种环境因素影响效应越明显, 越值得人们重视, 如“10”表示这种效应可导致飞行任务失效, 而“0”则意味着这种效应基本可忽略^[5,6]。可以看出, 在 LEO 环境, 中性气体和空间碎片的影响较为明显, 在 MEO 环境, 范艾伦辐射的影响最为显著, 而在 GEO 环境, 银河系宇宙射线、太阳风及等离子体的影响相对较为显著。

表3并未包含空间真空及温度环境因素对空间飞行器的影响。事实上, 由于真空及温度环境因素引发的空间飞行器失效事件多有发生。对于润滑材料, 其通常应用于密封或屏蔽环境, 在此情况下表3所列空间环境

因素的影响可能要远逊于真空及温度因素,特别是对于润滑油和润滑脂。因此,在以下概述空间环境因素对润滑材料的影响时,探讨了真空和温度环境对固体润滑材料、润滑油及其润滑脂的影响,而对于其他空间环境因素,主要探讨了其对固体润滑材料的影响。

表 3 各种空间环境因素对不同轨道空间飞行器的影响^[5,6]

Table 3 Effects of space environmental factors on spacecrafts in different orbits^[5,6]

Environment factor	LEO	MEO	GEO
Direct sunlight	4	4	4
Gravity field	3	3	0
Magnetic field	3	3	0
Van Allen belts	0 - 5	8 - 5	1
Solar flare particles	0 - 4	3	5
Galactic cosmic rays	0 - 4	3	5
Debris objects	7	3 - 0	3
Micrometeoroids	3	3	3
Ionosphere	3	1	0
Hot plasma	0 - 3	0	5
Natural gas	9 - 7	3 - 0	0

3.1 真空

空间环境是典型的高真空状态,LEO 环境的气压在 $10^{-5} \sim 10^{-8}$ Pa 范围、GEO 环境的气压则可低至 10^{-11} Pa 量级^[7]。

高真空环境因素的一个主要影响是放气^[7,8]。过渡的放气会引起一些材料性能的下降,所释放气体中的可凝挥发物再次凝聚也会导致某些敏感表面的污染,如光学镜面、电气组件。真空放气现象对固体润滑材料的影响相对较小,目前常用的空间固体润滑材料均能满足要求,如二硫属层状结构化合物、软金属,及聚四氟乙烯、聚酰亚胺等聚合物。但某些固体润滑材料会由于真空放气而不适用于空间环境,如石墨。在大气环境条件下,石墨吸附的水蒸气及气体组分,有利于其保持低摩擦磨损性能,但在真空环境条件下吸附水气的脱附会导致高摩擦磨损。真空环境对于润滑油和润滑脂的影响相对较为显著。首先,真空环境会引起润滑油和润滑脂的挥发损失。针对这一问题,NASA 制定了严格的标准,要求空间用润滑油和润滑脂在 125 °C 真空环境条件下暴露 24 h 后,其质量损失及挥发可凝物的量必须分别小于 1% 和 0.1%,同时在实际使用中还需考虑在机械部件全寿命期间所使用润滑脂或润滑油由于摩擦降解导致的蒸发损失量,应保证即使在运动机构寿命的末期,也必须有足够量的润滑剂来提供可靠润滑。为了降低润

油和润滑脂在空间环境使用时的蒸发损失,在实际工程应用中通常会使用迷宫密封结构。

此外,在高真空环境,润滑油、润滑脂会表现出爬移现象,即润滑剂会迁移到运动部件工作表面以外,从而导致工作表面润滑剂量的不足。润滑油、润滑脂的爬移量与其表面张力成反比,即表面张力小的润滑剂其爬移量大。因此,在实际中通常会使用低表面能的防爬剂,可降低表面张力较小润滑油和润滑脂(如全氟聚醚类)的爬移量^[9]。

高真空环境因素的另一影响是冷焊^[10,11]。在大气环境条件下,金属表面会很快形成氧化层。但当飞行器处于超高真空环境时,运动部件表面在摩擦过程中其金属表面氧化层去除后,其表面处于原子清洁状态,清洁、无污染金属接触面间原子键结合造成的粘接现象和金属活动部件面间过度摩擦造成凸点处局部焊接,导致金属撕落、转移,并进一步造成接触面粗糙度增加的现象,称为冷焊效应。由于润滑剂使用不当,导致空间机构由于冷焊而失效的情况也有报道。如日本地球资源卫星,由于润滑不当发生冷焊,引起天线失效^[2]。因而,对于空间机械运动部件,选用适宜的润滑剂即可在保证运动部件长期可靠运行的同时,有效防止相对运动表面间发生冷焊现象。据 NASA 报道,包括 MoS_2 在内的润滑材料是目前最适宜的空间防冷焊材料。

高真空环境因素也会影响热传导性能。对于固体润滑材料而言,导热性能差是其缺点之一,在高真空环境条件下这一因素会更为明显。特别是在高速、重载工况条件下的运动部件,摩擦产生的摩擦热会引起摩擦表面温度的升高,过高的温升可能会引起润滑材料自身结构、组份、力学及其摩擦学性能的变化。

3.2 极端温度

空间飞行器在轨期间,会面临高温、低温及高低温的温度交变。当空间飞行器运行在向阳空间时其表面温度会高达 200 °C,而当其运行至背阳面,其表面温度则会低至 -200 °C,同时空间飞行器在轨绕地飞行一圈,便经历一次如此温度范围的高低温交变。如加拿大机械臂 -2 (Canadarm-2) 在轨期间实测的外部温度在 -120 ~ +120 °C 范围交变^[12],国际空间站在轨绕地飞行一圈约需时 90 min,即每服役一年就要经历约 5800 次的高低温交变温度环境。极端低温、高温以及高低温度的交变循环,会引起某些材料性能的退化。对于许多金属材料而言,随着温度的降低材料会由韧性向脆性转变,发生这种变迁的温度叫脆性转变温度,很明显金属材料最好工作于其脆性转变温度以上温度范围,如果必须在低于其脆性转换温度下使用时,需要严谨地进行工程实践

