

摩擦学学报

TRIBOLOGY



γ 辐照对a-C:H薄膜微观组织、力学性能及摩擦学性能的影响

柴利强, 宁可心, 乔丽, 王鹏, 翁立军

Influence of Gamma Irradiation on Microstructure, Mechanical Properties and Tribological Properties of a-C:H Films

CHAI Liqiang, NING Kexin, QIAL Li, WANG Peng, WENG Lijun

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16078/j.tribology.2020093>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

调制比对 $WS_x/a-C$ 多层膜微观组织及摩擦学性能的影响

Effects of Modulation Ratio on Microstructure and Tribological Properties of $WS_x/a-C$ Multilayer Films

摩擦学学报. 2017, 37(3): 387 <https://doi.org/10.16078/j.tribology.2017.03.015>

乳化液环境中WC/a-C:H薄膜摩擦行为的研究

Tribological Behavior of WC/a-C:H Films in Emulsion Environment

摩擦学学报. 2018, 38(5): 554 <https://doi.org/10.16078/j.tribology.2018.05.008>

溅射沉积 $WS_x/Ni/a-C/Ni$ 多层膜的微结构及大气环境摩擦学性能

Microstructure and Tribological Properties in Atmosphere of $WS_x/Ni/a-C/Ni$ Multilayer Films Deposited by Sputtering

摩擦学学报. 2019, 39(1): 82 <https://doi.org/10.16078/j.tribology.2018118>

γ 射线辐照对机械密封用烧结材料性能的影响

Effect of Gamma Irradiation on the Properties of Sintering Materials

摩擦学学报. 2019, 39(3): 381 <https://doi.org/10.16078/j.tribology.2018110>

热处理对Al-Si-Cu合金力学性能、显微组织与磨损性能的影响

Effect of Heat Treatment on Mechanical Properties, Microstructures and Wear Resistance of Al-Si-Cu Alloy

摩擦学学报. 2017, 37(5): 618 <https://doi.org/10.16078/j.tribology.2017.05.008>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

DOI: 10.16078/j.tribology.2020093

γ 辐照对a-C:H薄膜微观组织、力学性能及摩擦学性能的影响

柴利强^{1,2}, 宁可心¹, 乔丽¹, 王鹏^{1*}, 翁立军^{1*}

(1. 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;

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:近年来随着核能及其核装备的发展,辐照环境下高能粒子对润滑材料服役行为的影响受到越来越多的关注.本研究利用自行设计研制的磁控溅射系统制备a-C:H润滑薄膜,并对其进行了伽马(γ)辐照处理.考察 γ 辐照康普顿效应对a-C:H薄膜微观组织、力学性能和摩擦学性能的影响.结果表明:经 γ 辐照后a-C:H薄膜存在由 sp^2 杂化C原子结构向 sp^3 杂化C原子结构转变的趋势,且辐照使得C-H键发生断裂,薄膜内H原子的键合能降低.伽马辐照使得a-C:H薄膜的纳米机械性能显著提高,辐照样品的残余应力也随辐照剂量呈增加趋势.此外, γ 辐照也使得a-C:H薄膜的摩擦系数和磨损率轻微增加.综合分析可知, γ 辐照在测试剂量范围内对a-C:H薄膜的摩擦性能影响有限,但辐照诱发应力的增加是限制其在核环境中应用的主要因素.

关键词: γ 辐照; a-C:H 薄膜; 微观组织; 力学性能; 摩擦磨损

中图分类号: TH117.3

文献标志码: A

文章编号: 1004-0595(2021)02-0169-07

Influence of Gamma Irradiation on Microstructure, Mechanical Properties and Tribological Properties of a-C:H Films

CHAI Liqiang^{1,2}, NING Kexin¹, QIAL Li¹, WANG Peng^{1*}, WENG Lijun^{1*}

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

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: With the development of nuclear energy and nuclear equipment in recent years, more and more attention has been paid to the influence of high-energy particles on the service behavior of lubricating materials under the irradiation environment. In this paper, a-C:H films were deposited by a magnetron sputtering system designed by ourselves and then irradiated by gamma ray source. The influences of Compton effects induced by gamma irradiation on microstructure, mechanical and tribological properties of a-C:H films were investigated. The results showed that the structure of a-C:H films had a change from sp^2 hybrid C atomic to sp^3 hybrid C atomic after irradiation. The breakages of C-H bonds occurred due to the collision of gamma ray and the bonding energy of H atoms in the film reduced. Compared with the pristine samples, the nanometer mechanical properties as well as the internal stress of the irradiated a-C:H film increased significantly. The irradiated film at 13.5 MGy dose observed the local peeling due to the effect of internal stress. In addition, the friction coefficient and wear rate of the a-C:H films were slightly increased induced by irradiation. The comprehensive analysis showed that the effect of irradiation on the frictional properties of a-C:H films was limited, but the increase of internal stress was the key factor limiting their application in the nuclear environment.

Key words: gamma irradiation; a-C:H films; microstructure; mechanical properties; friction and wear

Received 25 May 2020, revised 28 June 2020, accepted 28 June 2020, available online 28 March 2021.

