

硅离子注入聚合物摩擦特性研究

吴瑜光 张通和 张 旭 刘安东

(北京师范大学射线束技术和材料改性教育部重点实验室,

低能核物理所 北京 100875)

谢孟峡

(北京师范大学分析测试中心 北京 100875)

张爱民 陈建敏

(中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑开放实验室 兰州 730000)

摘要 采用金属蒸汽真空弧(MEVVA)离子注入机引出的 Si 离子进行了聚酯薄膜(PET)改性研究,注入后的聚酯膜表面结构发生了很大的变化。用透射电子显微镜观察了注入聚酯膜的横截面,结果表明,在注入层形成颗粒的沉积。红外吸收测量揭示这些颗粒为 SiC 和富集的碳颗粒。这些颗粒增强了注入层表面强化效果。用纳米硬度计测量显示, Si 离子注入可明显地提高聚酯膜表面硬度和杨氏模量,从而极大地增强了表面抗磨损特性。最后讨论了 Si 离子注入聚酯膜改善特性的机理。

关键词 Si 离子注入,摩擦特性,表面强化机理,聚合物

中图分类号 TN305.3

高分子聚合物是一种应用广泛的材料,但有一定的局限性。离子注入高分子聚合物表面改性是当前国际上极为关注的研究课题,采用离子注入可有效地改善聚合物表面物理和化学特性。例如提高表面硬度,增强抗磨损特性,改善导电性和光学特性,使表面抗静电,有些聚合物经过离子注入后与生物体具有相容性,可做生物材料等^[1-3]。近年来许多科学工作者用多种离子,在较宽的能区,对多种聚合物材料进行了改性研究,均取得很好的效果^[4-7]。有人研究过 Ar 离子注入含硅的聚合物,测量到了 SiC 键的形成^[8]。本文中我们首次给出了用金属蒸汽真空弧(MEVVA)离子源引出的 Si 离子对聚酯薄膜(PET)表面摩擦特性的研究结果,对表面结构和表面摩擦特性进行了测量和分析,讨论了表面强化机理。

1 实验方法

实验样品选用在电子工程领域已广泛应用且成本低廉的聚酯薄膜(PET),它具有复杂的分子结构,离子注入改性效果明显,厚度为 $99\mu\text{m}$ 。离子注入是用北京师范大学低能核物理所研制的 MEVVA 离子注入机完成的。选用的加速电压为 40kV,离子流密度为 $4.5\mu\text{A}/\text{cm}^2$,注量范围为 $5 \times 10^{15} - 200 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 。从 MEVVA 源引出的 Si 离子有三种电荷态,其平均能量为 66.4keV,注入条件见表 1。相对于三种能量的离子射程 R_p 和射程统计偏差 ΔR_p ,也在该表上列出。用电子显微镜(TEM)观测了硅离子注入层引起的结构变化和析出相。用 DF-PM 型动摩擦因数精密测定装置,测量了 Si 注入 PET 表面摩擦因数。用纳米硬度计测量了注入层表

面硬度和杨氏模量。用划痕仪测量了表面抗磨损特性。

表 1 Si 注入能量 E 、电荷态 D_h 和各电荷态所占比例 O_r

Table 1 Si ion energy E , charge state D_h and ratio of charge state

D_h	E/keV	$O_r/\%$	R_p/nm	$\Delta R_p/\text{nm}$
1 +	40	38	74.7	22.4
2 +	80	58	147.2	40.3
3 +	120	4	223.3	50.4

2 实验结果和讨论

2.1 表面形貌

硅离子注入 PET 膜,随着注量的增加表面颜色改变。注入前是无色透明薄膜,低注量($\Phi_i = 10 \times 10^{15}/\text{cm}^2$)时表面为浅褐色,注量增到 $\Phi_i > 50 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 时呈深褐色。颜色的变化说明了表面特性发生了变化。

