

离子注入对超高分子聚乙烯磨损性能的影响*

朱福英 · 陈景升 · 潘浩昌 · 曹建清 · 朱德彰 · 徐洪杰

蔡 · 青 · 沈金根 · 陈黎华 · 何正瑞

摘要 · 用80keV不同剂量的 $C_3H_8^+$ 、 N_2^+ 对超高分子聚乙烯样品进行离子注入,通过弹性反冲探测分析表面注入层H含量的变化,对样品表面在离子注入前后的磨损性能进行了测试。实验结果显示,离子注入以后样品表面氢含量减少,磨损性能增强。

关键词 · 离子注入,聚乙烯,弹性反冲探测,磨损

Effect of ion implantation on the wear-resistance of ultra high · molecular weight polyethylene

ZHU Fuying · CHEN Jingsheng · PAN Haochang · CAO Jianqing · ZHU Dezhang · XU Hongjie
(Shanghai Institute of Nuclear Research, the Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800 ·)CAI
Qing · SHEN Jingen · CHEN Lihua · HE Zhengrui
(Shanghai Secondary Medical University, Shanghai 200025)

Abstract · The surface modification was studied for the ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE) samples implanted by 80keV N_2^+ and $C_3H_8^+$ ions with various doses. Elastic recoil detection (ERD) was used to measure the hydrogen profiles in the samples. The Kyowa's DF-PM reciprocating tester was used to measure the wear quantity of the samples before and after implantation. The results show that a hydrogen deficient surface layer has formed after implantation and the wear-resistance of the samples after implantation has been improved. The mechanism of the UHMWPE surface modification was discussed.

Key words · Ion implantation, Polyethylene, ERD, Wear ·

· · 聚合物材料具有许多独特的优点,其用途相当广泛。但是由于其自身硬度低、耐磨性能差等问题,使聚合物的应用范围受到了限制。80年代起,国外有人开展了聚合物离子束改性方面的研究,发现聚合物经过离子束轰击,其表面硬度可以提高30倍,是不锈钢金属材料的3倍,并且耐磨性也得到了改善[1,2]。这种新型刚质聚合物在现代高技术领域中具有广阔的应用前景。超高分子聚乙烯(UHMWPE)是目前常用的人工关节副材料,虽然重量轻、模塑性强、耐腐蚀、生物相容性好,但在长期疗效中却不尽人意,常因磨损引起关节松动及周围人体组织发炎。本工作的目的是探索用离子注入方法改善超高分子聚乙烯表面的磨损性能,延长人工关节的使用寿命。

1 · 实验方法

· · 将超高分子聚乙烯(重均分子量 5×10^6)材料加工成 $1\text{cm} \times 1\text{cm} \times 0.2\text{cm}$ 的片状。密度为 0.937g/cm^3 ,分子结构为 $\sim(\text{CH}_2)_n\sim$ 。在上海冶金研究所Z-200型离子注入机上进行80keV $C_3H_8^+$ (C^+ 22keV)、 N_2^+ (其中 N^+ 占40%—50%)注入,每种离子剂量范围均选择 1×10^{14} 、 5×10^{14} 、 1×10^{15} 、 $5 \times 10^{15}\text{ions/cm}^2$,束流密度控制在 0.1mA/cm^2 以下。样品架用水冷却,注入期间真空度保持在 0.66mPa 左右。

· · 在兰州化学物理研究所DFPM型往复式动静摩擦磨损试验机上测量离子注入前后样品表面的磨

损量^[3](干磨状态)。上摩擦副为淬火态GCr15钢球(ϕ 3mm),测试时加在钢球上的法向载 荷为100g, GCr15球以2.5mm/s的速度相对于样品作单向滑动(滑动振幅为5mm),经100次单向滑动后,用BCJ-2型表面轮廓仪测出磨痕横截面形貌,由此算出横截面的体积,作为其磨损量的表征。

· · 弹性反冲探测(ERD)是测量材料表面轻元素深度分布的有效方法^[4],在上海原子核研究所4MV静电加速器上进行。He⁺分析束能量为2.5MeV,入射方向与样品法线成75 ° (即掠角 · 入射) · 实验时用两只金硅面垒探测器同时进行测量,与入射束方向成170 ° 的探测器是用来测量样品的卢瑟福背散射(RBS)能谱,供监测用与入射束方向成30 ° 的探测器用来测量样品的弹性反冲氢原子能谱(ERD),为了避免散射的He粒子的影响,在探测器表面置一层11 μ m厚的Al吸收膜。已知2.5MeVHe⁺从样品表面反冲出的氢原子最大能量为1.2 MeV,用适当能量的质子束对30 ° 探测器测量系统进行能量刻度,获得道宽0.95keV/channel。按照弹性反冲测量原理算出样品能量损失因子为364eV/n m,由此可以将反冲氢原子能谱转换成氢原子的深度分布