考核。

相比较而言, 空间温度条件对固体润滑材料的影响相对较小, 在 $-200 \sim +700^{\circ}\text{C}$ 温度范围, 都有适宜的固体润滑材料可进行选择^[3,13]。据欧空局报道, MoS_2 在 $10 \sim 350 \text{ K}$ 温度范围, 其摩擦性能几乎不受温度的影响; 软金属 Ag 润滑的轴承, 即使在 $+800^{\circ}\text{C}$ 高温条件, 也能保持良好的润滑性能。但高低温循环交变, 可能也会引起某些固体润滑材料的失效。固体润滑薄膜/涂层一般覆盖于相对运动表面, 润滑薄膜/涂层材料与运动部件基体材料之间在热力学性能方面通常会存在一定的差异, 在空间反复温度交变环境条件下, 两者间由于热力学性能的不匹配可能会产生较高的界面应力, 进而导致薄膜/涂层的脱落。如 NASA 对纯 MoS_2 薄膜、 $\text{MoS}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$ 复合薄膜及 MoS_2/Ni 多层薄膜研究发现^[14,15], 在空间暴露试验期间, 纯 MoS_2 薄膜和 $\text{MoS}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$ 复合薄膜仅表现出原子氧引起的表面氧化, 而 MoS_2/Ni 多层薄膜不仅表现出氧化现象, 还观察到明显的由空间高低温交变引起的薄膜开裂和起翘现象。因此, 在空间用固体润滑薄膜/涂层的组份和结构设计中, 须充分地考虑真实空间环境条件下极端高温、低温及其高低温交变环境因素的影响。

空间温度环境对润滑油、润滑脂的影响更为明显。润滑油、润滑脂的挥发性、粘度、爬移性等性能指标均直接与温度相关, 因而空间用润滑油及润滑脂的基础油一般均要求具有低蒸气压、低倾点、良好的粘温性能和润滑抗磨性等特性。综合来看, 目前还没有任何一种润滑油或润滑脂可满足空间较宽温度范围 ($-200 \sim +200^{\circ}\text{C}$) 的使用要求, 因而在实际工程使用中为了克服苛刻空间温度环境的影响, 通常会对使用润滑油、润滑脂的机械部件采用温控, 从而使其能在一个相对平稳的温度区间内可靠工作。

3.3 原子氧

诸多空间飞行器服役于低地球轨道环境, 低地球轨道环境稀薄气体的主要组分为高活性的原子氧。对于空间原子氧效应的关注始于 20 世纪 80 年代初, 人们观察到返回地面的航天器表面发生了明显变化, 分析认为这一现象与低地球轨道的原子氧效应有关。空间飞行及地面模拟试验结果均表明, 原子氧侵蚀可导致诸多固体润滑材料的氧化及摩擦学性能的下降。

3.3.1 原子氧对二硫属层状结构化合物的影响

1992 年 NASA 将三类溅射 MoS_2 薄膜 (纯 MoS_2 薄膜、 $\text{MoS}_2 - \text{Sb}_2\text{O}_3$ 共沉积复合薄膜及 MoS_2/Ni 多层复合薄膜) 搭载于亚特兰蒂斯号航天飞机 (Shuttle Atlantis, EOIM-3), 进行了低地球轨道环境的原子氧暴露试验, 同期也

开展了相关的地面模拟试验^[14,15]。此次空间飞行试验的空间暴露周期为 42.25 h, 期间所遭受的原子氧侵蚀剂量在 $2.2 \times 10^{20} \sim 2.5 \times 10^{20} \text{ atoms} \cdot \text{cm}^{-2}$ 范围。地面模拟试验中, 原子氧的平均动能及辐照剂量分别为 7.8 km/s 和 $1.97 \times 10^{20} \text{ atoms} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。从试验结果来看, 对于纯 MoS_2 和 $\text{MoS}_2 - \text{Sb}_2\text{O}_3$ 共沉积复合薄膜, 其天地试验结果比较一致, 而对于 MoS_2/Ni 多层复合薄膜其天地试验结果具有明显差异, 差异产生的原因认为主要与空间环境的温度交变耦合作用有关。

无论是空间飞行还是地面模拟试验, 原子氧侵蚀均会导致几种 MoS_2 薄膜的氧化, 但氧化仅被局限于表层约 10 nm 深度以内, 表现为薄膜表层 S/Mo 原子比的降低、O/Mo 原子比的升高; 由于表面氧化层的防护作用, 底层薄膜几乎未受原子氧侵蚀的影响, 薄膜元素组份几乎与未侵蚀薄膜一致。由于原子氧侵蚀导致的表层氧化, 空间飞行及地面模拟样品, 均会表现出较原子氧未侵蚀样品有较高的初始摩擦系数, 之后其摩擦系数会恢复到与未辐照样品基本一致。

