离子注入剂量对工程塑料表面纳米硬度的影响

李佳丽¹, ϕ 金福¹, 王禹¹, 刘家浚²

(1. 大庆华科股份有限公司,黑龙江 大庆 163316; 2. 清华大学 机械工程系,北京 100084)

摘 要:研究了离子注入剂量和剂量率对工程塑料表面纳米硬度提高效果的影响,分别将不同剂量的 C 离子注入尼 龙 6 和 PET 以及 AI 离子注入 PPO,并将不同剂量率的 AI 离子注入 PET。纳米硬度测量显示:随着注入剂量和剂量率 的增加,尼龙 6、PET、PPO 的纳米硬度升高;未注入以及低剂量和剂量率注入塑料的载荷-位移曲线呈现弹塑性变形 特征,而高剂量和剂量率注入的呈现出弹性变形特征。
关键词:工程塑料;离子注入;纳米硬度;注入剂量

中图分类号:TG174.444 文章标识码:A

文章编号:1007-9289(2005)03-0020-03

The Effect of Ion Implantation Fluence on Surface Nano-hardness Improvement of Engineering Plastics

LI Jia-li¹ , SAN Jin-fu¹ , WANG Yu¹ , LIU Jia-jun²

(1. Daqing Huake Co.,Ltd. Heilongjiang Daqing 163316; 2. Department of Mechanical Engineering of Tsinghua University Beijing 100084)

Abstract In order to study the effect of ion implantation fluence and fluence rate on surface nano-hardness improvement of engineering plastics, the samples of Nylon6, PET and PPO were implanted separately with the ions of C and Al to different fluences of 2×10^{15} ions cm⁻², 1×10^{16} ions cm⁻², or 5×10^{16} ions cm⁻², and the samples of PET were implanted with the ions of Al to different fluence rate at the dose of 1×10^{16} ions cm⁻². Nano-hardness tests showed that surface hardness of engineering plastics increased with the raise of ion implantation fluence and fluence rate. The load-displacement curves for the cases of high implantation fluence and fluence rate displayed the characteristics of elastic deformation, while those for the cases of pristine and low implantation fluence and fluence rate displayed the characteristics of elastic plastic deformation.

Key words : engineering plastics ; ion implantation ; nano-hardness ; implantation fluence

0 引 言

工程塑料因其具有质轻、价廉、易成型、化学 稳定性高和比强度高等优点,在较多领域获得广泛 的应用,并且有日益增加的趋势。通常情况下,工 程塑料表面的硬度决定了其使用范围和使用寿命, 采用离子注入技术可以显著提高工程塑料的表面 硬度和摩擦学性能^[1~6]。文中研究了分别采用不同 剂量和剂量率的C和AI离子注入尼龙 6、PET(聚对 苯二甲酸乙二醇酯)、PPO(聚苯醚)后的纳米硬度和 变形特征,探讨了注入剂量和剂量率对工程塑料表 面纳米硬度的影响,为确定合理的注入工艺提供了 依据。

1 试验部分

1.1 试样制备

尼龙 6 和 PET 采用注射成型工艺, PPO 采用 模压成型工艺, 再经机加工成 10 mm×6.9 mm×6 mm 的块试样, 表面用 900 # 砂纸磨光。

1.2 离子注入工艺参数

注入试验在MEVVA源金属离子注入机上完 成,当注入机真空系统压力达 1.33 mPa时开始注 入。加速电压 55 kV,束流为 0.5~1.0 mA(脉冲频 率一定时束流与离子的电荷有关 C离子为 1+电荷, 而AI离子 1+、2+、3+电荷分别占 56 %、39 %、5 %, 平均电荷为 1.48)。考察注入剂量影响时,脉冲频 率为 5 Hz,C离子注入尼龙 6 的剂量分别为 2 × 10¹⁵ ions·cm⁻²、1 × 10¹⁶ ions·cm⁻²和 5 × 10¹⁶ ions·cm⁻²,C

收稿日期:2004-12-22;修回日期:2005-04-22 作者简介:李佳丽(1970-),女(汉),黑龙江大庆市人,双学士。

离子注入PET和AI离子注入PPO的剂量分别为 2× 10¹⁵ ions·cm⁻²、1×10¹⁶ ions·cm⁻²。考察注入剂量率 (单位时间内的注入剂量,与脉冲频率对应,脉冲频 率升高时剂量率也同比例增加,文中以脉冲频率代 替剂量率)影响时 Al离子注入PET的剂量为1×10¹⁶ ions·cm⁻², 脉冲频率分别为 5、10 和 15 Hz。

1.3 纳米硬度测试

采用载荷-位移法测量纳米硬度,在瑞士 CSEM 公司生产的纳米硬度测量仪(NHT)测量改性 层的硬度。压头最大载荷 0.5 mN, 加载速率和卸载 速率均为1.0 mN/min。每块试样取3~5点的平均值。

2 试验结果和讨论

2.1 注入剂量对纳米硬度的影响

C离子注入尼龙6的硬度随注入剂量变化曲线 如图1所示,随着注入剂量增加,尼龙6的硬度升 高;未处理尼龙的硬度值为 0.39 GPa, 低、中等和 高剂量注入尼龙6的硬度值分别为0.519、0.653和 1.096 GPa, 分别为原来硬度的 1.3、1.7 和 2.8 倍。

