

摩擦学学报

TRIBOLOGY



原子氧对非平衡磁控溅射 MoS_2 -Ti复合薄膜真空摩擦学性能的影响

胡汉军, 张凯锋, 周晖, 刘兴光, 郑玉刚

Influence of Atomic Oxygen on the Vacuum Tribological Performance of MoS_2 -Ti Composite Films Deposited by Unbalanced Magnetron Sputtering

HU Hanjun, ZHANG Kaifeng, ZHOU Hui, LIU Xingguang, ZHENG Yugang

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16078/j.tribology.2020240>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

载荷对 MoS_2 /C复合薄膜摩擦学行为的影响

Effect of Load on Tribological Behavior of MoS_2 /C Composite Films

摩擦学学报. 2018, 38(1): 51 <https://doi.org/10.16078/j.tribology.2018.01.007>

C/N共掺 MoS_2 复合薄膜的微结构及其摩擦特性研究

Microstructure and Tribological Properties of C/N Co-Doping MoS_2 Composite Film

摩擦学学报. 2017, 37(4): 537 <https://doi.org/10.16078/j.tribology.2017.04.016>

水浴对 MoS_2 薄膜结构及摩擦学性能影响的研究

Structure and Tribological Behaviors of MoS_2 Films Treated by Water Bath

摩擦学学报. 2020, 40(2): 166 <https://doi.org/10.16078/j.tribology.2019168>

南海海洋大气环境二硫化钼纳米多层薄膜摩擦学行为研究

Tribological Performance of MoS_2 /Pb-Ti Nano-multilayer Coating Applied in Marine Atmospheric Environment of South China Sea

摩擦学学报. 2018, 38(4): 417 <https://doi.org/10.16078/j.tribology.2018.04.006>

Ti过渡层对 NbSe_2 薄膜润滑-导电性能的影响

The Effect of Ti Transition Layer on Lubrication-Conduction Properties of NbSe_2 Films

摩擦学学报. 2018, 38(6): 635 <https://doi.org/10.16078/j.tribology.201800001>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

DOI: 10.16078/j.tribology.2020240

原子氧对非平衡磁控溅射MoS₂-Ti复合薄膜 真空摩擦学性能的影响

胡汉军, 张凯锋, 周 晖*, 刘兴光*, 郑玉刚

(兰州空间技术物理研究所 真空技术与物理国防科技重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

摘 要: 对采用非平衡磁控溅射方法制备的柱状晶MoS₂-Ti复合薄膜开展了原子氧(AO)辐照试验. 原子氧的平均动能是5 eV, 累计辐照通量 6.0×10^{22} atoms/cm². 原子氧造成薄膜表面出现“绒毯”状形貌, 表层的MoS₂和内部的低价钛氧化物分别被氧化成硬质的MoO₃和TiO₂, 但原子氧对距表层30 nm以下Mo的化学态没有影响. 薄膜的初始真空摩擦系数和磨损率分别由辐照前的大约0.018和 4.49×10^{-17} m³/(N·m)升高至0.03 和 5.5×10^{-17} m³/(N·m), 磨损机制也发生了由黏着磨损向磨粒磨损的转变.

关键词: MoS₂-Ti薄膜; 原子氧辐照; 真空; 化学组成; 摩擦机制

中图分类号: TH117.3

文献标志码: A

文章编号: 1004-0595(2021)05-0627-09

Influence of Atomic Oxygen on the Vacuum Tribological Performance of MoS₂-Ti Composite Films Deposited by Unbalanced Magnetron Sputtering

HU Hanjun, ZHANG Kaifeng, ZHOU Hui*, LIU Xingguang*, ZHENG Yugang

(National Key Laboratory of Science and Technology on Vacuum Technology and Physics, Lanzhou
Institute of Physics, CAST, Gansu Lanzhou 730000, China)

Abstract: MoS₂-Ti composite film with columnar microstructure was fabricated by unbalanced magnetron sputtering, and was irradiated by an atomic oxygen (AO) beam with 5eV kinetic energy and total fluence of 6.0×10^{22} atoms/cm². The MoS₂-Ti composite film exhibited a “blanket-like” surface morphology after AO irradiation. The MoS₂ phase on the film surface (within the depth of ~30 nm) and titanium suboxides (e.g. TiO_{2-x}, where $0 < x < 2$) inside the film were oxidized by AO into MoO₃ and TiO₂, respectively, leaving the MoS₂ beneath the top 30 nm oxidation layer uninfluenced. After AO irradiation, initial friction coefficient and wear rate increased from 0.018 to 0.03 and 4.49×10^{-17} m³/(N·m) to 5.5×10^{-17} m³/(N·m), respectively, and its friction mechanism was transformed from adhesion to abrasion.

Key words: MoS₂-Ti film; AO irradiation; vacuum; chemical components; tribological mechanism

在200~700 km的低轨环境中,主要的辐照环境是原子氧效应和紫外辐照,其中原子氧对大多数润滑材料具有明显的破坏作用^[1-2].由于飞行器的轨道速率达到大约8 km/s,使得原子氧具有相当于5 eV的动能,极易侵蚀大多数非金属润滑材料^[3].原子氧对非金属润

滑材料的损伤机理主要是氧化侵蚀和溅射损耗^[4-5].典型的非金属润滑材料(包括MoS₂、WS₂、石墨、有机润滑油、有机润滑脂和聚合物自润滑材料等)均会与原子氧发生氧化反应,生成易挥发性物质而造成材料的质损和化学组成的变化,使材料的摩擦学性能下降^[6-7].

Received 1 November 2020, revised 29 November 2020, accepted 7 December 2020, available online 28 September 2021.

*Corresponding author. zhouhui510@sina.com, Tel: +86-931-4585588; sdwfcclxg@icloud.com, Tel: +86-931-4585294.

The project was supported by the National Equipment Advanced Research Foundation of China (61409220205).

装备预研领域基金项目(61409220205)资助.