2009 年, 一种共沉积 $\text{MoS}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Au}$ 复合薄膜经历了一次长期的低地球轨道环境暴露试验^[14,16]。薄膜表现为非晶纳米结构, 其中纳米 Au 颗粒埋置于 $\text{MoS}_2 - \text{Sb}_2\text{O}_3$ 非晶基质中。样品被搭载于国际空间站 (International Space Station-7, MISSE-7) 暴露历时 463 天, 所经历的原子氧侵蚀剂量约为 $3.6 \times 10^{21} \text{ atoms} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。样品返回地面后的分析结果表明, 薄膜的表面粗糙度发生了明显变化, 其表面粗糙度由未辐照的 $8.0 \pm 0.3 \text{ nm}$ 上升到辐照后的 $34.0 \pm 7.9 \text{ nm}$, 这一变化可能与原子氧对薄膜各组分的非均匀侵蚀有关。从摩擦试验结果来看, 空间暴露后样品的初始摩擦系数及稳定段的摩擦噪声均高于未暴露样品。

2001 年, 一种以聚酰亚胺作为黏结剂的 MoS_2 固体润滑涂层被暴露于国际空间站舱外, 暴露共历时 1403 天^[17]。暴露期间所遭受的原子氧、紫外及电离辐射剂量分别为 $8.41 \times 10^{21} \text{ atoms} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、271 ESD 和 $12.8 \times 10^2 \text{ Gy}$, 同期在地面开展对应剂量的原子氧、紫外及辐射模拟试验, 研究发现天地试验结果比较一致。空间暴露及地面原子氧侵蚀后, 样品表面色泽均发生了明显变化, 同时可检测到表面明显氧化; 但其摩擦学性能的变化不同于溅射 MoS_2 薄膜, 空间暴露及地面原子氧侵蚀后聚酰亚胺黏结 MoS_2 涂层的初始摩擦系数值反而要低于未侵蚀样品; 紫外辐照对样品的表观及成分未产生明显影响, 但会导致其初始摩擦系数的增大, 分析认为其摩擦系数的增加与紫外引起的聚酰亚胺黏结剂的硬化有关; 电离辐射对样品的表观、成分及摩擦学性能均未产

生明显影响。

2008 年,我国首次开展了针对固体润滑材料的低地球轨道空间环境暴露试验^[18-20]。空间环境暴露试验样品由中国科学院兰州化学物理研究所负责研制,包含了二硫属层状结构化合物、软金属、聚合物薄膜材料,聚酰亚胺及磷酸盐黏结润滑涂层以及聚合物自润滑材料等目前较常用的几类空间固体润滑材料。试验样品安装于“神舟七号”飞船舱外,样品在空间环境暴露了 43.5 h。对于溅射 MoS₂ 薄膜材料,其空间环境暴露试验结果基本与 NASA 空间飞行试验结果一致,即由于空间原子氧侵蚀导致薄膜的表层氧化,但氧化深度较浅,同时由于表面薄膜氧化也表现出初始摩擦系数的增大。

国内外均开展了关于二硫属层状结构化合物固体润滑材料的地面原子氧侵蚀试验^[21-25]。Martin 等^[21]通过地面模拟方法,研究了射频溅射 MoS₂ 薄膜及其单晶 MoS₂ 的原子氧效应,研究发现不管是射频溅射的 MoS₂ 薄膜还是单晶 MoS₂,在原子氧环境条件下,其表面均会氧化形成由 MoO₃ 和 MoO₂ 构成的氧化层,且氧化层的厚度(约为 10~30 原子层)与 MoS₂ 的结晶取向无关。Crosset^[22] 和 Tagawa^[23] 等研究发现,在原子氧侵蚀引起 MoS₂ 的氧化过程中,S 元素主要以 SO 或 SO₂ 等挥发性产物损失,氧化形成的氧化钼层厚度很薄,但对底层薄膜具有良好的防护作用。

综合来看,对于二硫属层状结构化合物材料,其原子氧效应的研究主要以 MoS₂ 为主体,其地面及空间暴露试验结果相对比较一致。在空间环境或地面原子氧侵蚀环境条件下,原子氧侵蚀会引起 MoS₂ 的氧化而在其表面形成氧化钼层,尽管其厚度很薄,但具有良好的防护作用,可阻止原子氧对 MoS₂ 的进一步氧化。表面氧化层的形成会引起其初始摩擦系数的升高,但当表面氧化层被完全剥离后,其摩擦系数会恢复到基本与未暴露样品一致。但值得注意的是,在地面原子氧侵蚀环境条件下的摩擦试验结果表明,在滑动摩擦过程中,氧化层会持续生成、剥离,从而导致高摩擦系数、高摩擦噪声及高磨损^[26]。

3.3.2 原子氧对软金属的影响

原子氧对金属材料的主要效应表现为氧化和剥蚀。在 Au、Ag、Pb、In 等几种面心立方结构软金属中,Au 由于化学惰性而对原子氧不敏感,其他几种软金属在原子氧侵蚀环境均会表现出不同程度的氧化和剥蚀效应,表 4 给出了 Au、Ag 和 Cu 在空间飞行试验中与原子氧的反应系数^[27, 28]。

研究发现^[29-39],Ag 和 Cu 在原子氧侵蚀环境条件下会被明显氧化,由于氧化物与金属间体积的不匹配会导

致应力的产生,应力会导致氧化层破裂、剥离而丧失防护性,裸露的底层新鲜金属表面会被再次氧化,如此反复从而导致其严重氧化。就氧化产物而言,Cu 主要表现为 CuO 和 Cu₂O,Ag 主要表现为 Ag₂O 和 AgO。研究发现,原子氧辐照导致的 Ag 的氧化,其氧化产物与环境温度相关。当环境温度低于 373 K 时氧化产物主要为 AgO,而当环境温度高于 373 K 时 Ag 的氧化产物主要为 Ag₂O。由于原子氧导致的氧化,其摩擦学性能也会表现出不同程度的下降。如 Tosa 等研究发现^[40],随着空间环境暴露周期的延长,Cu 薄膜的摩擦系数会表现出明显上升,空间环境暴露 1 年后 Cu 薄膜的摩擦系数在 0.1~0.15 范围,当空间环境暴露 2 年后摩擦系数会上升至 0.3,而当空间环境暴露 3 年后其摩擦系数会超过 0.3。