2.2 表面摩擦因数的变化

对 Si 离子注入 PET 薄膜表面摩擦因数进行了测量,其结果如图 1 所示。由此可见,Si 离子注入聚酯膜后,表面摩擦因数随注量的增加而增大。

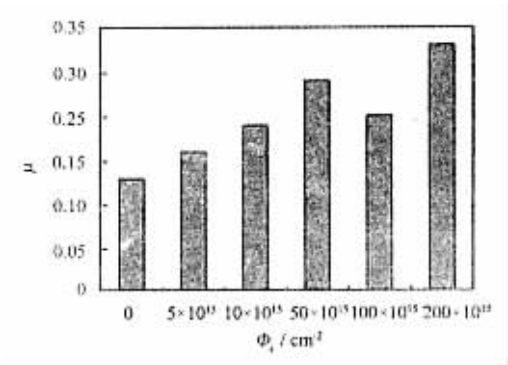


图 1 Si 离子注入 PET 薄膜表面摩擦因数与注量的关系

Fig.1 The relation of surface friction factor with ion dose for Si implanted PET

2.3 Si 离子注入 PET 膜的电子显微镜(TEM)分析

离子注入 PET 膜后,表面结构发生变化。用特殊的生物切片机在垂直样品表面切割厚度为 50—100nm 的横截面试样,再用电子显微镜观察 Si 离子注入层结构,电镜照片显示在图 2 上。由图 2 可见,厚度为 250nm 的黑色改性层已经形成了。如果按双电荷来计算 Si 离子的射程,其能量为 80keV,用 TRIM 计算离子射程为 147.2nm,见表 1 所示。由此可见,Si 注入 PET 所形成的改性层厚度大于理论计算之值。

2.4 Si 离子注入 PET 红外吸收谱

对 Si 离子注入 PET 样品进行了红外吸收测量,结果发现了石墨吸收峰 C—C 和 Si—C 键出现,见图 3 所示。可见注入后在 PET 中形成了石墨和 SiC 颗粒,在后面的透射电子显微镜观察中则看到了颗粒的析出。由于这些新相的形成,极大地改变了 PET 表面物理化学特性,表

面特性测量结果将证明这种看法。

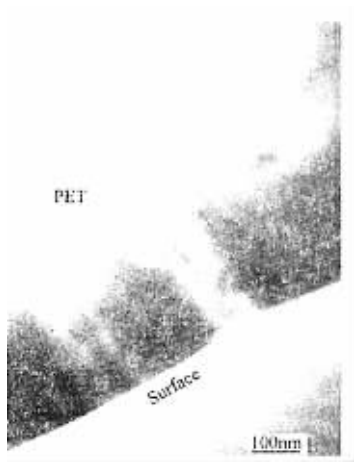


图 2 Si 离子注入(加速电压为 40kV,粒子注量为 $200 \times 10^{15}/\text{cm}^2$) PET 膜的电子显微镜照片
Fig.2 TEM micrograph for cross – section of Si implanted (40kV, $200 \times 10^{15}/\text{cm}^2$) PET

2.5 Si 离子注入 PET 薄膜位移与负载关系

上述黑色改性层的出现,可明显地改变 PET 表面层硬度,纳米硬度计可用来测量纳米薄层的硬度,特别适用于离子注入薄层硬度的测量。用纳米硬度计测量了 Si 离子注入 PET 薄膜加载和撤载过程中位移与负载的关系,结果如图 4 所示。位移随负载的增加而增大直到所设的最大值,见左边曲线,撤载起始于最大负载处,对应最大位移,随负载的下降,位移逐渐下降,见右边曲线,如果材料表面弹性好,加载曲线将会与撤载曲线重合,如果材料是塑性材料,撤载曲线远离加载曲线。由此可见,根据曲线形状则可以判别材料弹性或塑性的强弱。从图 4 可以看出,未注入的 PET 撤载曲线远离加载曲线,可以说 PET 塑性强。经过 Si 离子注入之后,撤载曲线很接近加载曲线,可以说注入后 PET 表面弹性有了明显的增强,改性效果十分明显。