*Corresponding author. E-mail: pengwang@licp.cas.cn, Tel: +86-931-4968144; E-mail: wenglj@licp.cas.cn, Tel: +86-931-4968003.

The project was supported by CAS "Light of West China" Program and National key R&D project (2017YFE0302500).

西部之光交叉团队和国家重点研发计划项目(2017YFE0302500)资助.

非晶碳薄膜因其优异的抗磨减摩特性、良好的力学特性和化学稳定性,作为固体润滑材料被广泛应用于精密机械、医学、汽车及微/纳制造领域,并在空间、核反应堆等苛刻环境下展现出极大的应用潜力^[1-7].由于辐照环境下存在的高能粒子(例如:中子、重离子、 γ 光子)会造成服役材料的辐照损伤,导致其化学结构的改变和性能的退化.因此,辐照环境下非晶碳薄膜的辐照润滑稳定性及力学稳定性研究也受到越来越多的关注^[8-10].伽马(γ)射线是波长短于0.001 nm的高能电磁波,广泛存在于空间及裂核反应堆环境中. γ 射线依据其能量以及吸收材料原子序数的不同,分别通过光电效应、康普顿效应和电子对效应诱发物体的电离辐照,改变物体的结构,进而影响其物理化学性质^[11-12].石墨、PTFE和PEEK聚合物等润滑材料作为核反应堆的备选材料,对其组织性能受 γ 辐照的影响研究已开展多年^[13-15].然而, γ 辐照对非晶碳薄膜润滑材料服役行为的影响却缺乏充分的研究.鉴于此,为了揭示非晶碳薄膜在伽马辐照后结构、力学性能及其摩擦学性能的变化规律,同时为非晶碳薄膜在核环境下的应用提供数据支持,本文作者利用磁控溅射设备制备了含氢非晶碳薄膜(a-C:H),并对薄膜进行了最高剂量达13.5 MGy的伽马辐照,采用拉曼(Raman)、红外(FTIR)、热脱附(TDS)等手段研究辐照剂量对a-C:H薄膜微观组织的影响,并利用纳米压痕仪和球-盘往复摩擦试验机考察其机械性能和摩擦学性能随辐照剂量的演变.

1 试验部分

1.1 薄膜制备

本试验利用自行设计研制的多气路多靶磁控溅射设备制备a-C:H薄膜.两块矩形(300 mm×75 mm×5 mm)钛靶作为溅射源,分别安装在连接有中频电源两极的溅射靶头上.采用氩气(Ar, 99.99%)和甲烷(CH₄, 99.99%)分别作为溅射气体和反应气体.基底材料为厚度525±20 μ m的单晶硅片Si(100).具体沉积过程如下:试验前用分析纯石油醚和无水乙醇依次对基底样品进行超声清洗各20 min,待干燥后将样品固定在溅射腔室的样品夹具上;溅射开始前真空腔室压力抽至 1.0×10^{-3} Pa以下,温度保持在200±5 $^{\circ}$ C;薄膜沉积时通入氩气,流量为40 sccm,将真空腔气压稳定在5.0 Pa,先用-550±10 V的偏压对沉积薄膜样品进行等离子体清洗,时长约20 min;然后通过插板阀调节降低真空腔室内气压至0.75 Pa,再在基底表面沉积1层厚度约

200±20 nm的Ti过渡层,所用电流为4.0 A;Ti过渡层沉积完成后,通入CH₄气体,气压、电流保持不变,偏压调整为-150 V.为了提高薄膜与基体的结合力,CH₄气体通入时采用逐步升高流量法,已保证在Ti过渡层后沉积1个混合有Ti、TiC和非晶碳结构的梯度层.直到CH₄气体流量达到40 sccm,在此溅射条件下稳定沉积60 min,最终所制备的薄膜整体厚度为1.3±0.1 μ m,其中梯度层厚度约500 nm,最上面的a-C:H层厚度约为600 nm.

1.2 辐照试验

采用⁶⁰Co伽马射线放射源为辐照源,将制备的a-C:H薄膜固定于辐照样品台上,置于密闭辐照室内进行剂量率为4.91 kGy/h,总剂量达13.5 MGy,的 γ 辐照处理.所有试验在室温下进行,相对湿度(RH)保持在40%~65%.当辐照剂量分别达1、5、10和13.5 MGy时,取出部分a-C:H薄膜样品用于后续表征.钴源辐照能量为1.17和1.33 MeV,根据 γ 射线与物质的作用关系,该能量范围内 γ 射线主要在a-C:H薄膜内发生康普顿效应.即入射的 γ 光子与物体原子相互作用产生反冲电子和散射光子,随后反冲电子与物体中的晶格缺陷、化学键等发生相互作用,进而影响其化学结构^[11].

1.3 微观结构及力学、摩擦学表征

辐照前后a-C:H薄膜样品的元素组成和化学状态变化采用X射线光电子能谱仪(XPS)和HR800型拉曼光谱仪(HORIBA Jobin-Yvon)进行检测.另外,在室温下用Nexus870红外测试仪对辐照前后的薄膜进行傅里叶变换红外光谱记录(FT-IR),并通过衰减全反射(ATR)模式对薄膜进行扫描,每个样品扫描32次,重复3次.利用热脱附谱技术(TDS)对辐照前后薄膜内H₂的加热释放行为进行了表征:加热温度680 $^{\circ}$ C,加热速率为10 K/min.利用高分辨透射电子显微镜(HRTEM)观察辐照前后薄膜的断面形貌.

