



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103223702 B

(45)授权公告日 2018.06.22

(21)申请号 201310089255.5

(22)申请日 2006.10.30

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 103223702 A

(43)申请公布日 2013.07.31

(62)分案原申请数据
200680056582.9 2006.10.30

(73)专利权人 施乐辉骨科用品股份公司
地址 瑞士罗特克鲁兹

(72)发明人 H·施默兹尔 Y·迪瑞克斯
P·史密斯 T·特尔沃特
L·布兰尼尔

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专
利商标事务所 11038

代理人 陈季壮

(51)Int.Cl.

B29C 43/00(2006.01)

B29K 23/00(2006.01)

(56)对比文件

WO 2005074619 A2,2005.08.18,权利要求
1,说明书第4页第26行,第5页第2段,第6页第2-3
段,第15页倒数第1段,第17页第2段,第57页第
2-3段,第96页最后一段至第97第2段.

WO 2005074619 A2,2005.08.18,说明书第6
页第2段.

US 2004155381 A1,2004.08.12,

CN 1625465 A,2005.06.08,全文.

CN 1503682 A,2004.06.09,说明书第42页
实施例13、表5.

审查员 王忠宝

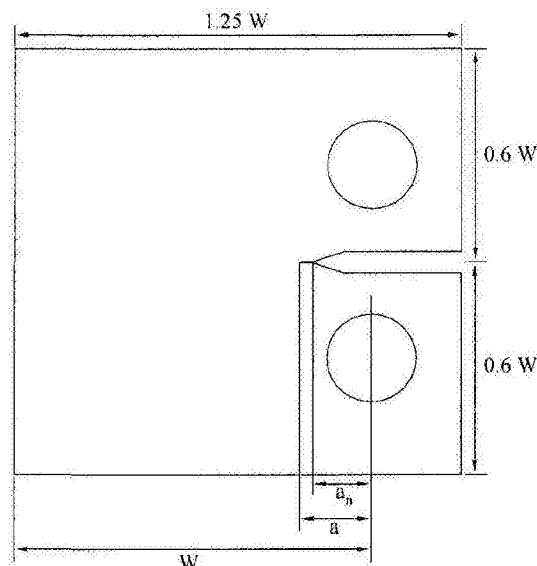
权利要求书1页 说明书8页 附图2页

(54)发明名称

包括交联聚乙烯或使用已交联聚乙烯的方
法

(57)摘要

提供包括交联聚乙烯或使用已交联聚乙烯
的方法。此外,该方法可包括压实和/或烧结聚乙
烯。



1. 一种包括交联聚乙烯的方法,所述方法包括:

提供压实的组合物,所述压实的组合物包括原始超高分子量聚乙烯,所述原始超高分子量聚乙烯从制造以来没有熔融或者充分地溶解过,所述原始超高分子量聚乙烯的重均分子量为至少1,000,000g/mol;和

交联所述原始超高分子量聚乙烯;

其中所述方法进一步包括烧结该组合物和冷却烧结压实的聚乙烯,和其中在比所述原始超高分子量聚乙烯的结晶温度高1—10℃的温度下临时终止所述冷却。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述原始超高分子量聚乙烯的重均分子量为至少2,000,000g/mol。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中在惰性氛围内进行所述烧结。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中在反应性氛围内进行所述烧结。

5. 根据权利要求1—4任何一项所述的方法,其中在所述烧结之前引发所述交联。

6. 根据权利要求1—4任何一项所述的方法,其中在所述烧结之中引发所述交联。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中在所述冷却之中引发所述交联。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中在小于10℃/hr的速度下发生所述冷却。

9. 根据权利要求1所述的方法,其中所述聚乙烯为医疗级聚乙烯。

10. 根据权利要求9所述的方法,进一步包括在一种或多种溶胀剂内溶胀已交联烧结的超高分子量聚乙烯。

11. 根据权利要求1所述的方法,其中所述组合物基本上由所述原始超高分子量聚乙烯组成。

12. 根据权利要求1所述的方法,其中所述组合物包括重均分子量低于500,000g/mol的直链聚乙烯。

13. 根据权利要求1所述的方法,其中所述组合物包括重均分子量低于25,000g/mol的聚乙烯。

14. 根据权利要求1所述的方法,其中所述压实的组合物具有块料形状。

15. 根据权利要求1所述的方法,其中除了在所述烧结期间以外,所述方法不存在熔融超高分子量聚乙烯。

16. 根据权利要求1所述的方法,进一步包括切削已交联的组合物成矫形植入物的一部分。

17. 根据权利要求16所述的方法,其中所述矫形植入物是髌关节环,或人工膝盖的一部分。

18. 通过根据权利要求1-17任一项所述的方法获得的制品。

19. 一种矫形植入物,它包括根据权利要求18所述的制品。

包括交联聚乙烯或使用已交联聚乙烯的方法

[0001] 本申请是申请号为200680056582.9、申请日为2006年10月30日、发明题目为“包括交联聚乙烯或使用已交联聚乙烯的方法”的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及包括交联聚乙烯或使用已交联聚乙烯的方法,和用其获得的产品。