表 4 空间飞行试验中金属薄膜与原子氧的反应系数^[27, 28]

Table 4 AO reactivity coefficients of metal films from space flight experiments^[27, 28]

Metal films	Spacecraft flown	AO fluence (10 ²⁰ atom·cm ⁻²)	AO reactivity coefficient (10 ⁻²⁷ cm ³ ·atom ⁻¹)
Cu	LDEF	69.3	8.7
Ag	LDEF	69.3	2.9
Au	EOIM-2	3.5	0

中国科学院兰州化学物理研究所对 Ag 薄膜的空间环境效应进行了较为系统深入的研究^[19, 20, 41, 42]。通过空间飞行及地面模拟试验,对 Ag 薄膜的原子氧效应机理进行了研究,并通过合金化技术探索了提高 Ag 薄膜耐原子氧性能的技术途径,此外还发展了一种 Ag 薄膜的防护技术。对“神舟七号”空间环境暴露试验 Ag 及 Ag 合金薄膜回收样品的元素及物相成分、表面形貌及其摩擦学性能研究发现,空间环境暴露会引起 Ag 薄膜的氧化,氧化产物主要为 Ag₂O,同期观察到明显的薄膜开裂现象;由于氧化及开裂,空间暴露后 Ag 薄膜相比原子氧未侵蚀样品表现出较高的摩擦系数和摩擦噪声。基于合金化及复合效应,通过添加 Cu 元素改性后的 Ag-Cu 合金薄膜相比纯 Ag 薄膜表现出更好的耐原子氧性能。所制备的 Ag-Cu 薄膜主要表现为面心立方结构 Ag 和面心立方结构 AgCu 合金的复合相结构,相比纯 Ag 薄膜,复合薄膜表现出更为细密的结构。地面模拟及空间环境暴露试验结果均表明,尽管原子氧侵蚀同样会引起 Ag-Cu 薄膜的氧化,但其氧化程度要明显低于纯 Ag 薄膜,相应地其摩擦学性能的恶化程度也要低于纯 Ag 薄膜。

地面及空间暴露试验结果表明,通过添加 Cu 元素可在一定程度上提高 Ag 薄膜的耐原子氧性能,但并不

能完全阻止原子氧对薄膜的氧化。鉴于此,中国科学院兰州化学物理研究所针对 Ag 薄膜发展了两种防护层,即通过磁控溅射方法在 Ag 薄膜表面沉积厚度约为 2 nm 的非晶 Si 或非晶 SiN 层。地面模拟研究发现,在原子氧侵蚀作用下非晶 Si 或 SiN 防护层表面氧化会形成 SiO₂ 层, SiO₂ 层可阻止原子氧向薄膜内部的扩散,对 Ag 底层发挥良好的防护作用。从摩擦学性能来看,非晶 Si 或 SiN 防护会导致 Ag 薄膜在滑动摩擦初始阶段表现出一个相对较高的摩擦系数,但重要的是其原子氧侵蚀前后的摩擦磨损性能基本一致。

鉴于原子氧侵蚀或空间环境暴露会引起 Ag 等软金属的显著氧化,因而当软金属固体润滑材料直接应用于暴露空间环境的运动部件时,应慎重考虑原子氧的因素。对于大多数的软金属固体润滑材料,原子氧均会引起其氧化,因而直接应用于暴露的空间环境时会面临较高的风险,特别是当服役周期长、运动寿命要求高时。Rooij 认为,Ag 在轨道高度为 400 km 的空间环境,每年的剥蚀厚度约为 300 μm^[34]。对软金属进行改性可提高其耐原子氧性能,但并不能完全阻止原子氧对其氧化。在软金属表面构建防护层,可有效阻止原子氧的氧化,但值得注意的是,软金属作为固体润滑材料应用于运动部件表面时,运动部件摩擦副会处于持续相对运动状态,当表面的防护层被磨损后,新鲜的软金属表面会被裸露,此时在暴露空间环境条件下,原子氧会持续不断地导致软金属材料氧化。

Au 在真空环境条件下具有良好的润滑性能,特别是由于化学惰性对原子氧不敏感,因此可被选择使用于暴露在空间环境的运动部件。

3.3.3 原子氧对聚合物材料的影响

聚合物材料的空间环境效应主要表现为氧化降解导致的气化,即材料的损失^[43-46]。在原子氧辐照条件下,聚合物材料会被氧化而释放出 CO、CO₂、H₂O、NO 等挥发性气体产物,从而导致材料的质量损失,表 5 给出了聚四氟乙烯和聚酰亚胺的原子氧剥蚀率^[5]。有研究表明,对于聚酰亚胺、聚四氟乙烯等材料,原子氧导致的剥蚀率与原子氧的入射角有关,即剥蚀率正比于原子氧入射角的余弦函数^[43]。

原子氧侵蚀也会引起聚合物材料力学性能的变化。有研究发现^[47],聚酰亚胺的抗拉强度和拉伸率会随原子氧侵蚀剂量的增加而持续下降。此外,原子氧侵蚀也会导致聚合物材料表面的粗糙化^[48]。