鉴于此,空间机构中的活动部件普遍采用了遮挡保护措施,以避免润滑材料直接暴露于原子氧环境。然而,由于体积、质量和功耗等方面的诸多因素限制,在一些机构中无法对润滑材料遮挡保护,这就要求深入研究润滑材料的耐原子氧性能,以提升润滑设计的可靠性。目前,对低轨暴露机构普遍使用固体润滑方式,如常用的溅射 MoS_2 基薄膜、软金属膜和无机粘接 MoS_2 膜,其中溅射 MoS_2 基薄膜具有极低的真空摩擦系数、良好的耐磨损能力、宽的使用温度范围和极低的质损和可凝挥发。Gao等^[8-9]的研究表明累积通量 2.0×10^{19} atoms/ cm^2 的原子氧对于 MoS_2 - Sb_2O_3 和 WS_2/MoS_2 多层膜的氧化作用仅局限在表面几十纳米以内。J Cross^[10]对 MoS_2 薄膜开展了累积通量达到 5×10^{23} atoms/ cm^2 的辐照试验,但其原子氧的动能只有1.5 eV。通过神州七号飞船的暴露平台,中科院兰州化物所开展了43.5 h的搭载试验并发现原子氧将 MoS_2 氧化成了 MoO_3 和 MoS_xO_y ,同时造成部分S原子的损失,但原子氧的作用深度仅局限在1.2 nm内^[11]。虽然相关研究机构已经开展了大量的研究工作,但是高能原子氧的累积通量低,难以解决长期作用下润滑材料性能变化的问题(如空间站机械臂在轨暴露15年,累积通量达到了 6.0×10^{22} atoms/ cm^2)。

本文作者基于长期暴露活动机构对润滑的迫切应用需求,通过地面原子氧模拟试验设备,对非平衡

磁控溅射的 MoS_2 -Ti复合薄膜开展了累积通量达到 6.0×10^{22} atoms/ cm^2 的5 eV原子氧辐照试验,研究了原子氧对 MoS_2 -Ti薄膜表面形貌、化学组成和真空摩擦学性能的作用机制,对提升空间润滑设计的可靠性具有重要意义。

1 试验部分

1.1 材料制备

采用非平衡磁控溅射镀膜机(Flexcoat 750, Hauzer Corp, Netherlands)在9Cr18基底上(Φ 30 mm $\times$ 10 mm, R_a 为0.2 μm)沉积 MoS_2 -Ti薄膜。沉积室的背底真空抽至 1.0×10^{-3} Pa,先溅射Ti靶,再与两个 MoS_2 靶同时溅射30 min。沉积的薄膜厚度是 1.0 ± 0.1 μm 。

1.2 辐照试验

在自制的微波电子回旋共振原子氧源上开展原子氧辐照试验,工作过程如下:微波源与磁场共振激发氧气产生氧等离子体,在加速电压下氧等离子体获得5 eV动能,再与中性化钼板发生弹性碰撞,形成通量密度 1.0×10^{16} atoms/($\text{cm}^2 \cdot \text{s}$)的原子氧束流。样品所接受的累积原子氧通量达到 6.0×10^{22} atoms/ cm^2 。

1.3 测试与分析

1.3.1 真空摩擦学性能测试

在真空球盘摩擦试验机上开展摩擦学性能研究,测试信息列于表1中。

表1 摩擦测试参数
Table 1 Friction testing parameters

Testing machine	Friction couples	Testing conditions
Ball on disk in vacuum, made by CSM in Swiss	Ball: Φ 8 mm stainless steel ball, R_a : 0.02. Set1: MoS_2 -Ti film before AO irradiation; Set2: MoS_2 -Ti film after AO irradiation	Vacuum: $< 5 \times 10^{-3}$ Pa, room temperature; Sliding speed: 0.73 m/s of uni-direction; Normal load and track radius: 5 N and 7 mm; Revolving speed: 1 000 r/min; Stopping criterion: terminated once reaching a total revolutions of 4.5×10^5 r (r represents revolution)

1.3.2 表征方法

使用光学显微镜(PEC3010, CSM),扫描电子显微镜(SEM, ZEISS, Sigma 500),激光表面轮廓仪(Taylor Hobson CCI)观察原子氧辐照前后薄膜的表面形态、磨痕和磨斑形貌。使用纳米硬度计(CSM, Nanometer Hardness Measurer, 恒定深度100 nm)测量薄膜的显微硬度。使用X射线光电子能谱仪(XPS, PHI 5 000 Versaprobe III, Japan, 单色化Al $K\alpha$ X射线源, 148 6.8 eV, 经Au 4f7/2 84.0 eV校准)分析辐照前后元素化学态的变化。

2 结果与讨论

2.1 薄膜断面结构

图1所示为沉积 MoS_2 -Ti薄膜的断面微观形貌的

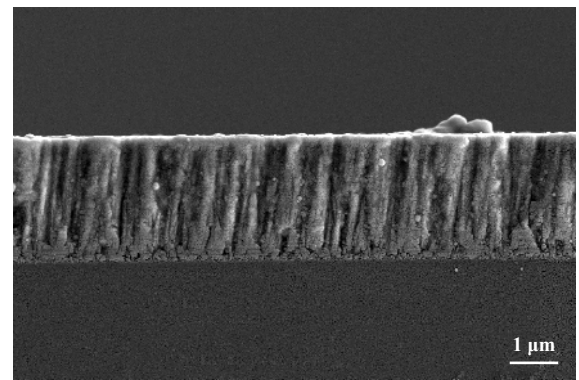


Fig. 1 Cross-section morphology of MoS_2 -Ti film deposited on silicon wafer

图1 硅片表面沉积 MoS_2 -Ti薄膜的断面微观结构

SEM照片, 照片显示薄膜具有明显的柱状和簇状微观组织结构. 如相关文献报道, MoS₂在边缘方向的生长速率要明显大于沿基面方向, 导致了柱状晶结构的出现^[12-13]. 与疏松、多孔的MoS₂薄膜不同, 掺杂Ti元素后薄膜的致密度显著提高. Ti作为过渡层不仅提升了MoS₂与基底的附着力, 而且在与MoS₂复合后提升了薄膜的抗氧化性能^[14-15].

2.2 薄膜表面显微特征

图2是薄膜表面显微形貌[图2(a)辐照前, 图2(b)辐照后]. 图2(a)表明薄膜具有多晶结构, 晶粒尺寸介于

几十至几百纳米之间, 这与图1的柱状晶断面结构一致. 图2(b)表明原子氧对整个表面具有显著的侵蚀作用, 形成“绒毯”状显微形貌.