背景技术

[0003] 超高分子量聚乙烯(UHMW PE)尤其因其耐化学性、低摩擦系数高韧度和耐水性而被公知。结果发现在其中要求一些或所有上述性能的苛刻环境中具有许多应用。同样公知的是这一聚合物难加工,这是由于下述事实导致的:在其结晶熔融温度以上,UHMW PE形成不了流体相,所述流体相的粘度允许常见的热塑性聚合物所使用的熔体加工技术。

[0004] 在其结晶熔融温度以上,UHMW PE仅仅变为粘弹性状态这一事实的负面结果是,原始聚合物颗粒软化,但倾向于基本上保持其形状。甚至在相对高温下,在相对长的烧结时间之后,仍然可保留大多数起始的粉末形态。事实上,认为后者导致例如由这一聚合物制备的人工植入物的磨损和最终的故障。已尝试设计降低磨损的方法。然而,这些工艺相对麻烦,例如不确定,要求大于一次熔融UHMW PE,耗时,和/或基本上负面影响UHMW PE的其他性能,例如抗龟裂性。

[0005] 发明概述

[0006] 在一个实施方案中,提供一种方法,该方法包括:

[0007] 一压实含原始超高分子量聚乙烯(UHMW PE)的组合物,所述UHMW PE的重均分子量为至少1,000,000g/mol,以提供含原始UHMW PE的压实组合物;

[0008] 一烧结所述压实的组合物;和

[0009] 一交联所述UHMW PE。

[0010] 在一个实施方案中,提供一种方法,该方法包括:

[0011] 一提供压实的组合物,所述压实的组合物包括原始超高分子量聚乙烯(UHMW PE),所述UHMW PE的重均分子量为至少1,000,000g/mol;和

[0012] 一交联所述UHMW PE。

[0013] 在另一实施方案中,提供一种方法,该方法包括:

[0014] 一提供含交联的原始超高分子量聚乙烯(UHMW PE)的压实组合物;和

[0015] 一烧结该压实组合物。

[0016] 另外,在一个实施方案中,提供一种方法,该方法包括:

[0017] 一提供基本上由交联的压实原始聚乙烯组成的物体,和

[0018] 一烧结该物体。

[0019] 此外,提供一种方法,该方法包括:

[0020] 一烧结超高分子量聚乙烯(UHMW PE);和

[0021] 一交联所述UHMW PE;

- [0022] 其中引发一次以上的所述交联。
- [0023] 还提供用本发明的方法获得的物体,例如矫形植入物。
- [0024] 附图简述
- [0025] 图1是压实拉伸试样的示意图。
- [0026] 图2代表作为烧结时间(x-轴)的函数,磨损系数的测量结果。
- [0027] 图3代表作为辐射剂量的函数,卡毕冲击强度的测量结果。
- [0028] 详细说明
- [0029] 提供包括交联聚乙烯的方法或使用已交联聚乙烯的方法。在一个实施方案中,该方法进一步包括压实聚乙烯和/或烧结聚乙烯。
- [0030] 聚乙烯类
- [0031] 在一个实施方案中,本发明所使用的聚乙烯基本上是乙烯的直链聚合物。
- [0032] 在一个实施方案中,聚乙烯的重均分子量(M_w)数值大于1,000,000g/mol,例如大于1,500,000g/mol,大于2,000,000g/mol,大于3,000,000g/mol,大于4,000,000g/mol,大于5,000,000g/mol,大于6,000,000g/mol,大于7,000,000g/mol,和甚至大于10,000,000g/mol。在一个实施方案中,重均分子量低于20,000,000g/mol,例如低于15,000,000g/mol,低于10,000,000g/mol,或低于8,000,000g/mol。
- [0033] 聚乙烯的多分散性(重均与数均分子量之比)可以变化。在一个实施方案中,多分散性大于1,例如大于2,大于2.5,或大于3。在一个实施方案中,多分散性小于100,例如小于75,小于50,小于20,小于15,或小于10。
- [0034] 在一个实施方案中,聚乙烯的熔融温度为至少105°C,例如至少115°C,至少125°C,或至少135°C。在本说明书中,除非另有说明,“熔融温度”是聚乙烯的峰值熔融温度,这在首次熔化聚乙烯并在10°C/min的冷却速度下重结晶之后,通过差示扫描量热法,在10°C/min的加热速度下测量。
- [0035] 可根据文献中详细地描述的(例如,Whiteley,K.S.,Industrial Polymers Handbook,Wilkes,E.S.编辑,Wiley-VCH,Vol.2,pp.643-691,2001)和本领域中实践的聚乙烯的常规方法,合成在本发明中使用的UHMW PE等级。许多UHMW PE等级是商业产品,可在本发明中使用。
- [0036] 在一个实施方案中,本发明使用含相对于组合物的总重量,至少35wt%UHMW PE的组合物。在一个实施方案中,组合物包括至少50wt%,至少65wt%,至少75wt%,至少90wt%,至少95wt%,或至少99wt%的UHMW PE。在一个实施方案中,组合物基本上由UHMW PE组成。
- [0037] 在一个实施方案中,聚乙烯是“原始”聚合物。术语“原始”拟指自从制造以来,没有熔融或者充分地溶解过的聚合物。与不是原始聚合物相比,使用原始聚合物可辅助容易加工。例如,与原始UHMW PE相比,事先加工过的,例如烧结过的UHMW PE典型地具有增加的缠结密度。
- [0038] 在一个实施方案中,聚乙烯是如ASTM标准ASTM D4020、F648-00、F2003-00、F2102-01和F2183-02以及ISO标准ISO11542.1/.2和5834.1/.2中所述的医疗级UHMW PE。
- [0039] 压实
- [0040] 在一个实施方案中,压实聚乙烯或含聚乙烯的组合物,形成压实的聚乙烯物体(例