鉴于原子氧对聚合物材料的剥蚀率较高,因而相应的改性及防护技术被发展。研究发现对聚酰亚胺薄膜进行 Si 离子注入,可将聚酰亚胺薄膜的原子氧剥蚀率降

低约 2 个数量级,这主要是由于在原子氧辐照过程在聚酰亚胺表面形成的二氧化硅氧化层发挥了良好的防护作用^[49]。研究表明聚硅氧烷和 Al₂O₃ 层也可作为聚合物材料的防护层^[50,51]。由于聚合物材料在原子氧辐照下的剥蚀率很高,因此不管是表面防护还是材料改性技术,可能都不能完全阻止在动态摩擦过程中原子氧对其侵蚀。因而,在裸露的空间环境,聚合物直接作为润滑材料同样面临高风险。

表 5 聚四氟乙烯和聚酰亚胺的原子氧剥蚀率^[5]

Table 5 AO erosion yield of PTFE and PI^[5]

Materials	Erosion yield (cm ³ ·atom ⁻¹)
PTFE (Teflon)	(0.03 ~ 0.5) × 10 ⁻²⁴
PI (Kapton)	3.0 × 10 ⁻²⁴

3.3.4 原子氧对润滑油和润滑脂的影响

王晓龙等通过地面模拟试验方法,对硅油(CPSO)、全氟聚醚油(FomblinZ25)和硅碳氢油(SiCH)三种典型空间用润滑油的原子氧效应进行了研究,发现原子氧侵蚀会导致三种润滑油分子量增大和分子量分布变宽,同时产生质量损失和固体不溶物;摩擦试验发现,原子氧侵蚀后润滑油的摩擦系数升高、摩擦噪声变大^[52]。但一般情况下,润滑油和润滑脂在空间机构使用时,通常会工作于密封或半封闭环境,因而其几乎不会直接暴露于空间原子氧环境。

3.4 微重力

在诸多的空间环境因素中,微重力应该是地面最难模拟的空间环境因素。微重力对润滑材料自身物化性能的影响应该比较有限,但可能会影响其摩擦磨损性能。地面摩擦磨损试验研究表明,二硫属层状结构化合物、软金属等固体润滑薄膜材料,在摩擦过程中会在对偶表面形成转移膜,使得摩擦发生在固体润滑薄膜和转移膜之间,从而实现低摩擦、低磨损。但在微重力环境下摩擦时,这些固体润滑材料向对偶表面的转移因基本无重力的作用可能不同于地面条件下的转移过程。同样,对于摩擦过程产生的磨屑,其在地面重力场和空间微重力场环境条件下的分布应该也不尽相同。对于润滑油和润滑脂,在微重力环境条件下,几乎没有外力使润滑剂进入需要润滑的部位,因此其供油和储油问题必须慎重考虑^[53]。

3.5 辐射

空间辐射主要包括 γ 射线、X 射线、紫外、质子及电子等。空间暴露试验结果表明,空间辐射几乎不会对金属及其绝大多数的非金属材料产生影响,但对某些聚合物材料会产生较显著影响^[12],特别是当与其他空间

环境因素耦合时。

空间辐射环境因素中,对于紫外辐射对聚合物材料损伤的关注较多。研究发现,紫外辐射(UV,波长为100~400 nm),特别是真空紫外辐射(VUV,波长为100~200 nm),可能会引起诸多有机聚合物材料内部化学键的断裂,使聚合物材料表面物理化学性能发生改变,并有可能致使其力学性能发生变化。Gotoh 等研究发现,在大气环境条件下的紫外辐照可引起聚酰亚胺薄膜表面氧含量的明显升高,进而引起其润湿性的明显增加^[54],表面润湿性的改变可能会影响其在油脂润滑条件下的摩擦学性能。Blach-Watson 等研究发现,紫外辐照可引起聚酰亚胺表面由疏水性向亲水性转变,同时会引起其粘着和摩擦的升高^[55]。裴先强等研究发现,真空紫外可导致聚酰亚胺的光降解,引起其分子链的断裂,其摩擦系数会随辐照时间的延长而变大^[56]。对于聚四氟乙烯材料,研究发现真空紫外辐射可引起其表面氟含量的显著降低、碳含量的明显增加,同时其表面会由亮白色转变为黑色。

此外,有研究发现当紫外辐射与其他环境因素耦合时,会加速其它空间环境因素对聚合物材料的损伤。如 Tagawa 等通过地面模拟研究发现^[43],当原子氧/紫外的相对强度比较高时,类似空间暴露试验,聚酰亚胺主要表现为原子氧引起的剥蚀,而在紫外/原子氧相对强度比较高时,紫外辐照会明显加速聚酰亚胺的剥蚀。赵小虎等对于聚四氟乙烯材料的空间环境效应进行了研究发现^[5],单一的真空紫外辐照仅会引起聚四氟乙烯材料表面碳元素的聚集,从而导致表面发黑现象,但并不会引起其质量的损失;原子氧辐照会导致聚四氟乙烯材料的质量损失,而当原子氧辐照耦合真空紫外辐照时,聚四氟乙烯材料的质量损失会显著。

裴先强等对质子和电子辐照对聚酰亚胺材料的结构及其摩擦学性能的影响进行了研究^[57]。研究发现,质子及电子辐照均会引起 MoS₂/聚酰亚胺复合材料中聚酰亚胺分子键的断裂和交联,从而导致表面类石墨结构组份的形成,相比较而言,质子辐照的作用更为显著。就摩擦学性能而言,相比未辐照样品,质子及电子辐照后样品反而表现出更低的摩擦和磨损。

对于 γ 射线、X 射线对聚四氟乙烯、聚酰亚胺等聚合物润滑材料结构及其摩擦磨损性能的影响鲜有报道。但根据有关研究结果来看, γ 射线、X 射线同样会引起聚合物材料分子键的断裂和交联。如 Kudoh H 等^[58]研究发现, γ 射线辐照会引起玻璃纤维及碳纤维增强塑料释放出 CO、CO₂ 和 H₂。