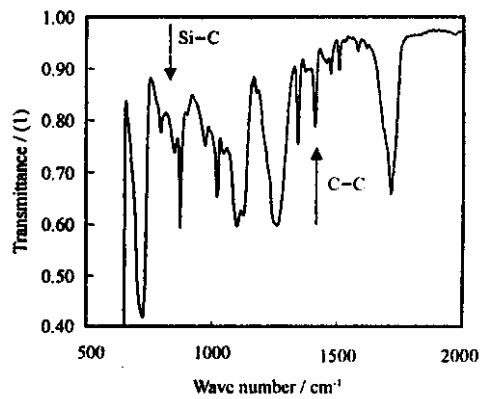


图 3 Si 离子注入(加速电压为 40kV,粒子注量为 $200 \times 10^{15}/\text{cm}^2$) PET 样品红外吸收谱
Fig.3 IR spectrum of Si implanted (40kV, $200 \times 10^{15}/\text{cm}^2$) PET

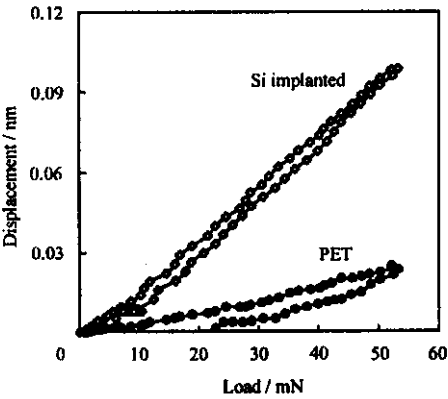


图 4 Si 离子注入(加速电压为 40kV,粒子注量为 $200 \times 10^{15}/\text{cm}^2$) PET 薄膜位移与负载关系
Fig.4 The load – displacement curves for pristine and Si implanted ($40\text{kV}, 200 \times 10^{15}/\text{cm}^2$) PET

2.6 Si 离子注入 PET 薄膜硬度和杨氏模量

Si 注入层的硬度和杨氏模量可以通过上述位移与负载测量结果计算得出,其结果在表 2 上列出。可以看出,注入后表面杨氏模量增加了 2.5 倍,表面硬度增加了 11.9 倍。表面硬度已经达到金属表面层的硬度。

表 2 Si 注入 PET 膜硬度 H_V 和杨氏模量 E_s 测量结果

Table 2 The experimental results for hardness and Young's modulus of Si implanted

	H_V/GPa	E_s/GPa
注入前 Before implantation	0.523	4.083
注入后 After implantation	6.864	14.12

($40\text{kV}, 200 \times 10^{15}/\text{cm}^2, 4.5\mu\text{A}/\text{cm}^2$)

2.7 抗磨损特性

用划痕仪在不同的负载下刻划注入和未注入 PET,测量划痕横截面的面积,比较其截面面积的大小,即可以看出注入所引起 PET 表面的改性效果。测量所得到的横截面面积与负载的关系如图 5 所示。可以看出由于注入后表面强化效果显著,注入层抗磨损特性也得到了明显地提高,注入后的 PET 表面抗磨损特性提高了 3—4 倍。

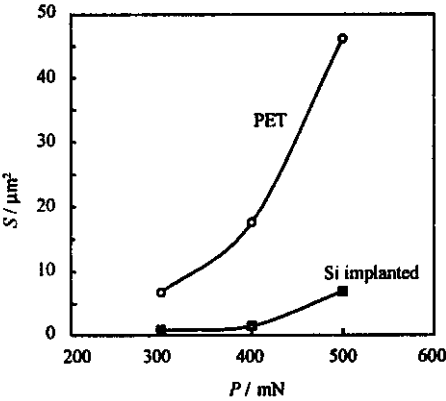


图 5 Si 注入和未注入 PET 划痕横截面的面积 S 与负载 P 的关系

Fig.5 The relations between cross – section area of cutting groove S and load P for pristine and Si implanted ($40\text{kV}, 200 \times 10^{15}/\text{cm}^2$) PET