· · 由于超高分子聚乙烯样品导电性差,用通常收集样品架上的束流电荷来归一能谱是不准确的。从ERD能谱分析中,可测样品厚度为1001nm,80keV的N₂⁺C₃H₈⁺注入改性层厚度分别为359nm和232nm,表面改性层厚度远小于可测厚度。因此,可以合理地认为样品内部深处氢含量未受到外来离子的影响。我们采用能谱中低能部分的谱高来归一能谱,比较离子注入前后表面改性层氢含量的变化。

· · 与分析金属和半导体材料有所不同,用 MeV量级的He⁺束分析聚合物必须考虑分析束本身对聚合物带来的损伤影响。文献[5]提出采用移动靶(扫描面积20mm²),He⁺或P⁺束通量可达5×10¹⁵ions/cm²,而不致引起Mylar膜本身成份明显改变。我们采用多个靶点累计测量,估计通量为2.5×10¹⁵ions/cm²(扫描面积12mm²),尽可能减少了分析束对样品本身带来的不良影响。

2 · 结果和讨论

· · 80keV不同剂量的C₃H₈⁺注入样品表面后磨损量测量结果见表1。由表1可见,离子注入后样品表面磨损量均出现不同程度的减少,尤其以1×10¹⁴ions/cm²剂量条件为最佳,耐磨损性增强47.5倍。

表1 · 80keV不同剂量的C₃H₈⁺注入样品后磨损量

Table 1 The wear quantity from the 80keV C₃H₈⁺ implanted samples with different dose

D/ions·cm ⁻²	磨损量Wear quantity/mm ³	耐磨性Wear resistance
0	1.9×10 ⁻²	1
1×10 ¹⁴	4.0×10 ⁻⁴	47.5
5×10 ¹⁴	8.0×10 ⁻⁴	23.8
1×10 ¹⁵	6.8×10 ⁻³	2.8
5×10 ¹⁵	2.2×10 ⁻³	8.6

· · 图1和图2分别是80keV不同剂量 $N_2^+C_3H_8$ 注入样品的ERD能谱。由图可见,离子注入后样品表面元素成分发生了变化,氢含量明显减少。我们认为,注入离子在材料中的电离能量损失使样品表面分子链同时产生裂解·重构和交联等复杂过程。例如80keV N^+ 在聚乙烯材料中的电离能量损失为 $21.3\text{eV}/(1015\text{ atoms}\cdot\text{cm}^{-2})$,明显大于 C^+H 共价键能($\sim 3.6\text{eV}$),碳氢键被打断,自由氢原子结合生成氢气,从表面释放,样品表面氢含量减少,表面颜色也由白色变成淡褐色。同时离子注入后产生的活性键相互交联,链状的分子形成大分子网状结构,从而减少外力作用下分子间的滑移,因而呈现表面耐磨性增强。样品表面氢含量与注入剂量有密切关系,由TRIM程序模拟计算80keV N^+ (在80keV N_2^+ 中占40%~50%)在样品中的射程为 $279.6\pm 44.6\text{nm}$ 。从ERD能谱分析中得到注入改性层厚度大约为359nm,实验测量与理论计算基本一致。当注入剂量为 1×10^{14} 、 5×10^{14} 、 $1\times 10^{15}\text{ ions/cm}^2$ 时,样品表面改性层氢含量比未注入时分别减少了7%、15%和29%(见图1)