3.6 微陨石和空间碎片

对于微陨石及空间碎片,可能更应考虑其对空间飞

行器整体性能的影响,毕竟润滑材料通常不会直接裸露于空间环境。随着空间飞行器的大量发射,空间碎片的数量也越来越多,碎片尺寸范围在微米级至厘米级之间,其数量一般随尺寸增加而降低。对于空间材料而言,主要考虑空间微小碎片的作用,其数量众多、空间密度大,与航天器碰撞的频率非常高,尤其是对近地轨道航天器的威胁极大。微小空间碎片对航天器的撞击虽然不会对航天器的结构强度造成直接影响,但累积效应也会使航天器表面材料和器件的性能产生明显改变甚至失效。

4 结 语

高真空、极端温度、原子氧、紫外、质子、电子辐射等空间环境因素,均会影响润滑材料的综合摩擦学性能。润滑油、润滑脂通常应用于迷宫密封结构体系,原子氧、紫外、质子、电子辐射等空间环境因素的影响几乎不用考虑,应主要关注高真空、微重力和极端温度对其性能的影响。而对于固体润滑材料,有时可能会直接暴露于空间环境,在此情况下各种空间环境因素都必须慎重考虑,特别是对于服役周期长、运动寿命要求高的运动部件。

尽管关于空间材料空间环境效应的研究已有几十年的积累,但相关的公开报道数据还是比较有限,特别是关于真实空间飞行试验的研究报道。此外,随着空间科学技术的不断发展,空间飞行器的设计及服役寿命要求越来越长,这意味着对所使用润滑材料的空间环境适应性提出了更高的要求。为了满足空间技术发展的不断需求,相关研究者对润滑材料的结构及其组份在持续进行优化设计,从而涌现出许多根据不同功能需求构建的、具有特定结构的多元复合润滑材料,其摩擦学性能相比传统的单组份润滑材料更为优异,但其在真实空间环境条件下的摩擦磨损性能还有待系统考察。鉴于此,有必要开展以下几方面的研究工作:

(1) 长期空间环境效应研究

在两种空间环境效应研究方法中,地面模拟试验方法具有成本低、参数可控、可进行加速等优点,为人们了解材料的空间环境行为提供了大量的科学数据,但其并不具有空间飞行试验的高真实性和高可靠性。这主要是由于诸多真实空间环境因素的耦合效应,很难在地面按比例同步模拟,且从目前已获得的研究结果来看,在多因素耦合情况下的试验结果,并不完全等同于不同单因素的简单叠加效应,因此开展针对空间润滑材料的真实空间环境暴露试验十分必要。

国外已针对空间润滑材料开展了多次的空间暴露试

验, 对于了解真实空间环境对润滑材料的影响积累了大量的科学数据, 这些研究积累为新型空间润滑材料的研发提供了十分有价值的技术指导。但遗憾的是, 这些空间环境试验结果缺乏详实的公开报道。2008年, 我国开展了截止目前为止唯一的一次有关润滑材料的空间环境暴露试验研究, 在LEO空间环境暴露了43.5 h, 尽管研究结果弥足珍贵, 但遗憾的是暴露周期相对较短。随着我国空间技术的不断发展, 特别是空间飞行器的服役寿命要求越来越长的今天, 十分有必要针对润滑材料, 开展不同暴露周期的空间飞行试验, 以揭示润滑材料的真实空间环境效应机理, 以期为我国新型长寿命润滑材料的研发提供技术指导。

(2) 新型润滑材料空间环境效应

近年来, 随着材料科学技术的不断发展, 涌现出许多根据不同功能需求而构建的、具有特定结构特征的多元复合固体润滑材料, 其摩擦学性能相比传统的单组份固体润滑材料更为优异, 但目前这些新型润滑材料的空间环境效应还有待考证。就二硫属层状结构化合物固体润滑材料而言, 由于纯 MoS_2 薄膜的摩擦学性能受限于环境条件, 因而在实际工程应用中多为 MoS_2 复合薄膜。研究表明, 通过金属(如Ag、Ti、Cr、Al等)或非金属(Sb_2O_3 、 CaF_2 、 LaF_3 等)及硬质陶瓷(如TiN)与 MoS_2 进行组份或结构复合^[55-66], 而发展的新型 MoS_2 基复合薄膜, 相对纯 MoS_2 薄膜会表现出更优异的摩擦学性能和耐环境特性, 但目前关于 MoS_2 复合薄膜空间环境效应机理的研究还有待深入。特别是对于一些耐空间环境能力较弱的金属元素(如Ag), 尽管其与 MoS_2 构建的复合体系在真空环境条件下的摩擦学性能相比纯 MoS_2 具有明显改善, 但其在空间环境(特别是原子氧辐照环境)条件下的摩擦学性能十分令人担忧。

(3) 新型长寿命润滑材料的研究

我国空间飞行器设计寿命的延长, 意味着需要更优异的润滑材料来为其运动部件提供可靠的润滑处理。对于润滑材料而言, 低摩擦、高硬度的统一一直都是其不懈的努力和追求。近年来研究表明, 非晶/纳米晶材料由于其特殊的结构而表现出优异的摩擦学性能, 展现出了良好的应用潜力。如非晶陶瓷/纳米晶软金属复合体系, TiN等陶瓷材料由于高硬度而表现出良好的耐磨性, 但缺点是脆性高且摩擦系数比较大; 软金属具有较低的摩擦系数, 但耐磨性有限, 因而, 有研究者将纳米晶软金属埋置于硬质非晶陶瓷基质, 构建了非晶陶瓷/纳米晶软金属的复合体系, 从而实现了高耐磨、高韧性、低摩擦的有效统一, 比如TiN/Cu、TiN/Ag、 $\text{Mo}_2\text{N}/\text{Ag}$ 、CrN/Ag等^[67-69]。尽管该类薄膜展现出良好的摩擦