表2列出了薄膜表面的粗糙度对比结果(R_a 表示高度方面的平均粗糙度, R_q 和 Δq 表示形状方面的轮廓粗糙度). 虽然原子氧只是轻微降低了表面的 R_a 值, 但却造成了 R_q 值的明显下降. R_q 为表面轮廓均方根值, 其值下降表明了表面轮廓离散程度的减小, 也就是说原子氧可能对表面尖峰、凸起等局部区域侵蚀速率更快, 弱化了表面凹凸不平的程度.

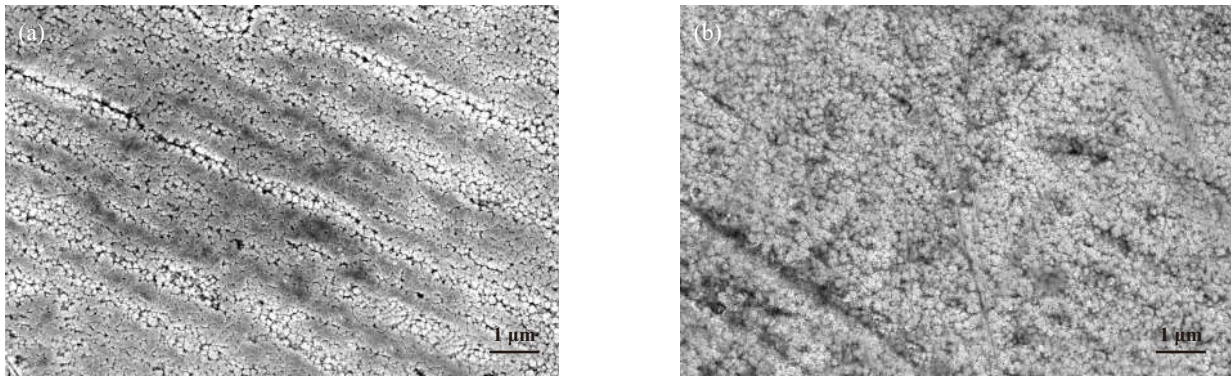


Fig. 2 Micro topography of surface: (a) before AO irradiation; (b) after AO irradiation
图 2 表面微观形态: (a)原子氧辐照前; (b)原子氧辐照后

表 2 原子氧辐照前和辐照后的薄膜表面粗糙度
Table 2 Surface roughness of the samples before and after AO irradiation

Specimen	R_a /nm	R_q /nm	$\Delta q/(^{\circ})$
Before AO irradiation	51.4	68.6	2.95
After AO irradiation	50.2	64.3	2.58

2.3 化学组成分析

图3所示为原子氧辐照前薄膜表面元素的XPS精细谱(采用高斯-洛伦兹函数进行分峰处理, 高斯占比不低于80%, 采谱时同时开电子中和和离子中和, 背景扣除采用Shirley方法, 采取了C1s和N1s的谱图, 并用C1s 284.8 eV进行峰位校准). 图3(a)是C1s的谱峰, 主要来自于表面的污染碳; 在图3(b)中, 400 eV左右是N1s的谱峰, 395 eV是Mo3p_{3/2}自旋分裂峰; 在图3(c)中, Mo的化学态是MoS₂、MoO₂和MoO₃的混合, 表明薄膜表面已经发生了局部氧化, 但其中MoS₂的占比明显偏多, 仍然可以起到良好的润滑作用(226.48 eV的矮峰属于S2s峰); 图3(d)是S2p的谱峰, 主要归属于MoS₂中的S, 另外在169 eV左右出现的矮峰来源于MoS₂与氧或H₂O分子反应生成的SO₄²⁻; 图3(e)是Ti2p的自

旋分裂双峰, 主要由少量的Ti₂O₃和大量的TiO₂组成, 表明掺杂的Ti可在表面形成致密的TiO₂, 提升薄膜的抗氧化性能; 图3(f)是O1s谱峰, 可分为两个组团, 分别是在531 eV左右归属于SO₄²⁻、Ti_xO_y (x=1~2, y=2~3)、Mo_xO_y (x=1, y=2~3)的组团和在532.5 eV左右归属于H₂O、碳氧基团的组团.

图4所示为原子氧辐照后薄膜表面元素的XPS精细谱, 图中采用C1s 284.8 eV进行峰位校准, 结果如图4(a)所示. 与图3中谱图不同, 原子氧造成表面的部分MoS₂被氧化成MoO₃, 如图4(c)所示, 全部的MoO₂和Ti₂O₃分别被氧化成了MoO₃和TiO₂, 分别如图4(c)和(e)所示. 相应地, 在原子氧的作用下薄膜表面MoS₂与O原子和H₂O分子发生了显著的化学反应, 而生成了大量的SO₄²⁻, 如图4(d)所示. 此外, 图4(b)中400 eV处和图4(f)中531 eV处的峰强和峰宽增大, 均归因于表面元素失电子被氧化而导致的结果.

表3所示为原子氧辐照前和辐照后不同化学态的原子占比, 表现出原子氧造成表面O含量和高价S含量的显著增高, 以及S元素总含量的降低(从11.81%到5.84%). 推测原因认为: 在原子氧辐照过程中, 高能原