如块料)。与在没有压实的情况下进一步加工相比,在进一步加工,例如烧结之前压实可辅助提供相对较好的耐磨性、冲击强度和/或抗疲劳裂纹生长。压实的方式可以变化,且例如取决于待形成的物体的尺寸。在一个实施方案中,在升高的温度和压力下进行压实(然而,温度保持低于聚乙烯的熔融温度)。在一个实施方案中,通过用聚乙烯填充模具,并将模具置于温度低于聚乙烯熔融温度的压榨机内,从而进行压实。在一个实施方案中,压实温度为至少30℃,例如至少60℃,至少80℃,至少100℃,至少110℃,至少120℃,或至少125℃。在一个实施方案中,温度低于135℃,例如低于125℃,低于120℃,低于110℃或低于100℃。在一个实施方案中,温度为约120℃。一旦置于压榨机内,施加压力到模具上。压力可以是单一压力或者压力可以变化。例如,施加例如至少5MPa,例如至少10MPa,至少15MPa,或至少20MPa的起始压力,并保持一段时间(例如,5—60分钟,例如约10分钟或约30分钟),之后升高压力到例如至少30MPa,例如至少40MPa,至少50MPa,或至少60MPa,之后允许模具冷却到室温(优选在外加的压力下)。然后若仍然施加压力,则可除去压力,并获得聚乙烯的压实体。

[0041] 在一个实施方案中,在剪切下进行压实。在剪切下压实通常提高颗粒的塑性变形,并可改进颗粒的接触。在一个实施方案中,通过固相挤塑,例如片材挤塑,或者辊压,进行在剪切下的压实。

[0042] 在一个实施方案中,在空气氛围内进行压实。在一个实施方案中,在惰性氛围,例如氩气或氮气氛围内进行压实。

[0043] 在一个实施方案中,在反应性氛围,例如在含(有效量)氢气、乙炔(炔)、乙烯和/或丙烯的氛围内进行压实。

[0044] 在一个实施方案中,在压实之前,添加添加剂到聚乙烯中。在一个实施方案中,添加剂包括自由基清除剂,例如维生素E、维生素A、维生素C、酚类抗氧化剂(例如BHT(E321,2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚))、irganox 1010、胡萝卜素(例如β胡萝卜素)及其混合物。

[0045] 烧结

[0046] 在一个实施方案中,烧结UHMW PE或含UHMW PE的组合物。在一个实施方案中,在烧结之前,压实组合物/聚乙烯。烧结的方式可以变化且例如可取决于待烧结的物体形状与尺寸。进行烧结时的温度为聚乙烯的熔融温度以上,但优选低于聚合物可能发生显著降解时的温度。在一个实施方案中,烧结温度比聚乙烯的熔融温度高约2℃,例如高约5℃,高约10℃,高约20℃,高约30℃,高约40℃,或高约50℃。在没有特别保护措施,例如排除氧气的情况下,在远高于200℃的温度下,聚烯烃可显示出降解迹象。因此,在没有特别保护措施的情况下,优选在低于250℃,例如低于230℃,低于210℃或低于190℃的温度下进行烧结。完成烧结工艺的时间可宽泛地变化,且尤其取决于物体的尺寸和形状以及传热效率。在一个实施方案中,在惰性氛围内,例如氩气或氮气氛围内发生烧结。

[0047] 在一个实施方案中,在压力下烧结压实的聚乙烯。在烧结工艺过程中施加的压力可以变化且例如取决于物体的形状与尺寸。在一个实施方案中,压力为至少5MPa,例如至少10MPa,至少20MPa,或至少40MPa。在一个实施方案中,压力小于500MPa。

