

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20170517.002

基于纳米压痕法的羟基磷灰石/聚乳酸 复合材料力学性能表征

冀晓媛, 蔡银, 谢安, 刘俊亮, 朱沛志, 张明*
(扬州大学 化学化工学院, 扬州 225002)

摘要: 采用准静态和动态纳米压痕技术研究了羟基磷灰石/聚乳酸(HA/PLA)复合材料在微纳尺度的表面力学性能。在静态模式下研究了保载和卸载时间对模量和硬度测试结果的影响。结果发现,当保载时间小于 45 s 时,由于蠕变使保载和卸载时间对测试结果产生显著影响;保载时间短且卸载时间长时,在卸载段会形成“鼻子”,为了避免“鼻子”选择保载时间为 45 s。在动态模式下研究了材料的动态力学性能,结果表明,存储模量和硬度均随着压入深度的增加而减小。压痕和划痕实验结果均表明:HA 显著提高了 PLA 的力学性能,与纯 PLA 相比,9wt% HA/PLA 复合材料的模量增加了 35.5%,硬度增加了 44.7%,蠕变深度下降了 9.5%,相同载荷下的最大划痕深度和残余深度均小于纯 PLA,表现出良好的弹性恢复能力和抗变形能力。

关键词: 聚乳酸复合材料; 纳米压痕; 蠕变行为; 划痕测试; 力学性能

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2018)03-0553-11

Mechanical properties of hydroxyapatite/polylactic acid composites based on nanoindentation method

Ji Xiaoyuan, CAI Yin, XIE An, LIU Junliang, ZHU Peizhi, ZHANG Ming*
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225002, China)

Abstract: Quasi-static and dynamic nanoindentation techniques were performed to study the surface mechanical properties of hydroxyapatite/polylactic acid (HA/PLA) composites on the nanoscale. The mechanical responses (modulus and hardness) of the composite were obtained by changing the loading and holding time in the static mode. The effects of these experimental parameters on nanoindentation measurement were also discussed. It is found that the loading and unloading time have a significant effect on the experimental results due to creep deformation when the holding time is less than 45 s. It is also found that a “nose” may appear in the unloading segment of the load-displacement curve during nanoindentation when the holding time is short and the unloading time is long. The holding time was set to 45 s in order to avoid the influence of the “nose”. The dynamic nanomechanical properties of the material were investigated in the dynamic indentation mode. The results show that the storage modulus and hardness decrease with the increase of the indentation depth. Both nanoindentation and scratch test show that HA improves the mechanical properties of PLA obviously. Comparing with pure PLA, the modulus and hardness of 9wt% HA/PLA composite enhance by 35.5% and 44.7%. The creep depth of 9wt% HA/PLA composites decreases by 9.5%. The maximum depth and residual depth are fewer than that of pure PLA under the same load, showing the greater elastic recovery and resilience of HA/PLA composites.

Keywords: polylactic acid composites; nanoindentation; creep behavior; scratch test; mechanical properties

收稿日期: 2017-03-07; 录用日期: 2017-04-28; 网络出版时间: 2017-05-17 14:40
网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20170517.1440.004.html>
基金项目: 国家自然科学基金 (51273172)
通讯作者: 张明, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为高分子材料的复合及其功能化 E-mail: lxyzhangm@yzu.edu.cn
引用格式: 冀晓媛, 蔡银, 谢安, 等. 基于纳米压痕法的羟基磷灰石/聚乳酸复合材料力学性能表征[J]. 复合材料学报, 2018, 35(3): 553-563.
JI Xiaoyuan, CAI Yin, XIE An, et al. Mechanical properties of hydroxyapatite/polylactic acid composites based on nanoindentation method[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(3): 553-563 (in Chinese).