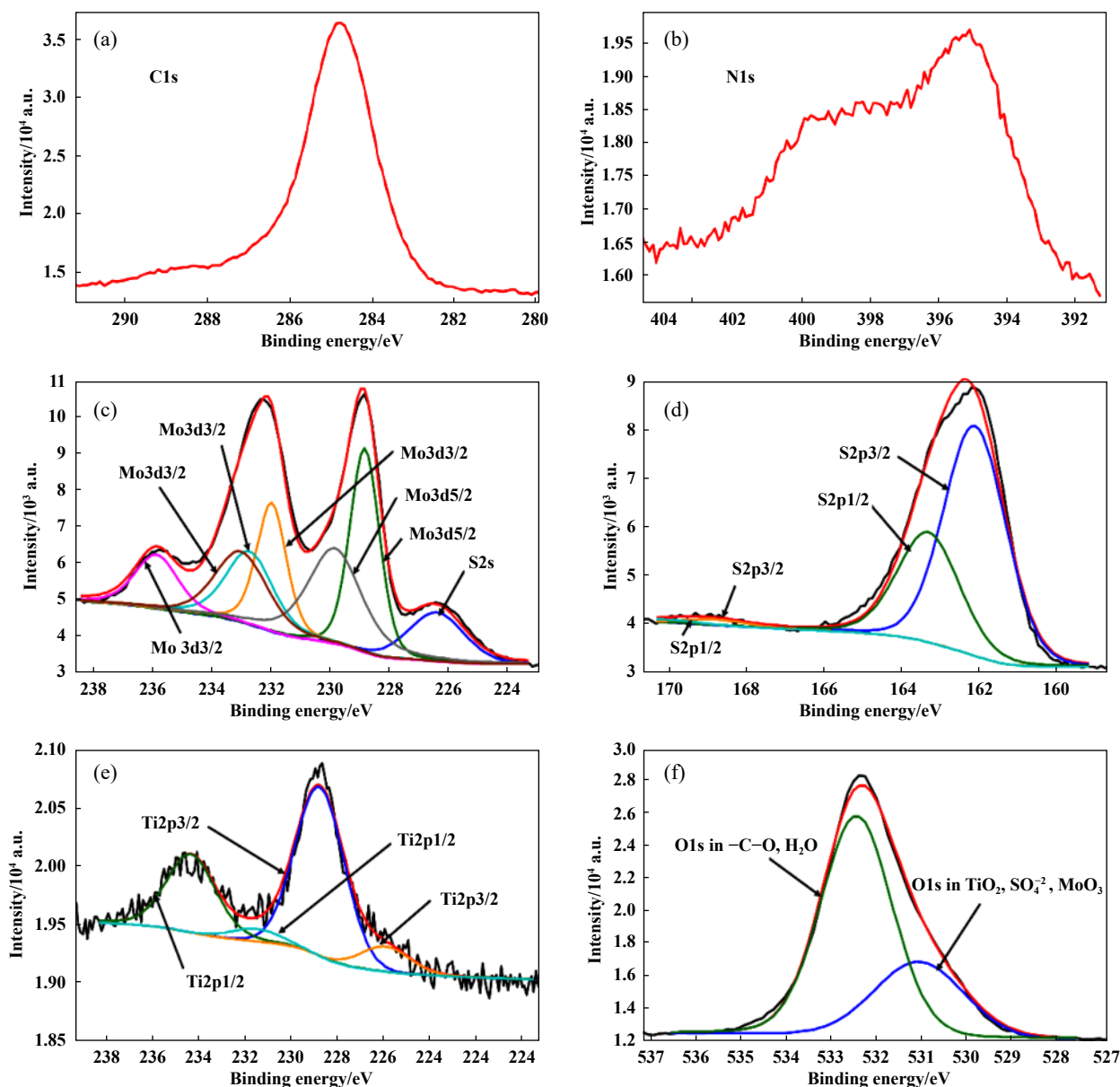


Fig. 3 Curve-fitting of (a) C1s, (b) N1s, (c) Ti2p, (d) Mo3d, (e) S2p and (f) O1s spectra of the surface before AO irradiation (without pre-etching by Ar^+ ion)

图3 原子氧辐照前表面(a)C1s, (b)N1s, (c)Ti2p, (d)Mo3d, (e)S2p和(f)O1s的精细谱分峰结果(无 Ar^+ 离子预溅射过程)

子氧与薄膜表面 MoS_2 分子发生碰撞和氧化反应而造成表面S原子的缺失,形成大量不稳定的 MoS_{2-x} ($0 < x < 2$).在暴露大气后, MoS_{2-x} 与 H_2O 发生反应而生成硫酸.由于薄膜在普通常温大气环境中形成的亚稳态 MoS_{2-x} 较少,因此造成了辐照前和辐照后元素化学态含量的差异.

为了进一步研究原子氧对薄膜内部元素化学态的影响,采用氩离子枪对薄膜进行了剖析(刻蚀参数2 keV, $2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$,等间隔10 min,采谱束斑 $200\text{ }\mu\text{m}$),获得了各元素在薄膜内部的含量分布,结果如图5所示.在原子氧辐照前,图5(a)表明在大约30 nm以下元素含量

进入稳定阶段,其中O原子分数在18%~20%之间.在原子氧辐照后,图5(b)表明薄膜内部O原子质量分数增加了约10%,既在整个薄膜的 MoS_2 组分和Ti组分共溅射范围内O原子质量分数达到了30%左右(根据9Cr18试片上薄膜总厚度约 $1\text{ }\mu\text{m}$,在刻蚀约350 min后出现大量的Fe,由此可计算出2 keV、 $2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 氩离子的刻蚀速率约是 3 nm/min).此外,图5(b)还表明在Ti和 MoS_2 -Ti的过渡界面,原子氧的作用明显减弱,表现为O含量的急剧降低,这可能是由于Ti层结构致密而阻止了O的进一步扩散.在图5(b)中,Ti原子分数变化曲线上的I至II阶段对应预溅射Ti层的区域,表