[0048] 在一个实施方案中,提供一种方法,其中将聚乙烯仅仅一次置于高于其熔融温度的温度下。

[0049] 在一个实施方案中,在反应性氛围例如在含(有效量)氢气、乙炔(炔)、乙烯和/或丙烯的氛围内进行烧结。

[0050] 交联

[0051] 本发明的方法包括交联聚乙烯或使用已交联的聚乙烯。交联可辅助进一步改进 UHMW PE 的耐磨性。在一个实施方案中,在低于 UHMW PE 的熔融温度下引发交联。在一个实施方案中,在压实之后,但在烧结之前引发交联。在一个实施方案中,在压实之后和烧结之中(即在熔体内)引发交联。在一个实施方案中,在压实之后并在烧结之后(即在从熔体中冷却之后或之中)引发交联。可例如采用反应性添加剂,采用 γ 射线,采用电子束射线,或其结合引发交联。在一个实施方案中,采用 γ 射线引发交联。剂量可以变化和例如取决于物体的尺寸和取决于聚合物的某一降解程度是否可接受。在一个实施方案中,剂量为至少 1MRad,例如至少 4MRad,至少 7MRad,至少 10MRad,至少 12MRad,或至少 15MRad。在一个实施方案中,剂量为最多 50MRad,例如最多 35MRad,最多 25MRad 或最多 15MRad。在一个实施方案中,采用 γ 射线引发交联。在一个实施方案中,采用电子束射线引发交联。剂量可以变化且例如取决于物体的尺寸和取决于聚合物的某一降解程度是否可接受。在一个实施方案中,剂量为至少 1MRad,例如至少 4MRad,至少 7MRad,至少 10MRad,至少 12MRad,或至少 15MRad。在一个实施方案中,剂量为最多 50MRad,例如最多 35MRad,最多 25MRad,最多 15MRad,最多 10MRad 或最多 8MRad。电子束的能量可以宽泛地变化,例如是至少 100keV,例如至少 500keV,至少 1MeV,至少 4MeV,或至少 7MeV。在一个实施方案中,能量低于 20MeV。

[0052] 在一个实施方案中,大于一次,例如 2 次或 3 次引发交联。在一个实施方案中,在压实之中引发交联,和再次在烧结之中引发交联。在一个实施方案中,在烧结之中引发交联,和在冷却之中再次引发交联。在一个实施方案中,在压实之中引发交联,在烧结之中再次引发交联,并在冷却之中再次引发交联。在一个实施方案中,在增加的剂量下引发交联。例如,在一个实施方案中,第一次的辐射剂量范围为 1—4Mrad 和第二次的剂量为 4—7Mrad。

[0053] 尽管对于耐磨性来说交联可以是有益的,但它可降低抗裂纹蔓延。至少部分抵销这一潜在缺点的可能性之一是增加材料的结晶度。在一个实施方案中,使用一种或多种下述技术,保持结晶度在相对高的水平下或者使结晶度达到相对高的水平。

[0054] 1. 在聚乙烯的熔融温度以上烧结聚乙烯之后,从熔融状态中例如以小于 10°C/hr,例如小于 5°C/hr,小于 3°C/hr,或小于 1°C/hr 的速度冷却缓慢聚乙烯。在一个实施方案中,冷却在减压下进行。

[0055] 2. 在烧结之后从熔融状态中冷却之后,在压力(例如高于 3kbar)下,再加热和缓慢(例如在技术 1 中,在以上提及的速度下)冷却该物体。

[0056] 3. 在烧结之后,通过从结晶温度以上的刚刚高于结晶温度(例如 1—10°C,例如 1—5°C 或 1—3°C)的熔融状态中冷却,并在该温度下保持物体一段时间,从而使聚乙烯退火。

[0057] 4. 将交联的物体(它可以是或者可以不是烧结的物体)置于合适的溶剂中,使该材料溶胀并增加体系内分子的迁移率,以便利于结晶工艺。溶剂的实例包括例如在液相,例如二甲苯、甲苯、萘烷内,而且还在超临界相,例如超临界 CO₂、超临界乙炔、超临界氢气和超临界乙烯内的溶剂。此外可使用自由基清除剂溶胀该材料,例如维生素 E、维生素 A、维生素 C、酚类抗氧化剂,例如 BHT (E321, 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚)、irganox 1010 或胡萝卜素,例如 β 胡萝卜素。

[0058] 5. 在压实之前,将成核剂或澄清剂加入到聚乙烯中。这一试剂将提高在烧结之后冷却之中的成核—结晶过程。在一个实施方案中,相对于聚乙烯的总重量,添加用量低于

2wt%的成核剂或澄清剂。成核与澄清剂是本领域已知的且包括例如无机物质,例如滑石、金属氧化物(例如氧化钛或氧化镁)、磷酸盐和碳酸盐或硫酸盐,优选其碱土金属盐。有机成核或澄清剂的实例包括例如基于山梨醇的化合物,例如1,3-2,4-二(亚苄基)-D-山梨醇(MILLAD 3905, Milliken Chemical Co)。