由上述结果可以看出,离子注入 PET 膜表面强化特性的改善与注入层聚合物分子的断链、交联和纳米颗粒的沉积有直接的关系。在高剂量注入的情况下,大多数共价键断裂,一些可蒸发的气体原子从注入层中飞出,形成了碳的富集。出现了密集的硅化物析出相,特别是 SiC 相的形成^[8],极大地增加了 PET 表面硬度和弹性模量,从而极大地改善了 PET 表面抗磨损特性。

3 结论

离子注入是聚合物表面改性的一种有效的新方法。硅离子注入聚合物后,聚合物的共价键断裂,产生断键或交联,结果在聚酯膜表面形成了碳的聚集和硅化物颗粒的沉积。因此注入层的结构和抗磨损特性发生了变化,且随注入剂量的增加,其抗磨损能力增强。同时这也与离子种类相关,因为注入的硅很容易与沉积的碳相结合形成 SiC, SiC 质地坚硬,所以能有效的改善聚合物表面强化特性。用透射电子显微镜对样品横截面观察表明 Si 离子注入聚酯膜上厚度为 250nm 的强化层已经形成,在低注量时表面摩擦系数略有增加;高注量注入时,由于表面粗糙度变差,表面摩擦系数增大,表面抗磨损特性仍然得到了明显地提高。

参 考 文 献

- 1 吴洪才, 席保锋, 屠德民. 西安交通大学学报, 1991, 25(4) 85—91
WU Hongcai, XI Baofeng, TU Demin. Journal of Xi'an Jiaotong University, 1991, 25(4) 85—91
- 2 Wang Y Q, Mohite S S, Bridwell L B. J Mater Res, 1993, 8(2) 388—401
- 3 Lee E H, Rao G R, Lewis M B, *et al.* Nucl Instr Meth, 1993, B74 326—330
- 4 Sofield C J, Sugden S, Ing J, *et al.* Vacuum, 1993, 44(3/4) 285—290
- 5 Tsuji H, Satoh H, Ikeda S, *et al.* Surface and Coatings Technology, 1998, 103—104 124—128
- 6 Lopatin C M, Alford T L, Pizziconi V B, *et al.* Nucl Instr Meth, 1998, B145 522—525
- 7 Wu Yuguang, Zhang Tonghe, Zhang Huixing, *et al.* Nucl Instr Meth, 2000, B169 89—93
- 8 Venkatesan T, Wolf T, Allara D, *et al.* Mat Res Soc Sym, Pro. Vol. 27, Elsevier Science Publishing Co. 1984, 439—443

Properties of tribology for Si implanted PET

WU Yuguang ZHANG Tonghe ZHANG Xu LIU Andong

(Key Laboratory in University for Radiation Beam Technology and Material Modification, Institute of Low Energy Nuclear Physics, Beijing Normal University, Beijing 100875)

XIE Mengxia

(Testing and Analysis Center, Beijing Normal University, Beijing 100875)

ZHANG Aimin CHEN Jianmin

(Solid Lubrication Open Laboratory, Lanzhou Institute of Chemistry and Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

Abstract

Polyethylene terephthalane (PET) has been modified with Si ions from a metal vapor arc source (MEVVA). After implantation, the surface structure has been greatly changed. The experimental results of infrared absorption indicated that the particles are referred to rich carbon and SiC particles. The PET has been strengthened by these dispersed particles. The measurement results using

nanometer hardness tester reveal that both surface hardness and modulus increase obviously. Therefore the surface wear resistance improved extremely. Finally the modification mechanism of Si implanted PET was discussed.

Key words Si ion implantation, Tribological properties, Surface strengthening mechanism, Polymer

CLC TN305.3