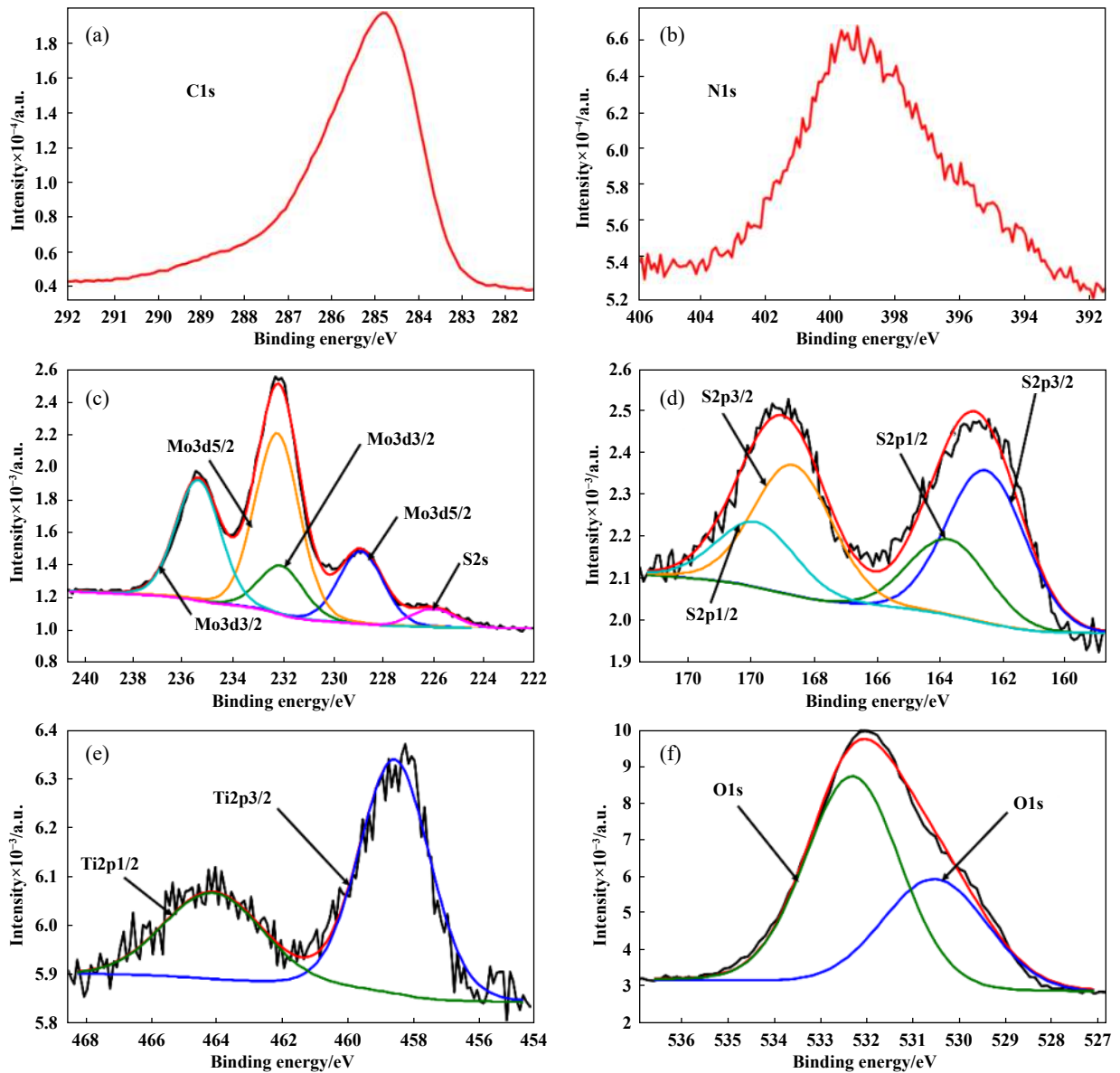


Fig. 4 Curve-fitting of (a) C1s , (b) N1s, (c) Ti2p, (d) Mo3d , (e) S2p and (f) O1s spectra of the surface after AO irradiation(without pre-etching by Ar⁺ ion)

图 4 原子氧辐照后表面(a)C1s , (b)N1s, (c)Ti2p, (d)Mo3d , (e)S2p和(f)O1s的精细谱分峰结果(无Ar⁺离子预溅射过程)

表 3 原子氧辐照前和辐照后表面的化学组成
Table 3 Chemical compositions on the surface before and after AO irradiation

Compositions	Atoms fraction/%	
	Before AO irradiation	After AO irradiation
Mo ⁴⁺ as in MoS ₂	5.33	1.32
Mo ⁶⁺ as in MoO ₃	2.66	2.85
Mo ⁴⁺ as in MoO ₂	3.14	0.00
S ²⁻ as in MoS ₂	11.38	2.61
S ⁶⁺ as in SO ₄ ²⁻	0.43	3.23
Ti ⁴⁺ as in TiO ₂	2.26	1.56
Ti ³⁺ as in Ti ₂ O ₃	0.33	0.00
O ²⁻ as in TiO ₂ , Ti ₂ O ₃ , SO ₄ ²⁻ , MoO ₃ , MoO ₂	22.14	28.16
O ²⁻ as in -C-O, H ₂ O	52.34	60.26

现出Ti的原子占比随离子枪剥蚀而基本不变的趋势；而在Ⅱ点之后，剥蚀深度已经进入Ti层与基底粗糙峰相互嵌合区域，表现出随着剥蚀的进行Ti含量降低和Fe含量升高的趋势。

图6和图7分别为原子氧辐照后Mo (Mo3d_{5/2}和3d_{3/2})和Ti (Ti2p_{3/2}和2p_{1/2})元素化学态的深度剖析谱图。图6表明在刻蚀10~360 min之间的所有周期内Mo3d峰形基本一致，3d_{5/2}和3d_{3/2}峰位分别在228.9和232.03 eV，峰面积比约在0.67，说明Mo仍然是以MoS₂的形式存在。如图7所示，在刻蚀10~280 min之间的所有周期内Ti2p峰形基本一致，2p_{3/2}峰位在458.8 eV，表明这一区间的Ti主要是以TiO₂的形式存在；在290 min之后Ti的

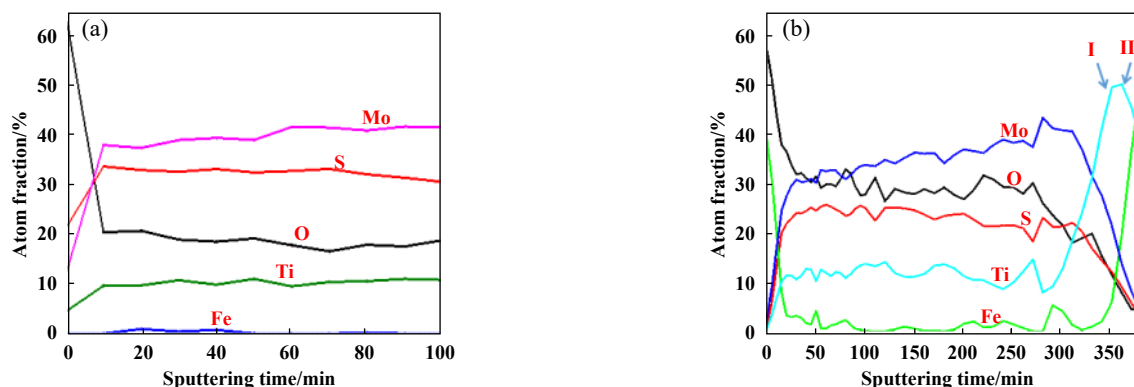


Fig. 5 Depth profile of the atomic concentrations of Mo, S, O, Ti and Fe: (a) before AO irradiation ; (b) after AO irradiation
图5 Mo, S, O, Ti 和 Fe元素的浓度随 Ar^+ 累计溅射时间的变化曲线:(a)原子氧辐照前;(b)原子氧辐照后