[0059] 6. 在固相中使压实、交联和烧结过的物体单轴变形。一旦变形,则晶体可重排并朝取向方向取向。

[0060] 7. 在固相中使压实、交联和烧结过的物体双轴变形。一旦变形,则晶体可重排并增加结晶度。

[0061] 8. (优选在相对小的区域内)区域退火已交联的聚乙烯。

[0062] 9. 添加一种或多种相对低分子量的聚乙烯到UHMW PE中。在一个实施方案中,一种或多种低分子量的聚乙烯的重均分子量小于750,000g/mol,例如小于500,000g/mol,例如小于400,000g/mol,小于250,000g/mol,小于100,000g/mol,小于50,000g/mol,小于25,000g/mol,小于15,000g/mol或甚至小于5,000g/mol。在一个实施方案中,重均分子量为至少500g/mol。在一个实施方案中,一种或多种低分子量聚乙烯包括与UHMW PE相分离的聚乙烯。在一个实施方案中,一种或多种低分子量的聚乙烯包括多分散性低于20,例如低于10,低于7,或低于4的一种或多种聚乙烯,或者基本上由其组成。在一个实施方案中,一种或多种低分子量的聚乙烯包括一种或多种直链聚乙烯或基本上由其组成。在一个实施方案中,一种或多种低分子量聚乙烯包括可相对容易结晶为具有几乎100%结晶度的晶体的一种或多种聚乙烯或基本上由其组成。在一个实施方案中,在聚乙烯组合体内低分子量聚乙烯的用量相对于组合体内UHMW PE的总重量,小于50wt%,例如小于30wt%,小于15wt%,小于10wt%,小于5wt%或小于3wt%。在一个实施方案中,用量为至少0.5wt%,例如至少1wt%,至少3wt%,至少5wt%或至少8wt%。

[0063] 应用

[0064] 本发明加以考虑的产品有许多,覆盖了不同领域的应用。在没有限制本发明的范围和用途的情况下,此处列出了一些例举的产品。

[0065] 在一个实施方案中,产品包括生物医疗中间体或产品,例如人工植入物,例如矫形植入物,例如人工髌,人工膝盖,人工肩膀,人工脚趾,人工肘子,或者人工脚踝的一部分。其他实例包括例如其中聚乙烯形成机动车部件的一部分或全部的产品,户外产品,复合材料,单丝或多丝纤维,取向或未取向纤维,织造或非织造织物,过滤器,膜,薄膜,多层和/或多组分薄膜,阻挡膜,容器(container),袋子,瓶子,棒,衬里,容器(vessel),管道,阀门,O形环,垫圈,滑雪鞋底,滑雪板鞋底,雪上运动跑步工具(snow mobile runner),滑动部件(例如在印刷装置,大多数用具[盘子洗涤机、洗衣机、干燥器等]),在机动车装置[引擎系统,钢丝绳导管等],在传输器系统[条板],在电梯和升降梯和类似物)。其他应用实例是制备具有耐磨性用途的工业部件,例如轴承、链轮、垫圈、球阀座或传输带部件。

实施例

[0066] 一材料:

[0067] 在下述实施例中,使用下述材料:

[0068] GUR 1020和GUR 4020是获自Ticona的原始UHMW PE粉末,二者的重均分子量均为

约3,500,000g/mol (Kurtz, S:M:etal., Biomaterials, 20, 1659, 1999)。

[0069] 一压实:

[0070] 在下述实施例中,除非另有说明,如下所述进行压实:

[0071] 在液压Carver压榨机,型号M 25T内预热样片到120℃,同时没有向样品施加压力。在5分钟之后,压力升高到20MPa。在20MPa下10分钟之后,从压榨机中取出样品并置于水冷的Carver压榨机内,在此在60MPa的压力下骤冷到环境温度。

[0072] 一烧结:

[0073] 在下述实施例中,除非另有说明,如下所述进行烧结:

[0074] 在液压Carver压榨机,型号M 25T内预热样片到200℃,同时没有向样品施加压力。在5分钟之后,压力升高到10MPa。在20MPa下10分钟之后,从压榨机中取出样品并置于水冷的Carver压榨机内,在此在60MPa的压力下骤冷到环境温度。

[0075] 一卡毕冲击

[0076] 在根据ISO 11542-2制备的矩形(120×15×10mm)双缺口试样上测定卡毕冲击强度。根据ISO 179-1,在Zwick 5113E摆锤冲击测试仪上进行所有卡毕冲击试验。

[0077] 一抗疲劳裂纹生长

[0078] 对于裂纹蔓延测量来说,根据ASTM E 647,使用压实的拉伸(CT)样品。图1中描绘了样品的尺寸,其中W=32mm, a_n=6.4mm,和样品厚度(B)为6±0.1mm。在测试之前,采用锋利的剃刀(a-a_n=1mm)预裂开每一样品。

[0079] 根据ASTM E 647,在Walter&Bai 10kN伺服液压测试机上进行裂纹蔓延测量。在测量过程中,在没有夹持样品的情况下,在Canon EOS 20D单透镜反射照相机上,使用大的透镜,连续记录裂纹蔓延。将压实的拉伸样品置于频率为5Hz的拉伸正弦负载下,以避免样品滞后加热。负载比R=F_{min}/F_{max}保持在R=0.1下,和F_{max}递增式增加,以实现所有样品大致相同的裂纹蔓延速度。