薄膜的纳米机械硬度和弹性模量利用纳米压痕仪进行表征,施加载荷为5 mN.在每个被测薄膜上随机选择不少于5个测试点,并对其有效值取平均值.利用基片沉积前后曲率的变化,运用Stoney公式即 $\sigma = 1/6[E_s/(1-\nu_s)](t_s^2/t_f)[(1/R_2)-(1/R_1)]$ 计算辐照薄膜的残余应力^[16].其中: ν_s 、 t_s 、 E_s 分别代表基底泊松比、厚度和弹性模量, t_f 代表薄膜厚度, R_1 、 R_2 分别为沉积前后基体曲率半径.对于单晶硅,其弹性模量为130 GPa,泊松比为0.28.利用往复球-盘摩擦试验机(TRB 600, Anton Paar, Austria)测试了样品在室温大气环境下(相对湿度约20%±5%)的摩擦学性能,摩擦对偶选择 ϕ 6 mm

的 Si_3N_4 陶瓷球. 摩擦试验条件如下: 法向载荷8 N, 振幅5 mm, 频率6 Hz. 摩擦试验后利用光学显微镜观察薄膜的磨痕形貌, 并根据Micro-MAX型非接触三维轮廓仪测量到的样品磨痕, 利用公式 $\omega=V/(N \cdot L)$ 计算其体积磨损率, 其中 V 代表样品的磨损体积(mm^3), N 是法向载荷(N), L 是滑动距离(m).

2 结果与讨论

2.1 辐照剂量对a-C:H薄膜微观结构的影响

a-C:H薄膜是掺杂有一定含量H元素的非晶态无序碳链结构, 因此对辐照前后薄膜内C、H原子含量及其化学状态的变化表征是十分有必要的. 图1(a)所示

为不同剂量辐照薄膜样品的Raman测试结果. 由图1(a)可知, 所有薄膜在 $1\ 000\sim 2\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 的波数范围内出现典型的DLC拉曼光谱特征峰型. 其中, 位于 $1\ 560\ \text{cm}^{-1}$ 左右的峰(G峰)和位于 $1\ 380\ \text{cm}^{-1}$ 左右的峰(D峰)分别是由芳环或碳链结构中的 sp^2 杂化碳-碳键的伸缩振动和存在缺陷或取代基的 sp^2 杂化位点的呼吸振动引起. 由于a-C:H薄膜中同时存在 sp^2 杂化和 sp^3 杂化的碳原子, 通常情况下, D峰和G峰的相对强度比值(I_D/I_G)以及G峰的位置还可以间接表征DLC薄膜中 sp^2 杂化原子和 sp^3 杂化原子之间的相对比例^[17]. 因此, 对所有被测薄膜样品的Raman峰进行高斯-洛伦兹分峰处理, 所得结果如图1(b)所示.

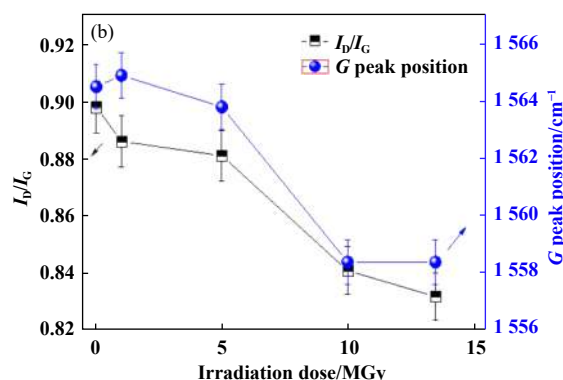
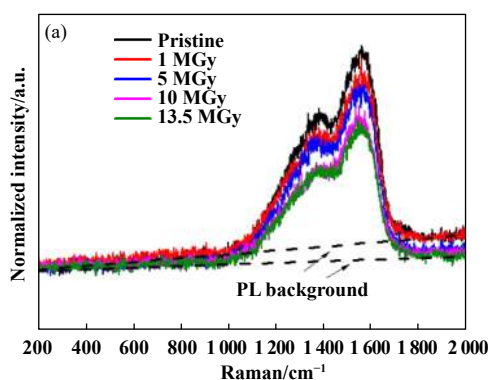


Fig. 1 Raman spectra of a-C:H films with respect to irradiation dose

图1 a-C:H薄膜随辐照剂量变化的拉曼图谱及 I_D/I_G 和G峰位置变化

未辐照薄膜的 I_D/I_G 值和G峰位置分别为0.898和 $1\ 564\ \text{cm}^{-1}$, 随 γ 辐照剂量的增加薄膜 I_D/I_G 值和G峰位置均逐渐下降. 经13.5 MGy辐照后, 薄膜的 I_D/I_G 值和G峰位置分别降低为0.873和 $1\ 559\ \text{cm}^{-1}$. 在DLC薄膜中 I_D/I_G 值的减小且G峰位置向低波数漂移的现象对应于薄膜内 sp^3 杂化键相对含量的增加^[18]. 这表明经伽马辐照, a-C:H薄膜吸收一定剂量的 γ 光子后, 薄膜内的C原子结构 sp^2 杂化原子相对含量下降而 sp^3 杂化原子相对含量增加.