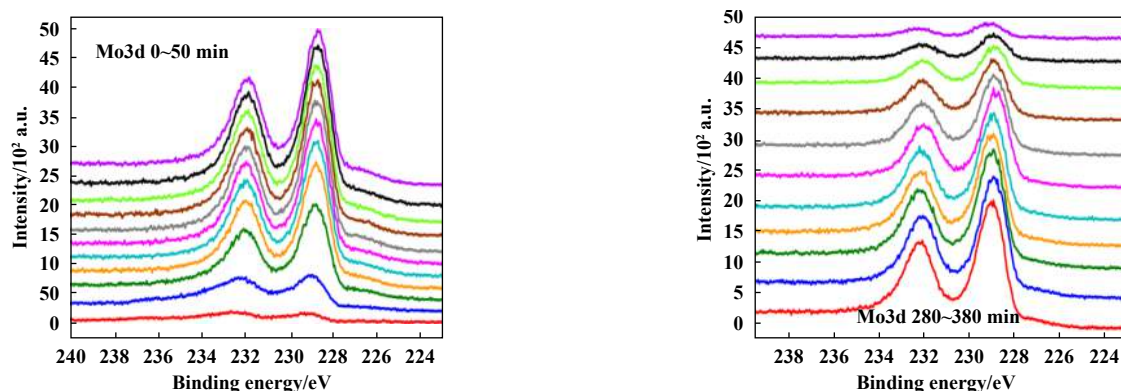


Fig. 6 Profile spectra of Mo3d after AO irradiation (equal time intervals of 5 min and 10 min for left and right spectrum, respectively)

图6 原子氧辐照后Mo (Mo3d_{5/2}和Mo 3d_{3/2})深度剖析曲线(左图和右图每次采谱等时间间隔分别是5和10 min)

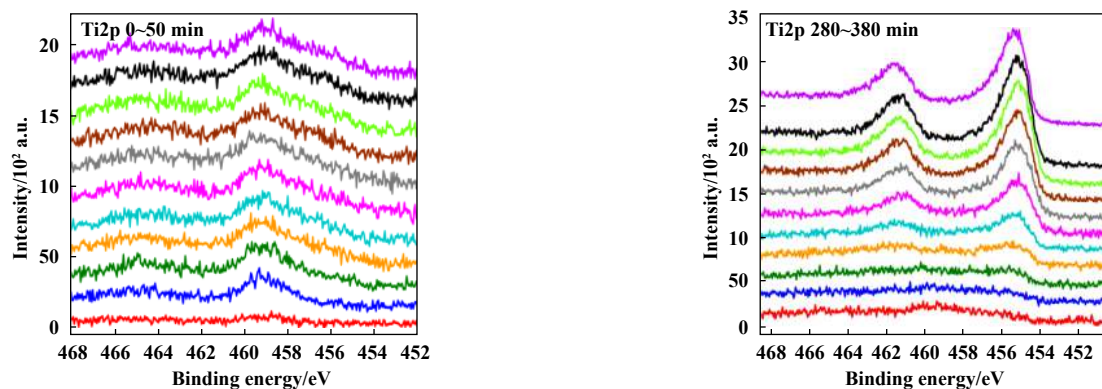


Fig. 7 Profile spectra of Ti2p after AO irradiation (equal time intervals of 5min and 10 min for left and right spectrum, respectively)

图7 原子氧辐照后Ti (Ti2p_{3/2}和Ti2p_{1/2})深度剖析曲线(左图和右图每次采谱等时间间隔分别是5和10 min)

2p峰开始向低结合能端扩展,说明了低价钛氧化物(如 Ti_2O_3 , TiO)的含量增加并接近AO辐照前的Ti2p峰形.按照溅射速率3 nm/min计算,原子氧的氧化作用深度约在850 nm.在长期的高能原子氧辐照过程中,原子氧不仅会与表面的物质发生氧化作用,还能通过扩散不断进入薄膜内部而与低价的不稳定钛氧化物发生氧化反应.在薄膜内部,原子氧与低价钛氧化物

发生氧化反应形成致密的 TiO_2 ,而没有对 MoS_2 造成影响.由此可以证明提升薄膜的致密度,减少薄膜的缺陷是提升 MoS_2 -Ti复合薄膜抗原子氧侵蚀性能的1个重要方向^[13].

2.4 摩擦学性能

图8所示为原子氧辐照前和辐照后 MoS_2 -Ti复合薄膜的真空摩擦系数曲线(测试真空度优于 5×10^{-3} Pa,

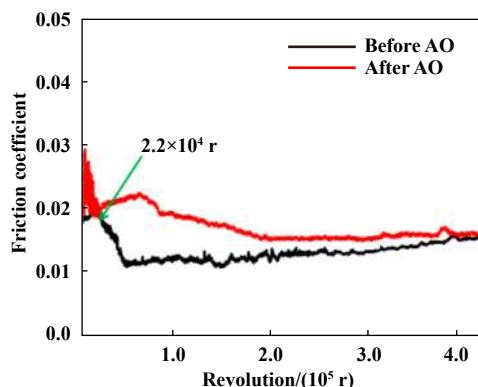


Fig. 8 Friction coefficient with revolution before and after AO irradiation

图8 原子氧辐照前后摩擦系数随转数的变化曲线

黑色曲线是辐照前, 红色曲线是辐照后). 原子氧辐照前复合薄膜的真空初始摩擦系数约在0.02, 在 2.2×10^4 r以后摩擦系数开始下降至0.01~0.015. 在原子氧辐照后, 复合薄膜的初始摩擦系数最大达到0.03, 稳定段摩擦系数在0.015以上, 表现出摩擦学性能变差的现象.

图9所示为辐照前(a~b)和辐照后(c~d)薄膜的磨痕显微形貌. 图9(a~b)具有平整的摩擦形貌, 表明摩擦机制是黏着磨损为主; 图9(c~d)表现出坑状的摩擦形貌, 磨损率由辐照前的 $4.49 \times 10^{-17} \text{ m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 增大到了 $5.5 \times 10^{-17} \text{ m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ (用激光轮廓仪提取磨痕区6个截面

的三维形貌, 并测量各位置的磨痕截面积. 根据截面积的平均值, 通过积分换算出磨损体积和获得磨损率).