[0080] 对于所有裂纹蔓延测量来说,所施加的负载的定义。

[0081] 根据龟裂物体的弹性理论,应力强度因子范围ΔK是相对于组件尺寸,所施加负载和裂纹长度的函数:

$$[0082] \quad \Delta K = \Delta F \cdot \frac{F(\alpha)}{B \cdot \sqrt{W}}$$

[0083] 其中ΔF是疲劳循环的负载振幅。F(α)是几何因子和α对应于a/W。如下所述定义对于压实的张紧几何体的几何因子:

$$[0084] \quad F(\alpha) = \frac{2 + \alpha}{(1 - \alpha)^{1.5}} (0.886 + 4.64\alpha - 13.32\alpha^2 + 14.72\alpha^3 - 5.6\alpha^4)$$

[0085] 根据下式,在循环疲劳过程中的裂纹生长速度与应力强度因子范围ΔK有关:

$$[0086] \quad \frac{da}{dN} = C\Delta K^m$$

[0087] 其中N相当于循环次数,和C与m是材料的常数。这一所谓的Paris定律表明裂纹蔓延速度(da/dN)在对数-对数标度下,与应力强度因子范围(ΔK)线性成比例。可定义极限应力强度因子范围,它表示低于疲劳损坏高度不可能时的使用操作极限。根据ASTM E 647,这一阈值ΔK_{th}与10⁻⁷mm/循环的裂纹蔓延速度有关。此处通过在最低检测生长速度和logda/

dN开始之间的 $\log da/dN$ 对 $\log \Delta K$ 的线性回归、 $\log \Delta K$ 的均衡性(在大多数情况下介于 10^{-6} 至 10^{-5} mm/循环之间的生长速度),测定最佳拟合的直线,从而计算 ΔK_{th} 。一般地,较高的 ΔK_{th} 值可与较高要求的应力强度因子(或负载振幅)有关,以引发裂纹产生。所有实验在室温下进行。

[0088] 一磨耗系数

[0089] 根据Hutchings所述的那些[Trezona, R. I., Allsopp, D. N., Hutchings, I. M., Wear, 229, 205 (1999)]类似的规定和方法,使用定制的装置进行磨耗测量。在该装置中,硬球(表面粗糙度为400nm的1"碳化钨球,Atlas Ball&Bearing Co., Ltd. UK)夹持在两个共轴的驱动轴之间,在150rpm的恒定速度下旋转。采用0.27N的法向力,将样品(直径为20mm的圆,厚度为0.6mm)靠在球上,同时以 $5\text{cm}^3/\text{min}$ 的喂料速度将磨蚀淤浆(0.75g SiC(平均粒度为4—5微米)/ cm^3 蒸馏水)滴落在球上。采用光学显微镜,测量所得磨蚀坑的尺寸。在所有情况下,观察球形坑;根据下式计算相应的磨蚀体积V:

$$[0090] \quad V = \pi d^4 / (64R)$$

[0091] 其中R是球的半径,和d是坑的表面弦直径[Rutherford, K. L., Hutchings, I. M., J Test. Eval., 25, 250 (1997)]。为了校正磨蚀坑的测量直径(d. sup. 1)(它典型地由被糙化或“磨损”圆形区域包围的中心球形坑组成),采用下述经验式(根据Trezona等人[Trezona, R. I., Hutchings, I. M., Wear, 235, 209 (1999)]):

$$[0092] \quad \text{对于 } 0.5\text{mm} \leq d \leq 2.193 \text{ 来说, } d = (d' - 0.1407) / 0.9358$$

$$[0093] \quad \text{对于 } d > 2.193\text{mm} \text{ 来说, } d = d'$$

[0094] 对于均匀材料的磨蚀来说,认为磨蚀体积与滑动直径S和法向力N的乘积成正比:

$$[0095] \quad V = k \times S \times N$$

[0096] 它定义了磨蚀系数k。

[0097] 实施例1

[0098] 烧结GUR 4020,并测定烧结过的GUR 4020的卡毕冲击强度为 $191\text{kJ}/\text{M}^2$ 。

[0099] 实施例2

[0100] 重复实施例1,所不同的是在烧结之前压实GUR 4020。测定压实和烧结过的GUR 4020的卡毕冲击强度为 $202\text{kJ}/\text{M}^2$ 。

[0101] 实施例3

[0102] 烧结GUR 1020,并测定到烧结过的GUR 1020的抗疲劳裂纹生长为 $1.25\text{MPa}/\text{m}^{1/2}$ 。

[0103] 实施例4

[0104] 重复实施例3,所不同的是在烧结之前压实GUR 1020。测定到压实和烧结过的GUR 1020的抗疲劳裂纹生长为 $1.32\text{MPa}/\text{m}^{1/2}$ 。

[0105] 实施例5

[0106] 根据以上在这一实施例部分的引言部分中提及的工序,烧结GUR4120的各种样品,所不同的是并非所有样品在 200°C 下在20MPa保持10分钟。具体地,制备样品,在 200°C 、20MPa下分别保持10分钟(即正常的工序)、30分钟、100分钟和1000分钟。测定这些样品的磨蚀系数并在图2中以三角形形式示出。