为了进一步确定a-C:H薄膜中C原子辐照前后的化学状态, 对辐照样品进行XPS检测. 图2所示为未辐照a-C:H薄膜中C 1s的测试结果. 以C峰(284.8 eV)为标准对XPS峰进行校准后, 将C1s进行分峰拟合. 可将其分为 sp^2 (284.8eV), sp^3 (285.6eV)和C-O(287.1eV)峰. 图2内插图所示为所有薄膜样品的 sp^2/sp^3 比值随 γ 辐照剂量增加的曲线变化. 由图2可知, 随辐照剂量增加, sp^2/sp^3 比值呈下降趋势, 这也说明经伽马辐照以后, 薄膜内 sp^2 杂化原子向 sp^3 杂化原子转变. a-C:H薄膜

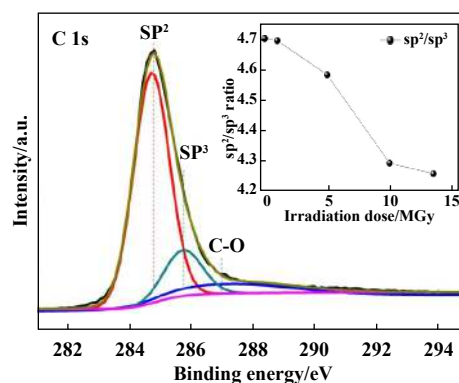


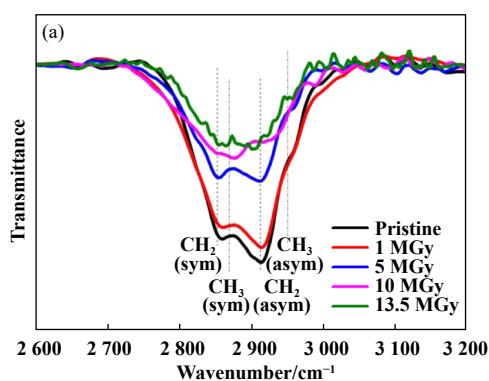
Fig. 2 C1s XPS spectrum and sp^2/sp^3 ratio of a-C:H films with respect to irradiation dose

图2 a-C:H薄膜内的C1s的XPS精细谱及其 sp^2/sp^3 比随辐照剂量的变化值

sp^2/sp^3 比呈降低趋势, 辐照a-C:H薄膜更加无序化. 该结果与Raman测试结果一致.

对图1(a)所示的a-C:H薄膜Raman图谱进一步观察发现, 当辐照剂量小于5 MGy时, 薄膜样品的荧光

背底斜率明显高于辐照剂量大于5 MGy样品的荧光背底斜率. 在含H碳膜内Raman光谱的荧光背底斜率与薄膜内的H含量呈现出一定的对应关系^[19]. 这就说明辐照处理会引起薄膜内H含量的改变. Houska等^[20]的研究证明, a-C:H薄膜内的氢除了大部分和C原子键合外, 还有一部分以游离态形式, 物理吸附于薄膜空位、裂纹等缺陷位置. 为了确定a-C:H薄膜中H原子辐照前后的化学状态, 对辐照前后样品进行傅里叶红外光谱分析. 图3(a)所示为所测a-C:H薄膜的红外光谱在2 600~3 200 cm^{-1} 范围内的透射谱. 由图可知, 所有样品在2 900 cm^{-1} 附近存在一个明显的吸收峰. 这是 CH_2 官能团对称(2 853 cm^{-1})和不对称(2 921 cm^{-1})吸收峰以及 CH_3 对称(2 876 cm^{-1})和不对称(2 955 cm^{-1})吸收峰的叠加峰^[21-22]. 随辐照剂量的增加, 该叠加峰逐渐减弱, 表明经伽马辐照后, a-C:H薄膜内的 CH_x 基团含量降低.



这意味着伽马辐照致使C-H键发生断裂, 薄膜内氢除了以 H_2 分子形式从表面逃逸外, 更多的可能以游离态的形式存在于薄膜缺陷位置. 图3(b)所示为原始a-C:H薄膜样品和经13.5 MGy剂量辐照薄膜样品中 H_2 的TDS测试结果. 由图可知, 随加热温度的升高, 原始薄膜和辐照薄膜内的 H_2 均逐渐释放. 但辐照样品的 H_2 初始释放温度为 203 ± 0.5 $^\circ\text{C}$, 而原始样品内 H_2 的初始释放温度为 259 ± 0.5 $^\circ\text{C}$. 辐照后a-C:H薄膜样品内的 H_2 释放温度低于未辐照样品, 辐照薄膜内的H脱附所需的能量更低. 这也间接说明薄膜内一部分H以原子形式单独存在, 加热后经热振动结合为 H_2 而优先脱附出来. 需要说明的是图3(b)中辐照薄膜所对应的离子电流积分面积高于辐照前的面积, 对应于辐照后脱附出来的 H_2 多于辐照前薄膜的. 这可能是由于基底样品裁制过程中的精度误差和薄膜制备过程中的厚度误差造成.