图 2 和图 3 别给出了 C 离子注入 PET 和 AI 离

剂量增加, PET 和 PPO 的硬度都上升; 低剂量和中 等剂量注入 PET 的硬度从原来的 0.292 增至 0.632 和 0.661 GPa, 分别为原来的 2.2 和 2.3 倍; 低剂量 和中等剂量注入 PPO 的硬度从原来的 0.369 增至 1.264 和 3.91 GPa, 分别为原来的 3.4 和 10.6 倍。

未处理和 3 种剂量C离子注入尼龙 6 的载荷-位移曲线如图 4 所示, C离子注入后, 压头的最大 压入深度减小,载荷-位移曲线形状也发生很大变 化,随着注入剂量增加,卸载曲线越来越靠近加载 曲线,在 5×10^{16} ions·cm⁻²C离子注入时卸载曲线与 加载曲线近乎重合,与3类(弹塑性、塑性和弹性) 材料的典型载荷-位移曲线^[4]比较可以发现,随着剂 量增加C离子注入尼龙 6 由原来呈现弹塑性变形逐 渐转变为以弹性变形为主。图 5 给出了未注入PET、 2×10¹⁵ ions·cm⁻² 和 1×10¹⁶ ions·cm⁻² C离子注入 PET的载荷-位移曲线,图6给出了未注入PPO、2 $\times 10^{15}$ ions·cm⁻² 和 1 $\times 10^{16}$ ions·cm⁻² Al离子注入 PPO的载荷-位移曲线 离子注入后压头的最大压入 深度都减小,卸载曲线越来越靠近加载曲线,表明 离子注入使PET和PPO由原来呈现弹塑性变形向弹 性变形转变。

子注入 PPO 的硬度随注入剂量变化曲线,随着注入





图 1 C 离子剂量对尼龙 6 硬度的影响

C ions

图 2 C 离子剂量对 PET 硬度的影响

Fig.1 Hardness of Nylon6 vs. fluence of Fig.2 Hardness of PET vs. fluence of C ions

Fig.3 Hardness of PPO vs. fluence of C ions

图 3 AI 离子剂量对 PPO 硬度的影响





Fig.4 The load-displacement curves for pristine and C-implanted Nylon6



Fig.5 The load-displacement curves for pristine and C-implanted PET





Fig.6 The load-displacement curves for pristine and Al-implanted PPO

2.2 注入剂量率对纳米硬度的影响

保证塑料不熔化的前提下,在同一注入剂量的 条件下,增加剂量率可以缩短注入时间,提高注入 效率,目前关于剂量率对离子注入改性聚合物的硬 度的影响还未见报导。A1离子注入剂量率(即脉冲 频率)对 PET 的硬度影响如图 7 所示。原始 PET 的 硬度约为 0.292 GPa,当 5 Hz 和 10 Hz 的 A1离子束 分别注入后,PET 的硬度升高到 0.95 GPa 左右,当 注入 15Hz 的 A1离子束后,PET 的硬度增加至 1.855 GPa,为原来的 6.4 倍,可见,在相同剂量条件下, 在保证塑料不熔化的前提下,提高离子束脉冲频率 可以增加注入层的硬度。

未处理 PET 和不同脉冲频率的 Al 离子束注入 PET 的载荷 - 位移曲线如图 8 所示, 3 种脉冲频率 的 Al 离子注入后压头的最大压入深度减小,随脉 冲频率增加,卸载曲线越来越靠近加载曲线,当脉 冲频率为 15 Hz 时加载曲线与卸载曲线完全重合, 表明随脉冲频率的增加,Al 离子注入 PET 由原来 呈现弹塑性变形逐渐转变为以弹性变形为主。



图 7 Al 离子束脉冲频率对 PET 硬度的影响

Fig.7 Hardness of PET vs. pulse frequency of Al-ion beam





Fig.8 The load-displacement curves of pristine PET and Al-implanted PET with various pulse frequency

(1) 随着注入剂量和剂量率增加,工程塑料表

面纳米硬度上升,塑料变形特征表现为由原来的弹 塑性变形逐渐转变为以弹性变形为主。

(下转第27页)

³ 结论

(上接第页)

(2)选择较高注入剂量对表面硬度提高更为有利; 在保证塑料不熔化和变形的条件下,相同剂量时选 择较高注入剂量率对表面硬度提高更为有利。

参考文献:

- San Jinfu, Zhu Baoliang, Liu Jiajun, et al. Mechanical Properties of Ion-implanted Poly-carbonate [J]. Surface & Coatings Technology, 2001,138(2-3):242-249.
- San Jinfu, Liu Jiajun, Zhu Baoliang, et al. Tribological Properties of Ion-implanted Polyphenylene Oxide [J]. Wear, 2001,251: 1504-1510.
- [3] San Jinfu, Liu Jiajun, Zhu Baoliang, et al. Metal-ion implantation effects on nano-hardness and tribological

properties of nylon6. Surface & Coatings Technology, 2002,161 (1): 1-10.

- [4] 伞金福,朱宝亮,刘家浚,等.离子注入对尼龙 66 机械性能的影响 [J].中国表面工程,2000,13(4):21-24.
- [5] 伞金福,朱宝亮,刘家浚,等.金属离子注入环氧树脂的摩擦学性能 [J].摩擦学学报,2001,21(2):102-105.
- [6] 伞金福,朱宝亮,刘家浚,等.离子注入技术对ABS
 树脂的硬度和耐磨性的影响 [J].清华大学学报,2001,41(4/5):55-58.

作者地址:黑龙江省大庆高新技术产业开发区 163316 Tel: (0459) 6291211; 13199061520 E-mail: sanjinfu@sohu.com