[0107] 实施例6

[0108] 重复实施例5,所不同的是在烧结之前压实所有样品。测定这些样品的磨蚀系数并

在图2中以正方形形式示出。

[0109] 实施例7

[0110] 压实GUR 4020的样品。在室温下采用 γ 射线或者在室温下采用电子(10MeV),辐照压实的样品。样品接受的 γ 射线的剂量在各样品当中不同,且范围为0—15MRad。接受电子(e-电子束)辐射的样品全部接受7MRad的剂量。随后,烧结样品并测定其卡毕冲击强度。图3中示出了结果,其中用实心三角形(▲)表示 γ 射线辐照过的样品和用空心三角形(△)表示e-电子束辐照的样品。

[0111] 实施例8

[0112] 压实和随后烧结GUR1020的样品。在125°C下和在7MRad的剂量下,用E-电子束辐照如此获得的样品,借助在150°C下热处理9小时(高温高于GUR 1020的熔融温度)。在9小时之后,允许样品冷却到室温。测定到如此获得的样品的抗疲劳裂纹生长为0.92MPa/m^{1/2}。

[0113] 实施例9

[0114] 重复实施例8,所不同的是省去压实。测定到如此获得的样品的抗疲劳裂纹生长为0.84MPa/m^{1/2}。

[0115] 实施例10

[0116] 压实GUR 1020的样品。烧结压实过的样品,并在烧结过程中,采用E电子束,在7MRad的剂量下辐照样。因此,在压实之后,但在烧结之中(熔体辐照)引发交联。测定到如此获得的样品的抗疲劳裂纹生长为0.89MPa/m^{1/2}。