学性能, 但其耐空间环境的能力还有待考证。考虑到空间环境的影响, TiN、DLC可能并不是构建此类复合体系基质材料的最佳选择, 这是因为目前的研究结果已经表明, 空间环境会对这两类薄膜造成明显的损伤。根据Tosa报道, 在长期的空间环境暴露试验中, TiN薄膜的摩擦系数会随暴露周期的延长而增大, 空间环境暴露1年后Ti薄膜的摩擦系数在0.1~0.15范围, 空间环境暴露2年后摩擦系数会上升至0.22~0.35范围, 空间环境暴露3年后其摩擦系数会超过0.2~0.45范围^[40]。DLC薄膜在原子氧辐照环境条件下主要表现为氧化导致的气化, 即材料的质量损失^[23]。

参考文献 References

- [1] Pippin G. *Progress in Organic Coatings*[J], 2003(47): 424-431.
- [2] Bedingfield K L, Leach R D, Alexander M B. *Spacecraft System Failures and Anomalies to the Natural Space Environment*[C]. Alabama: NASA Reference Publication 1390, 1996: 1-43.
- [3] Liu Weimin(刘维民), Weng Lijun(翁立军), Sun Jiayi(孙嘉奕). *Handbook of Space Lubricating Materials and Technology*(空间润滑材料与技术手册)[M]. Beijing: Science Press, 2009: 12-18.
- [4] William R J, Mark J J. *Space Tribology*, NASA/TM-2000-209924 [R]. Cleveland: Glenn Research Center, 2000.
- [5] Shen Zhigang(沈志刚), Zhao Xiaohu(赵小虎), Wang Xin(王鑫). *Atomic Oxygen Effects and the Ground-based Simulation Experiments*(原子氧效应及其地面模拟试验)[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2006.
- [6] Silverman E M. *Space Environmental Effects on Spacecraft: LEO Materials Selection Guide*, NASA CR-4661[R]. Washington DC: NASA, 1995.
- [7] Grossman E, Gouzman I. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*[J], 2003 (208): 48-57.
- [8] Fayazbakhsh K, Abedian A. *Advances in Space Research* [J], 2010 (45): 741-749.
- [9] Robert L F. *Lubrication of Space Systems*, NASA TM-106392[R]. Cleveland: Lewis Research Center, 1994.
- [10] Tong Jinyu(童靖宇). *Spacecraft Environment Engineering*(航天器环境工程)[J], 2000, 1: 39-45.
- [11] Wang Li(汪力), Yan Rongxin(闫荣鑫). *Spacecraft Environment Engineering*(航天器环境工程)[J], 2008, 25(6): 558-563.
- [12] Jacob I K, Zelina I. *Protection of Materials and Structures from Space Environment*[M]. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2003.
- [13] Kazuhisa M. *Solid Lubrication Fundamentals and Applications*, NASA/TM-2000-107249[R]. Washington DC: NASA, 2000.
- [14] Dugger M T, Scharf T W, Prasad S V. *Advanced Materials and Processes* [J], 2014(172): 32-35.
- [15] Dugger M T. *Atomic Oxygen Interaction with Nickel Multilayer and Antimony Oxide Doped MoS_2 Films*, SAND-94-0606C[R]. Albuquerque: Sandia National Labs., 1994.
- [16] Scharf T W, Kotula P G, Prasad S V. *Acta Mater* [J], 2010(58):