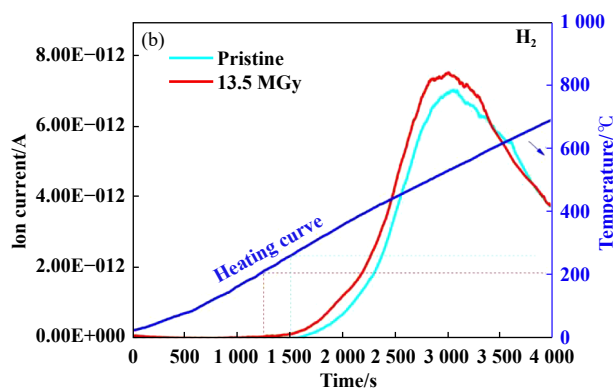


Fig. 3 FTIR-ATR spectra of a-C:H films with respect to irradiation dose(a), and TDS curves of the pristine and irradiated a-C:H films at 13.5 MGy dose

图3 a-C:H薄膜随辐照剂量变化的红外谱图(a)以及原始薄膜和13.5 MGy剂量辐照薄膜的TDS曲线(b)

图4所示为未辐照a-C:H薄膜样品和经13.5 MGy剂量辐照薄膜样品在距离表面约100 nm位置的TEM断面图谱. 图4(a)为原始样品的透射形貌, 由图可知, 原始a-C:H薄膜明显是混乱的三维无序结构和部分局部有序的二维结构[见图4(a)中红线圈出部位]的混合组成, 而经辐照后, a-C:H薄膜内局部有序结构显著减少, 薄膜趋于更加无序化, 如图4(b)所示. 这表明由于辐照的影响, a-C:H薄膜内局部有序化组织形貌逐渐消失. 伽马辐照使得原始a-C:H薄膜内的 sp^2 二维结构被 sp^3 三维空间网络结构所代替.

综上所述, 由Raman和XPS结果可知, 原始a-C:H薄膜经 γ 辐照后薄膜内的 sp^2 杂化原子向 sp^3 杂化原子转移, 使得薄膜 sp^3 相对含量增加. 而红外结果表明, 辐照使得薄膜内C-H键发生断裂, CH_x 基团含量降低, 薄膜

内C-H sp^3 键含量降低. 这就说明薄膜内 sp^3 相对含量的增加主要是C-C sp^3 杂化原子的贡献. 而后续的TEM结果也直接观察到了辐照样品结构相对于原始a-C:H薄膜的更加无序化现象. 辐照诱发的这种a-C:H薄膜结构的变化必然会引起力学性能和摩擦学性能的改变.

2.2 辐照剂量对a-C:H薄膜力学性能和摩擦学性能的影响

纳米压入测得辐照前后a-C:H薄膜的力学性能如图5所示. 未辐照a-C:H薄膜的纳米硬度和弹性模量分别为9.0和83.2 GPa. 随 γ 辐照剂量的增加, a-C:H薄膜的纳米硬度和弹性模量呈现逐渐增加的趋势. 当辐照剂量达13.5 MGy时, 薄膜的纳米硬度和弹性模量分别达14.5和103.2 GPa. 图5内的插图为原始薄膜样品和经13.5 MGy辐照样品的位移-载荷曲线. 由图5可知,

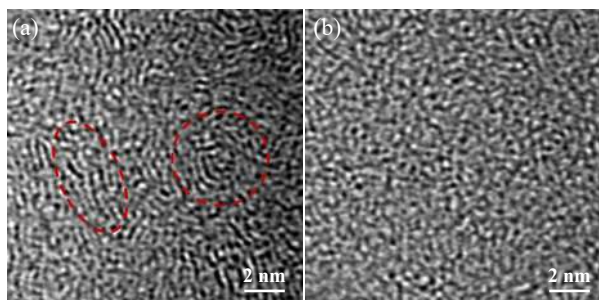


Fig. 4 TEM micrographs of the pristine (a) and irradiated a-C:H films at 13.5 MGy dose (b)