图10所示为辐照前(a)和辐照后(b)对偶钢球的磨斑形貌. 图10(a)具有相对较小的磨斑直径, 磨斑形状接近圆形, 表明薄膜的磨损轻微, 在磨痕边缘无大量堆积磨屑; 在原子氧辐照后, 图10(b)所示的磨斑直径变大, 呈现不规则的椭圆状, 且具有“沟状”犁削形貌, 表明在磨痕边缘有大量堆积磨屑, 刚球与磨痕的接触区域由初始的顶点接触逐渐转变为两侧接触. 采用CSM纳米划痕仪测得辐照后薄膜纳米硬度增加了0.9 GPa (原子氧辐照前薄膜平均硬度4.2 GPa, 辐照后平均硬度5.1 GPa), 表明在原子氧试验后磨损机制转变成以磨粒磨损为主, 所以导致了“沟状”形貌的出现.

引起上述复合薄膜摩擦学性能变差的原因可能归因于原子氧辐照所导致的MoO₃和TiO₂硬质颗粒的大量出现. 摩擦初始阶段, 对于薄膜表层的XPS结果表明: 原子氧造成表面的所有Ti和大部分的Mo分别以TiO₂和MoO₃形式存在, 在摩擦过程中TiO₂和MoO₃会以磨粒的形式参与摩擦, 从而导致犁沟的出现. 此外, TiO₂的生成会提升薄膜的表面硬度和增加薄膜的脆性, 导致相同试验条件下更宽的磨痕和磨斑, 两者共同造成了初始阶段大的摩擦系数和磨损率. 随着表层的逐渐磨损, 内部的薄膜组分开始参与摩擦. 在薄膜

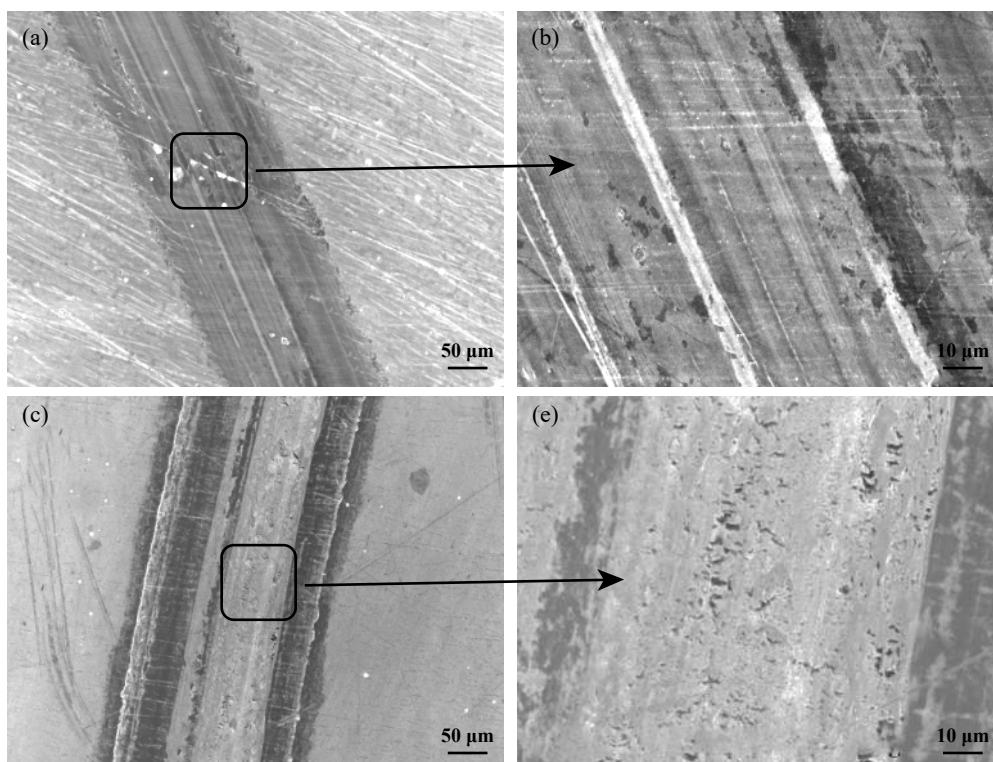


Fig. 9 Micro morphology of the wear track after sliding 4.2×10^5 r: (a, b) before AO irradiation; (c, d) after AO irradiation

图9 4.2×10^5 r后磨痕的显微形貌: (a, b)原子氧辐照前; (c, d)原子氧辐照后

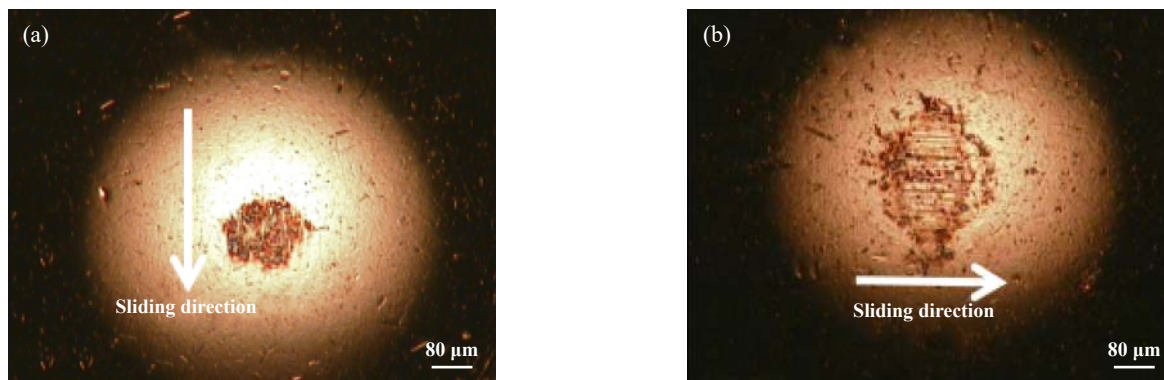


Fig. 10 Optical micrographs of the corresponding wear scar after sliding 4.2×10^5 r: (a) before AO irradiation; (b) after AO irradiation
图 10 4.2×10^5 r 后磨斑的光学显微形貌: (a) 原子氧辐照前; (b) 原子氧辐照后

内部Mo的化学态主要是以 MoS_2 的形式存在并参与摩擦,摩擦系数开始明显降低并逐渐达到稳定.然而,长期原子氧辐照导致了薄膜内部的低价钛被氧化成了 TiO_2 ,意味着在摩擦过程中会有更多的硬质 TiO_2 磨粒参与摩擦,从而加剧磨损,而且 TiO_2 也不利于对偶面连续转移膜的形成,最终造成薄膜具有相对较高的稳定段摩擦系数.得益于在长期原子氧辐照过程中低价Ti的优先氧化和致密 TiO_2 的生成,内部的 MoS_2 没有被氧化,所以复合薄膜的摩擦系数仍然远低于固体润滑材料在实际工程应用中能够接受的设计门限 $0.3^{[16]}$.