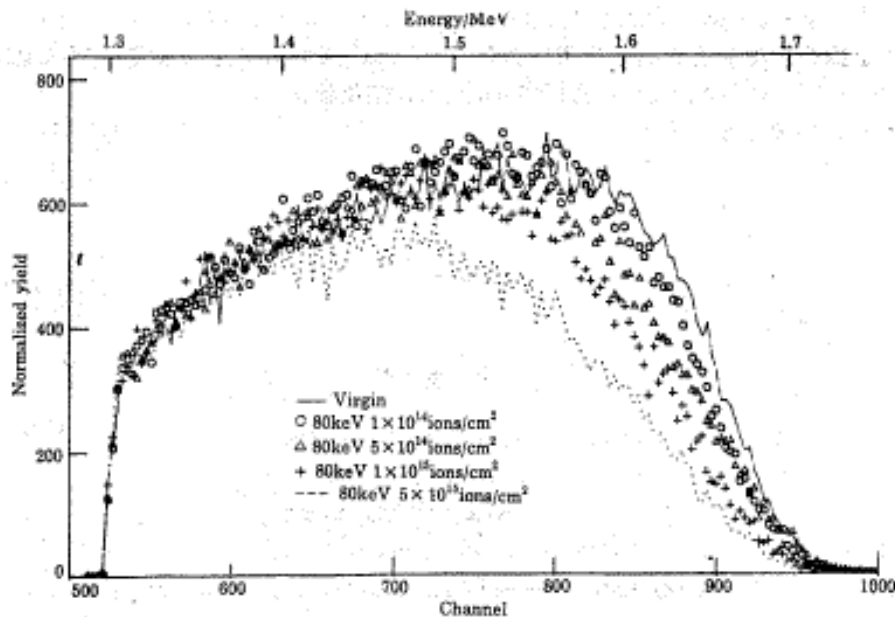


图1 · 80keV不同剂量 N_2^+ 注入样品的弹性反冲探测能谱

Fig.1 · ERD spectra from 80keV N_2^+ implanted samples with different dose

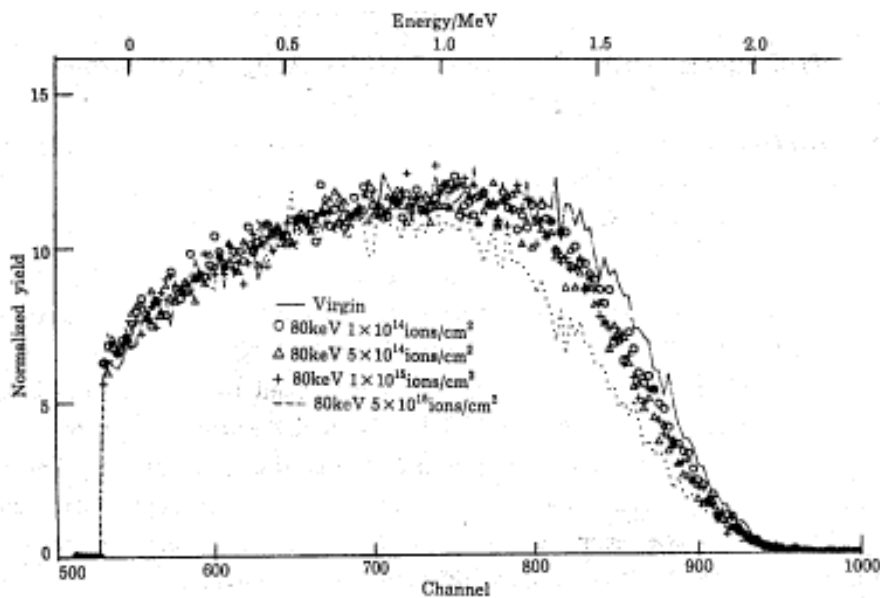


图2 · 80keV不同剂量 $C_3H_8^+$ 注入样品的弹性反冲探测能谱Fig.2 · ERD spectra from 80keV $C_3H_8^+$ implanted samples with different dose

· · 由图2可见,80keV $C_3H_8^+$ 注入样品表面后,氢含量比未注入时明显减少。当注入剂量由 1×10^{14} ions/cm²增加到 1×10^{15} ions/cm²,样品表面氢含量比未注入时分别减少12%、19%、16%。但注入 $C_3H_8^+$ 的样品其氢含量随剂量变化的关系不像注入 N_2^+ 具有明显的变化层次。原因可能是80keV $C_3H_8^+$ 注入过程中包含有1.8keV H^+ 注入到样品内,在一定程度上补偿了因剂量增加引起的氢损失。当 $N_2C_3H_8^+$ 两种离子注入 剂量分别增加到 5×10^{15} ions/cm²时,样品表面受到严重损伤,呈现褐色碳化状态。

· · 以上实验结果表明,离子注入引起样品表面氢含量减少是由于离子能量淀积效应,使表面分子链产生裂解、重构和交联、选择适当的能量和剂量可以明显改善超高分子聚乙烯表面的耐磨性。

· · 致谢 · 离子注入工作在中国科学院上海冶金研究所离子束开放实验室完成,感谢郑志宏给予的热情支持和帮助

* 上海科技发展 基金资助课题(96JC14092)

作者单位:朱福英 · 陈景升 · 潘浩昌 · 曹建清 · 朱德彰 · 徐洪杰 · 中国科学院上海原子核研究所 · 上海 · 201800)

· · · · · 蔡 · 青 · 沈金根 · 陈黎华 · 何正瑞 · 上海第二医科大学 · 上海 · 200025

参考文献

- 1 Lee E H, Lewis M B, Blau P J, · et al · . J Mater Res, 1991, · 6(3):610-628 ·
- 2 Lee E H, Rao G R, Lewis M B, · et al · . J Mater Res, 1994, · 9 · (4):1043-1050 ·
- 3 WANG T M, WANG X J, WANG W J, · et al · . Wear, 1996, · 196 · :197-201 ·
- 4 Pretorius R, Peisac h M, Mayer J W. Nucl Instr Meth, 1988, · B35 · :478-483 ·
- 5 YANG Guo hua, ZHU Dezhang, PAN Haochang, · et al · . Chin Phys Lett, 1991, · 8 · (9):472-475

收稿日期 · 1998-07-17,修回日期 · 1998-11-23