图4 原始a-C:H薄膜(a)和13.5 MGy剂量辐照的a-C:H薄膜(b)的TEM形貌

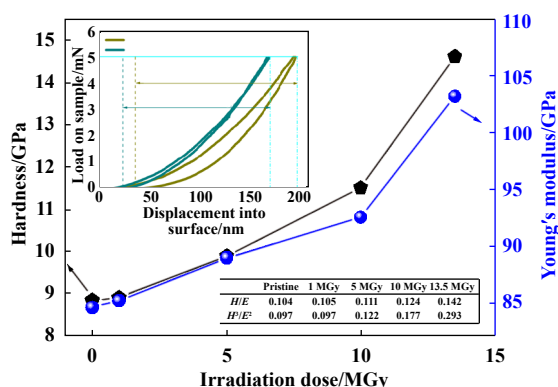


Fig. 5 Mechanical properties and displacement-load curves of a-C:H films

图5 a-C:H薄膜随辐照剂量变化的硬度、弹性模量及位移-载荷曲线

原始样品经压入卸载后的恢复量为81.17%，而辐照样品的压入卸载恢复量为85.61%。辐照薄膜样品展现出更高的弹性恢复能力。此外，辐照前后a-C:H薄膜的 H/E 和 H^3/E^2 比值也在图5中列出。随辐照剂量的增加， H/E 和 H^3/E^2 比值整体显示出递增的变化趋势。一定程度上，薄膜的 H/E 和 H^3/E^2 比值和薄膜的刚度和韧性相对应，可分别用于评价薄膜的韧性和刚度^[23]。这意味着 γ 辐照也使得a-C:H薄膜的刚度和韧性增加。上述结果表明在辐照剂量范围内， γ 射线使得a-C:H薄膜的力学性能均增加。这一现象与 γ 辐照使得薄膜内 sp^2 原子结构向 sp^3 原子结构转变有直接关系。非晶碳基薄膜的 sp^2 杂化键结构中由于存在键强较弱的 π 键，对薄膜的机械性能有较低的贡献，而薄膜内的 sp^3 杂化键结构之间以强共价键三维交联存在，且高度扭曲，对薄膜的机械性能有决定性作用。薄膜内 sp^3 增加，薄膜的硬度和弹性模量均升高^[24-25]。

图6所示为非晶碳薄膜样品随 γ 辐照剂量增加的应力变化曲线。原始a-C:H薄膜的压应力为0.86 GPa。

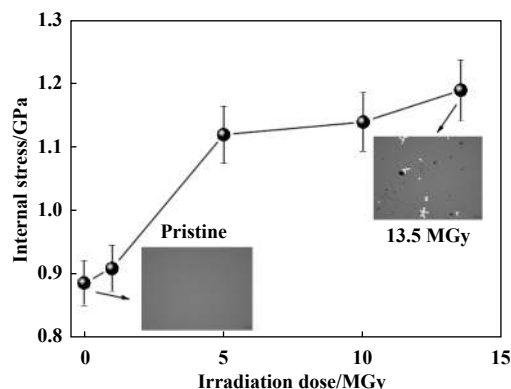


Fig. 6 Internal stress of the a-C:H films with respect to irradiation dose

图6 a-C:H薄膜随辐照剂量增加的应力变化图示

随辐照剂量的增加，薄膜应力呈现逐渐增加的趋势。当辐照剂量大于5 MGy时，薄膜的残余应力达1.1 GPa。而当辐照剂量进一步增加，薄膜残余应力逐渐趋于稳定。该结果说明 γ 辐照处理使得的a-C:H薄膜的残余应力增大。这也与辐照改变薄膜内C原子的化学状态有直接关系。碳基薄膜内 sp^3 含量越多，薄膜的残余应力越大^[26]。此外，由图6内的插图可知，当辐照剂量达13.5 MGy剂量时，由于应力的释放，薄膜内部出现局部剥落现象。这意味着辐照后的薄膜具有比测试获得的应力值更大的应力，由于残余应力大于薄膜与基体间结合力，辐照薄膜通过局部脱落的方式释放了部分应力。这也说明薄膜在高剂量下辐照时，应力达到稳定的现象是一种假象。过多的应力已经通过薄膜局部剥落而释放。

为了揭示a-C:H薄膜的摩擦学特性与 γ 辐照剂量的关系，对不同剂量下辐照的样品进行球-盘模式的摩擦学试验。试验选用 $\phi 6$ mm的 Si_3Ni_4 陶瓷球做为摩擦对偶材料，采用往复运动摩擦方式，载荷为8 N，频率6 Hz。图7(a)所示为辐照样品随辐照剂量变化的摩擦系数曲线。原始样品的稳定阶段摩擦系数为0.02，随辐照剂量的增加，摩擦系数呈增加趋势。当辐照剂量达13.5 MGy时，薄膜稳定阶段的摩擦系数为0.05。这表明在辐照剂量范围内，a-C:H薄膜的摩擦性能高度依赖于辐照剂量变化，随辐照剂量增大，薄膜的摩擦系数呈增加趋势。图7(b)所示为辐照样品随辐照剂量变化的体积磨损率(ω)。随辐照剂量的增加， ω 从原始样品的 $2.43 \times 10^{-8} \text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$ 增加为经13.5 MGy剂量辐照后的 $5.95 \times 10^{-8} \text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$ ，这表明a-C:H薄膜的磨损率变化规律和摩擦系数一致，随辐照剂量的增加同样呈上升趋势。干燥大气环境下，a-C:H薄膜内 sp^3 的增加