3 结论

a. 长期高能原子氧辐照造成 MoS_2 -Ti复合薄膜表面出现“绒毯”状形貌,薄膜表层的 MoS_2 和内部的低价钛氧化物分别被氧化成硬质的 MoO_3 和 TiO_2 并参与摩擦,而在距表面30 nm以下Mo的化学态没有受到影响.

b. 原子氧辐照造成了磨损机制由黏着磨损向磨粒磨损的转变,导致了真空摩擦系数和磨损率的上升.

c. 虽然薄膜内部的 MoS_2 并没有受到影响,但在摩擦和高能原子氧辐照同时进行的情况下,大量新鲜 MoS_2 分子会暴露在原子氧环境中而被氧化,造成摩擦学性能的严重下降,后期需要进一步深入开展空间辐照环境作用下的原位摩擦学与表征研究.

参考文献

- [1] Emyr. W. Roberts. Space Tribology Handbook[M]. ESR Technology Ltd Press, 2007.
- [2] E M Silverman. Materials Exposure and Degradation Experiment[R]. NASA Contractor Report 4661-Part 1, 1995.
- [3] Packirisamy S, Schwam D, Litt M H. Atomic oxygen resistant coatings for low earth orbit space structures[J]. Journal of Materials Science, 1995, 30(2): 308–320. doi: [10.1007/BF00354390](https://doi.org/10.1007/BF00354390).
- [4] Hilton M R, Fleischauer P D. Applications of solid lubricant films in spacecraft[J]. Surface and Coatings Technology, 1992, 54-55: 435–441. doi: [10.1016/S0257-8972\(07\)80062-4](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(07)80062-4).
- [5] Jiang Haifu, Zhang Hanyu, Jiang Lixiang, et al. Atomic oxygen erosion behavior and resistance characteristic of graphene film[J]. Equipment Environmental Engineering, 2020, 17(3): 39–44 (in Chinese) [姜海富, 张汉宇, 姜利祥, 等. 石墨烯薄膜原子氧剥蚀行为及电阻特性[J]. 装备环境工程, 2020, 17(3): 39–44].
- [6] Li Haogeng, Gu Hongyu, Zhang Yuzhi, et al. Surface protection of polymer materials from atomic oxygen: a review[J]. Journal of Inorganic Materials, 2019, 34(7): 685–693 (in Chinese) [李昊耕, 谷红宇, 章俞之, 等. 聚合物材料表面原子氧防护技术的研究进展[J]. 无机材料学报, 2019, 34(7): 685–693]. doi: [10.15541/jim20180515](https://doi.org/10.15541/jim20180515).
- [7] Wang Dan, Gao Zhimin, Li Zhonghua, et al. Analysis of erosion effect of environmental factors on polyimide films and coatings[J]. Surface Technology, 2018, 47(1): 123–128 (in Chinese) [王丹, 高志敏, 李中华, 等. 环境因素对聚酰亚胺薄膜及涂层侵蚀效应分析[J]. 表面技术, 2018, 47(1): 123–128]. doi: [10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.01.019](https://doi.org/10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.01.019).
- [8] Gao Xiaoming, Hu Ming, Fu Yanlong, et al. MoS_2 - Sb_2O_3 film exhibiting better oxidation-resistance in atomic oxygen environment[J]. Materials Letters, 2018, 219: 212–215. doi: [10.1016/j.matlet.2018.02.093](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.02.093).
- [9] Gao Xiaoming, Fu Yanlong, Jiang Dong, et al. Constructing WS_2/MoS_2 nano-scale multilayer film and understanding its positive response to space environment[J]. Surface and Coatings Technology, 2018, 353: 8–17. doi: [10.1016/j.surfcoat.2018.08.072](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.08.072).
- [10] Cross J B, Martin J A, Pope L E, et al. Atomic oxygen- MoS_2 chemical interactions[J]. Surface and Coatings Technology, 1990, 42(1): 41–48. doi: [10.1016/0257-8972\(90\)90113-Q](https://doi.org/10.1016/0257-8972(90)90113-Q).
- [11] Gao Xiaoming, Hu Ming, Sun Jiayi, et al. Changes in the composition, structure and friction property of sputtered MoS_2 films by LEO environment exposure[J]. Applied Surface Science, 2015,

- 330: 30–38. doi: [10.1016/j.apsusc.2014.12.175](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.12.175).
- [12] Xu Shusheng, Hu Ming, Sun Jiayi, et al. A simple strategy to tailor the microstructure and wear-resistance of sputtered WS₂ films[J]. Materials Letters, 2018, 216: 179–181. doi: [10.1016/j.matlet.2018.01.027](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.01.027).
- [13] Xu Shusheng, Sun Jiayi, Weng Lijun, et al. In-situ friction and wear responses of WS₂ films to space environment: Vacuum and atomic oxygen[J]. Applied Surface Science, 2018, 447: 368–373. doi: [10.1016/j.apsusc.2018.04.012](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.012).
- [14] Wang D Y, Chang C L, Chen Z Y, et al. Microstructural and tribological characterization of MoS₂-Ti composite solid lubricating films[J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 120-121: 629–635. doi: [10.1016/S0257-8972\(99\)00431-4](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00431-4).
- [15] Singh H, Mutyala K C, Mohseni H, et al. Tribological performance and coating characteristics of sputter-deposited Ti-doped MoS₂ in rolling and sliding contact[J]. Tribology Transactions, 2015, 58(5): 767–777. doi: [10.1080/10402004.2015.1015758](https://doi.org/10.1080/10402004.2015.1015758).
- [16] Ju Pengfei, Wang Haixin, Pu Jibin, et al. Impact of Ti-doping on tribological properties of MoS₂ coatings on spacecraft component[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2018, 38(10): 901–905 (in Chinese) [鞠鹏飞, 王海新, 蒲吉斌, 等. 空间部件表面 Ti/MoS₂ 润滑涂层性能研究[J]. 真空科学与技术学报, 2018, 38(10): 901–905]. doi: [10.13922/j.cnki.cjovst.2018.10.13](https://doi.org/10.13922/j.cnki.cjovst.2018.10.13).