- 4100-4109.
- [17] Matsumoto B K, TAGAWA M, AKIYAMA M. Effects of Long-Term Irradiation with LEO Environment Effective Factors on Properties of Solid Lubricant, 2008-C-43[R]. Tokyo: Japan Aerospace Exploration Agency (JAXA), 2008.
- [18] Gao Xiaoming, Hu Ming, Sun Jiayi, *et al.* *Applied Surface Science* [J], 2015(330): 30-38.
- [19] Gao Xiaoming, Hu Ming, Sun Jiayi, *et al.* *Applied Surface Science* [J], 2014(320): 466-470.
- [20] Gao Xiaoming, Fu Yanlong, Hu Ming, *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2015(275): 303-308.
- [21] Martin J, Cross J, Pope L. *Mater Res Soc Symp Proc*[J], 1989 (140): 271-276.
- [22] Cross J, Martin J, Pope L, *et al.* *Surface and Coatings Technology* [J], 1990(42): 41-48.
- [23] Tagawa M, Yokota K, Matsumoto K, *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2007(202): 1003-1010.
- [24] Wang P, Qiao L, Xu J, *et al.* *Acs Applied Materials & Interfaces*[J], 2015(23): 12943-12950.
- [25] Xu S S, Gao X M, Hu M, *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2014 (298): 36-43.
- [26] Tagawaa M, Muromotoa M, Hachiuea S, *et al.* *Tribology Letters*[J], 2004 (17): 859-865.
- [27] Reddy M R. *Journal of Materials Science*[J], 1995(31): 281-307.
- [28] Banks B A, Rutledge S K, Brady J A, *et al.* Atomic Oxygen Effects on Spacecraft Materials, NASA/TM-2003-212484 [R]. Washington DC: NASA, 2003.
- [29] Raikar G N, Gregory J C, Christi L C, *et al.* The Interaction of Atomic Oxygen with Copper: An XPS, AES, XRD, Optical Transmission and Stylus Profilometry Study, N93-28284 [R]. Washington DC: NASA, 1993.
- [30] Fromhold A T, Williams J R, Gibson B C. Chemical Reaction of Atomic Oxygen with Evaporated Films of Copper, NASA-CR-184286 [R]. Washington DC: NASA, 1992.
- [31] Fromhold A T. Experimental Results on Atomic Oxygen Corrosion of Silver, N89-21738[R]. Washington DC: NASA, 1989.
- [32] Cross J B, Koontz S L, Lan E H. Atomic Oxygen Interaction with Spacecraft Materials: Relationship between Orbital and Ground-Based Testing for Materials Certification, LA-UR-91-3052 [R]. Washington DC: NASA, 1993.
- [33] Moore W M, Codella P J. *J Phys Chem* [J], 1988 (92): 4421-4426.
- [34] Rooij A D. *ESA Journal*[J], 1989 (13): 363-382.
- [35] Zheludkevich M L, Gusakov A G, Voropaev A G, *et al.* *Space Technology Proceedings*[J], 2004 (5): 351-358.
- [36] Li L, Yang J C, Minton T K. *The Journal of Physical Chemistry C* [J], 2007 (111): 6763-6771.
- [37] Raikar G N, Gregory J C, Peterst P N. *Oxidation of Metals*[J], 1994 (42): 1-15.
- [38] Gusakov A G, Voropayev A G, Zheludkevich M L, *et al.* *Phys Chem Chem Phys* [J], 1999 (1): 5311-5314.
- [39] Xiong Y Q, Liu L M, Lu W G, *et al.* *Materials Science and Engineering B*[J], 2001 (79): 68-70.
- [40] Tosa M, Kasahara A, Goto M, *et al.* *Trans JSASS Space Tech Japan* [J], 2009 (7): 63-66.
- [41] Gao Xiaoming, Sun Jiayi, Hu Ming, *et al.* *Applied Surface Science* [J], 2011 (257): 7643-7648.
- [42] Hu Ming, Gao Xiaoming, Sun Jiayi, *et al.* *Applied Surface Science* [J], 2012(258): 5683-5688.
- [43] Tagawa M, Yokota K. *Acta Astronautica*[J], 2008 (62): 203-211.
- [44] Zhao Xiaohu, Shen Zhigang, Xing Yushan, *et al.* *Polymer Degradation and Stability*[J], 2005 (88): 275-285.
- [45] Bitetti G, Marchetti M, Mileti S, *et al.* *Acta Astronautica*[J], 2007 (60): 166-174.
- [46] Pei Xianqiang, Li Yan, Wang Qihua, *et al.* *Applied Surface Science* [J], 2009 (255): 5932-5934.
- [47] Shimamura H, Nakamura T. *Polymer Degradation & Stability* [J], 2009 (94): 1389-1396.
- [48] Pippin H G, Woll S L B, Blohowiak K Y, *et al.* *Progress in Organic Coatings*[J], 2003 (47): 458-468.
- [49] Duo Shuwang, Li Meishuan, Zhou Yanchun. *Trans Nonferrous Met SOCC China* [J], 2006 (16): s661-s664.
- [50] David P D, Mark D S. *Progress in Organic Coatings* [J], 2003 (47): 448-457.
- [51] Russell C, Hari P U, Timothy K M, *et al.* *Thin Solid Films* [J], 2008 (516): 4036-4039.
- [52] Wang Xiaolong(王晓龙), Sun Xiaojun(孙晓军), Gao Tingting(高婷婷), *et al.* *Tribology*(摩擦学学报)[J], 2010, 30(5): 425-430.
- [53] Fusaro R L, Khonsari M M. Liquid Lubrication for Space Application, NASA/TM-1992-105198[R]. Washington DC: NASA, 1992.
- [54] Gotoh K, Nakata Y, Tagawa M, *et al.* *Colloids Surf A: Physicochem Eng Aspects*[J], 2003(224): 165.
- [55] Blach-Watson J A, Watson G S, Brown C L, *et al.* *Appl Surf Sci* [J], 235(2004): 164-169.
- [56] Pei Xianqiang, Wang Qihua. *Applied Surface Science*[J], 2007 (253): 5494-5500.
- [57] Liu Baixing, Pei Xianqiang, Wang Qihua, *et al.* *Applied Surface Science* [J], 2011 (258): 1097-1102.
- [58] Kudoh H, Kasai N, Sasuga T, *et al.* *Phys Chem* [J], 1996 (48): 695-696.
- [59] Teer D G. *Wear*[J], 2001 (251): 1068-1074.
- [60] Renevier N M, Fox V C, Teer D G, *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2000 (127): 24-37.
- [61] Savan A, Simmonds M C, Huang Y, *et al.* *Thin Solid Films*[J], 2005 (489): 137-144.
- [62] Hilton M R, Jayaram G, Marks L D. *J Mater Res* [J], 1998 (13): 1022-1032.
- [63] Holbery J D, Pflueger E, Savan A, *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2003 (169-170): 716-720.

- [64] Zabinski J S, Donley M S, Dyhouse V J, *et al.* *Thin Solid Films*[J], 1992 (214): 156-163.
- [65] Yu D Y, Wang J A, Ouyang J L. *Thin Solid Films*[J], 1997 (293): 1-5.
- [66] Sun J Y, Weng L J, Yu D Y, *et al.* *Vacuum* [J], 2002 (65): 51-58.
- [67] Tay B K, Cheng Y H, Ding X Z, *et al.* *Diamond and Related Materials* [J], 2001 (10): 1082-1087.
- [68] Gulbiński W, Suszko T. *Surface & Coatings Technology* [J], 2006 (201): 1469-1476.
- [69] Hsieh J H, Liu P C, Li C, *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2008 (202): 5530-5534.

(编辑 惠 琼)