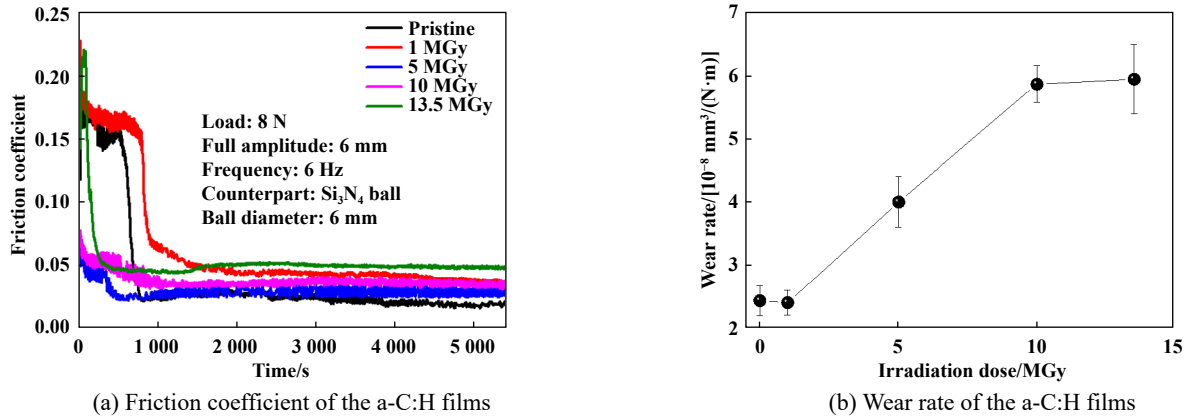


Fig. 7 Friction coefficient and wear rate of the a-C:H films with respect to the irradiation dose

图7 a-C:H薄膜的摩擦系数和磨损率随辐照剂量的变化曲线

和CH结构的改变是摩擦系数和磨损率上升的主要原因。一方面,薄膜内类石墨的sp²结构下降而类金刚石的sp³含量上升,在摩擦过程中滑行界面的石墨化程度降低,摩擦系数上升,磨损率增加;另一方面,γ辐照使得薄膜内C-H键断裂,薄膜内的悬键数量增多,薄膜的表面活性增加,摩擦时阻力增大。

3 结论

a. 微观组织分析表明,经γ辐照后a-C:H薄膜内sp²/sp³杂化碳原子含量比下降,且在13.5 MGy剂量辐照样品的TEM形貌中观察到辐照使得结构更加无序化。薄膜存在由sp²杂化C原子结构向sp³杂化C原子结构转变的趋势。同时经FIR和TDS结果可知,辐照使得薄膜内C-H键发生断裂,加热时辐照a-C:H薄膜内的氢原子以H₂的方式优先脱附出来。

b. 力学性能测试表明,经γ辐照后a-C:H薄膜的硬度和弹性模量逐渐增加,当辐照剂量达13.5 MGy时,薄膜的硬度和弹性模量分别达14.5和103.2 GPa。同时高剂量下γ辐照诱发的应力增加引起a-C:H薄膜的局部脱落。

c. 摩擦试验表明,经伽马辐照后, a-C:H薄膜的摩擦系数由原始的0.02增加到13.5 MGy剂量样品的0.05,磨损率也由原始样品的 $2.43 \times 10^{-8} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 增加为经13.5 MGy剂量辐照后的 $5.95 \times 10^{-8} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。

综上所述,辐照引起a-C:H薄膜硬度和弹性模量的上升,同时诱发薄膜应力的增加,甚至使得薄膜发生局部脱落。而辐照引起的薄膜的摩擦系数和磨损率轻微增加。该结果说明对于a-C:H薄膜在γ辐照环境下的服役行为,其应力的增加是制约其应用的更为关键的因素。

参考文献

- [1] Xue Qunji, Wang Liping. Diamond-like carbon based film material[M]. Beijing: Science Press, 2012(in Chinese) [薛群基, 王立平. 类金刚石碳基薄膜材料[M]. 北京: 科学出版社, 2012].
- [2] Liu Weimin, Weng Lijun, Sun Jiayi. Handbook of space lubrication materials and technology[M]. Beijing: Science Press, 2009(in Chinese) [刘维民, 翁立军, 孙嘉奕. 空间润滑材料与技术手册[M]. 北京: 科学出版社, 2009].
- [3] Ivkova T M, Liechtenstein V K, Olshanski E D. Preparation and application of ultra-thin superstrong diamond-like carbon targets for laboratory and space experiments[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 1995, 362(1): 77-80.
- [4] Huang Zhihong, Yang Dou, Fu Dejun, et al. Effect of carbon content of CrC interlayer on the adhesion of CrC/a-C:H coatings[J]. Surface Technology, 2019, 48(4): 168-174 (in Chinese) [黄志宏, 杨豆, 付德君, 等. CrC中间层碳含量对CrC/a-C:H涂层附着力的影响[J]. 表面技术, 2019, 48(4): 168-174].
- [5] Levin J, Knoll L, Scheffel M, et al. Application of ultrathin diamond-like-carbon targets to Coulomb explosion imaging[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2000, 168(2): 268-275. doi: 10.1016/S0168-583X(99)00908-8.
- [6] Wang Xiongwei, Chai Liqiang, Pang Xianjuan, et al. Influence of salt spray test to DLC film on tribological properties[J]. Tribology, 2018, 38(4): 453-461 (in Chinese) [王雄伟, 柴利强, 逢显娟, 等. 盐雾腐蚀对DLC薄膜摩擦学性能的影响[J]. 摩擦学学报, 2018, 38(4): 453-461].
- [7] Guan Xiaoyan, Wang Yongxin, Wang Liping, et al. Progress in tribological performances of carbon-based films in liquid lubrication environments[J]. Tribology, 2017, 37(2): 270-282 (in Chinese) [关晓艳, 王永欣, 王立平, 等. 非晶碳基薄膜材料水环境摩擦学研究进展[J]. 摩擦学学报, 2017, 37(2): 270-282].