[0117] 在描述了本发明的具体实施方案的基础上,要理解可容易地做出或者可暗示本领域的技术人员做出各种改性,因此仅仅通过下述权利要求的精神和范围来限制本发明。

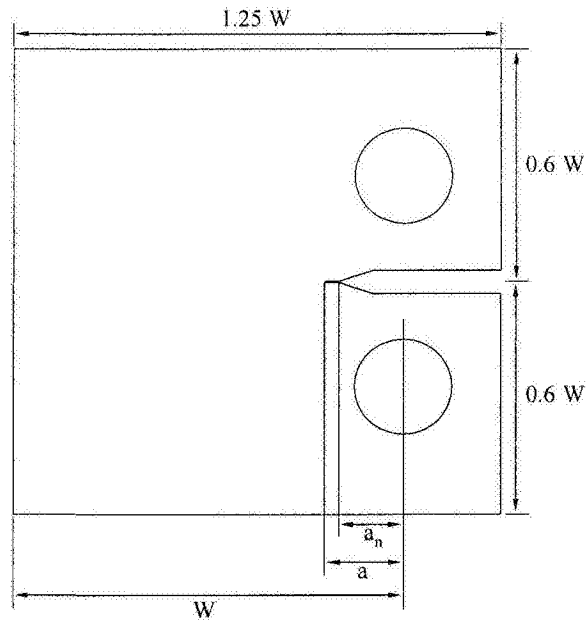


图1

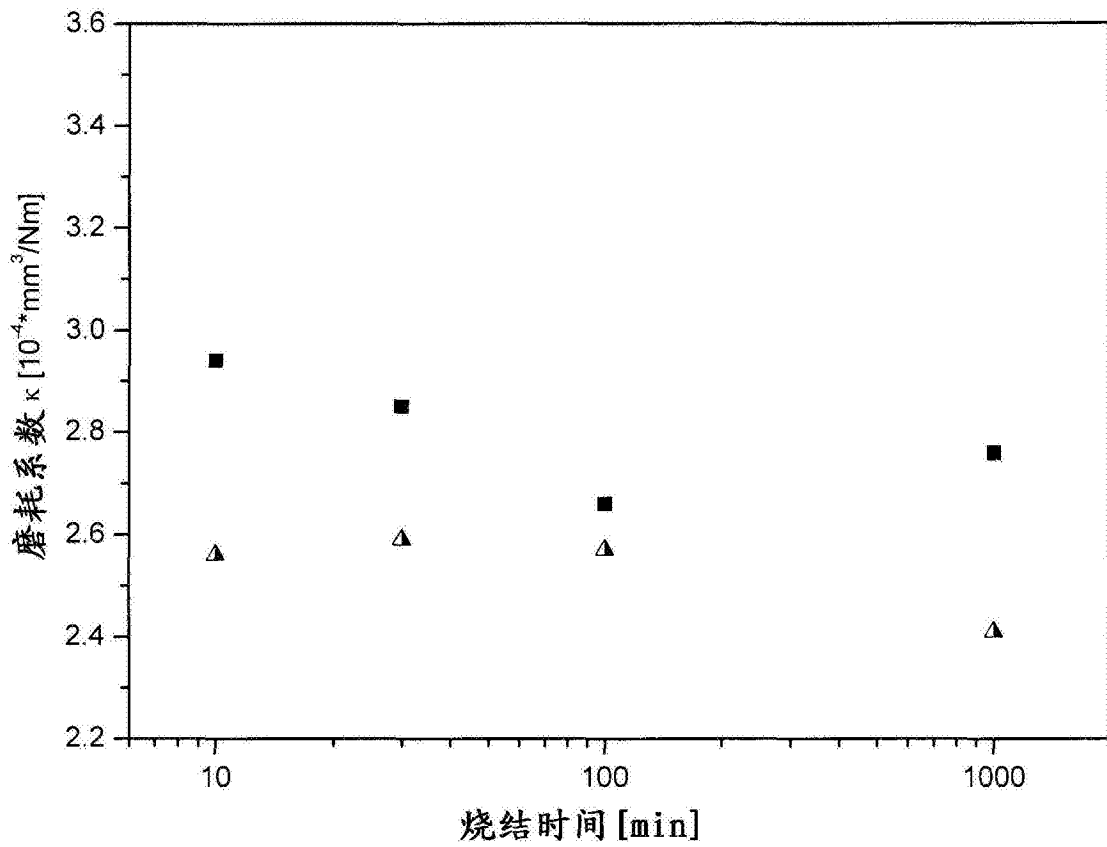


图2

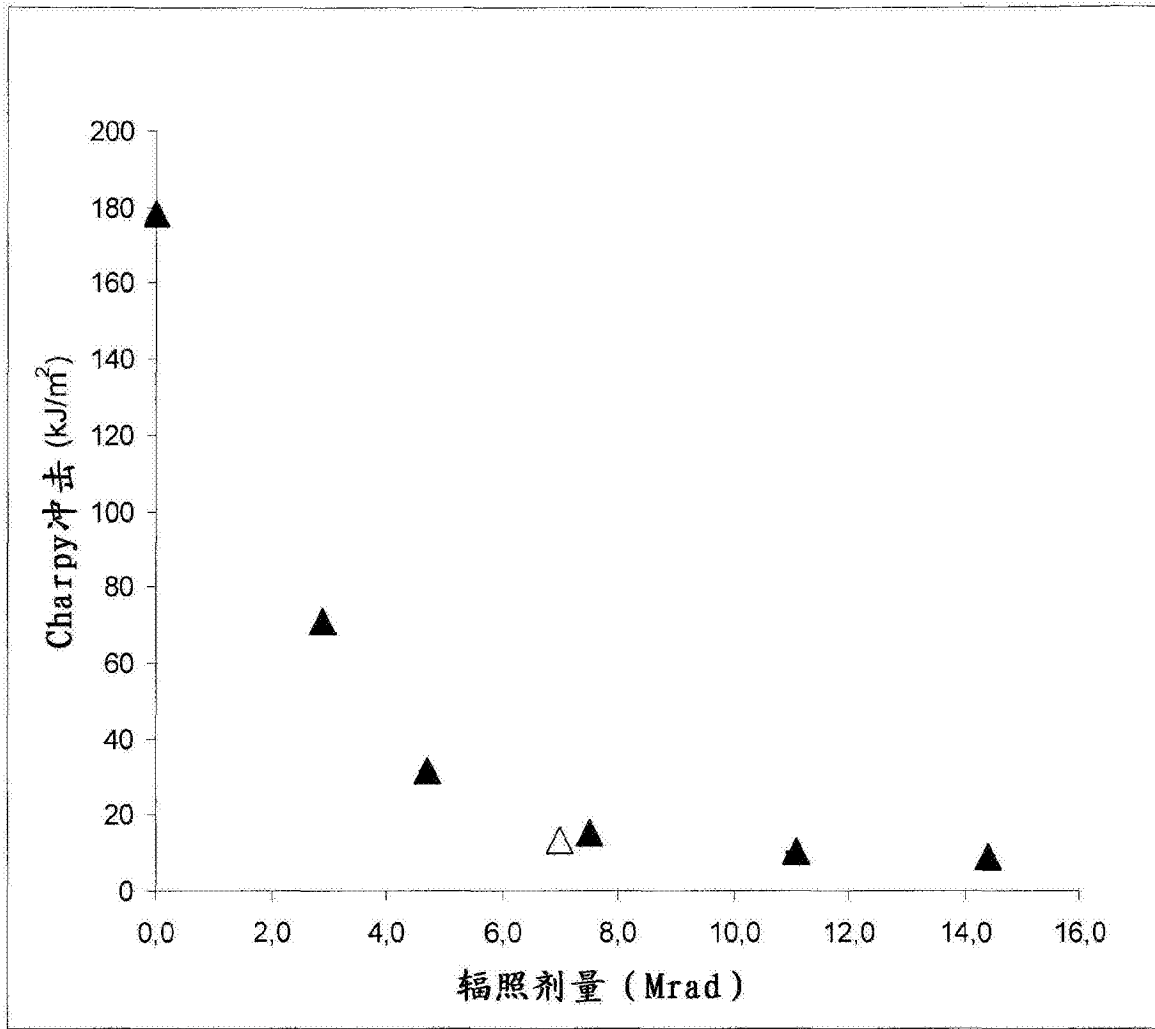


图3