- [8] Liechtenstein V K, Ivkova T M, Olshanski E D, et al. Recent investigations and applications of thin diamond-like carbon (DLC) foils[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2004, 521(1): 197–202.
- [9] Xu J, Duan Z, Qiao L, et al. Nonuniform transitions of heavy-ion irradiated a-C:H films in depth direction-Structure and antiwear property degradation analysis[J]. *Carbon*, 2019, 146: 200–209. doi: [10.1016/j.carbon.2019.02.009](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.02.009).
- [10] Reinke, Franz, Oelhafen, et al. Structural changes in diamond and amorphous carbon induced by low-energy ion irradiation[J]. *Physical Review B, Condensed Matter*, 1996, 54(10): 7067–7073. doi: [10.1103/physrevb.54.7067](https://doi.org/10.1103/physrevb.54.7067).
- [11] Ding Furong, Ban Yong, Xia Zonghuang. *Radiation physics*[M]. Beijing: Peking University Press, 2004(in Chinese) [丁富荣, 班勇, 夏宗璜. *辐射物理*[M]. 北京: 北京大学出版社, 2004].
- [12] Zhao Chunqing, Liu Yuming, Nie Xiangyu, et al. ^{60}Co radiation effects on the mechanical properties of heat-shrinkable sleeves for satellites[J]. *Equipment Environmental Engineering*, 2016, 13(4): 180–184 (in Chinese) [赵春晴, 刘宇明, 聂翔宇, 等. 星用热缩套管力学性能钴源辐照效应研究[J]. *装备环境工程*, 2016, 13(4): 180–184].
- [13] Chai L, Jiang H, Zhang B, et al. Influence of the gamma irradiation dose on tribological property of polytetrafluoroethylene[J]. *Tribology International*, 2020, 144: 106094. doi: [10.1016/j.triboint.2019.106094](https://doi.org/10.1016/j.triboint.2019.106094).
- [14] Yang Jianqun, Liu Yong, Ye Zhuyu, et al. Effect of gamma irradiation on friction and wear behavior of MoS_2 /graphite coatings in vacuum[C]//*Advanced Tribology*, 2010: 630–632. doi: [10.1007/978-3-642-03653-8_205](https://doi.org/10.1007/978-3-642-03653-8_205).
- [15] Xiong D, Ma R, Lin J, et al. Tribological properties and structure of ultra-high molecular weight polyethylene after gamma irradiation[J]. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology*, 2007, 221(3): 315–320. doi: [10.1243/13506501JET227](https://doi.org/10.1243/13506501JET227).
- [16] Wei Q, Narayan R J, Sharma A K, et al. Preparation and mechanical properties of composite diamond-like carbon thin films[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A Vacuum Surfaces & Films*, 1999, 17(6): 3406–3414.
- [17] Ferrari A C, Robertson J. Interpretation of raman spectra of disordered and amorphous carbon[J]. *Physical Review B*, 2000, 61(20): 14095–14107. doi: [10.1103/PhysRevB.61.14095](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14095).
- [18] Zhang S, Zeng X T, Xie H, et al. A phenomenological approach for the I_D/I_G ratio and sp^3 fraction of magnetron sputtered a-C films[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2000, 123(2-3): 256–260. doi: [10.1016/S0257-8972\(99\)00523-X](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00523-X).
- [19] Casiraghi C, Ferrari A C, Robertson J. Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons[J]. *Physical Review B*, 2005, 72(8): 085401. doi: [10.1103/PhysRevB.72.085401](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.085401).
- [20] Houska J, Klemberg-Sapieha J E, Martinu L. Formation and behavior of unbonded hydrogen in a-C:H of various compositions and densities[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2009, 203: 3770.
- [21] B Dischler, A Bubenzer, P Koidl. Hard carbon coatings with low optical absorption[J]. *Applied Physics Letters*, 1983, 42: 636. doi: [10.1063/1.94056](https://doi.org/10.1063/1.94056).
- [22] Chu P K, Li M. Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2006, 96(2-3): 253–277. doi: [10.1016/j.matchemphys.2005.07.048](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.07.048).
- [23] Charitidis C A. Nanomechanical and nanotribological properties of carbon-based thin films: A review[J]. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2010, 28(1): 51–70.
- [24] Wang C, Ho K. Structural trends in amorphous carbon[J]. *Physical Review B*, 1994, 50: 12429. doi: [10.1103/PhysRevB.50.12429](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.12429).
- [25] Donnet C, Erdemir A. *Tribology of diamond-like carbon films: Fundamentals and applications*[M]. New York: Springer Verlag, 2008.
- [26] Schwan J, Ulrich S, Theel T, et al. Stress-induced formation of high-density amorphous carbon thin films[J]. *Journal of Applied Physics*, 1997, 82: 6024–6030. doi: [10.1063/1.366469](https://doi.org/10.1063/1.366469).