寻找具有优良性能的骨修复材料一直都是骨材料领域的研究热点。人们基于仿生学原理将具有生物相容性的纳米羟基磷灰石(HA)与可生物降解的聚乳酸(PLA)复合^[1-2]可得到相比传统材料力学性能优异的材料,被广泛应用于骨科固定材料及组织工程中骨与软骨组织的构建和再生^[3-4]。对于承载载荷的骨材料,往往要评价力学性能的好坏,而对于植入骨材料的表面力学性能也是考察的重点,例如研究植入骨与人体骨的接触面,这种接触面具有传递载荷的作用(拉伸、压缩、扭转等),因此需要了解材料的表面力学性能^[5-6]。

近些年纳米压痕测试技术由于其极高的空间分辨率、高的位移和载荷分辨率,成功实现了对微型化、局部不均匀特征材料、高分子材料^[7-10]及其薄膜结构^[11]等材料表面微区力学表征。大量的文献也报道了纳米压痕对生物材料^[12-15]微纳尺度力学性能的测试,如高交联的超高分子量聚乙烯^[16]、陶瓷粉末和功能梯度生物活性复合材料^[17]。纳米压痕技术是根据在最大载荷下压头压入深度的变化来反映材料的力学性能。对于弹塑性材料,常用 Oliver and Pharr 模型来计算材料的模量和硬度^[18]。Sun 等^[19]使用准静态和动态纳米压痕技术详细考察了三种生物材料在层状长度范围内的黏弹性行为,指出断裂韧性由能量耗散机制决定。Wright-charlesworth 等^[20]研究了 PLA 在磷酸盐缓冲溶液降解后的表面力学性能,表征了 PLA 的模量和硬度在不同浸泡时间和横截面上不同位置的差异。HA/PLA 复合材料具有显著的黏弹特性,准静态压入(Quasi-Static Indentation)因受载荷频率和加载方式等方面的制约不能全面反映材料的黏弹性,而利用动态压入(Dynamic nano DMA Indentation)测试方法可以克服这一问题^[21-25]。纳米压痕动态测试中运用交变力测量黏弹性材料的动态特性,如存储模量、损耗模量和硬度。

本文主要利用准静态测试与动态纳米压痕技术分析了复合材料在微纳尺度的力学性能,并通过蠕变行为和划痕测试研究了复合材料的尺寸稳定性,从多种实验方法系统的探讨了 HA 含量对 HA/PLA 复合材料的增强效果。

1 实验材料及方法

1.1 HA/PLA 复合材料的制备

将市售的聚乳酸(PLA)(Nature Works 公司,

美国)作为基体,纳米羟基磷灰石(HA)颗粒作为增强颗粒,利用 Mini JeTII 微型注射成型仪(Thermo 公司,美国)将材料共混,使其充分混合均匀。加工时融腔温度为 180℃,模具温度为 65℃,注射及保压压力为 6×10^7 Pa,保压时间为 15 s。最终制成尺寸为 60.0 mm 测试样条。测试之前利用切片机(Leica)切平样品表面,经处理后的样品粗糙度 $R_a < 5$ nm,满足测试要求。将具有光滑表面的样品用胶黏剂固定在铁基片上,最后将铁基片安放在具有磁性的工作台上。

1.2 实验方法

1.2.1 HA/PLA 的微观形貌表征

为了观察 HA 颗粒在 PLA 基体中的分散情况,利用扫描电镜(SEM)(Carl Zeiss Supra55,德国)和透射电子显微镜(TEM)(Philips Tecnai 12,荷兰)进行观察。

1.2.2 纳米压痕测试

纳米压痕实验采用美国海思创 Hysitron TI950 原位纳米力学测试系统,该系统具有极高的位移和载荷分辨率(载荷分辨率 < 1 nN,位移分辨率 < 0.006 nm)。根据是否在压头上施加动态力,分为准静态压入(Quasi-Static Indentation)测试和动态压入(Dynamic nano DMA Indentation)测试两种模式。

(1)准静态压痕测试:根据 Oliver & Pharr 弹性接触原理,利用最大载荷 $P_{\max}$ 、最大压入深度 $h_{\max}$ 、最大接触深度 h_c 和卸载刚度 S 可以获得弹性模量 E_r 和硬度 H :

$$H = \frac{P_{\max}}{A_c} \quad (1)$$

$$E_r = \frac{S \sqrt{\pi}}{2 \sqrt{A_c}} \quad (2)$$

式中: H 为硬度; $P_{\max}$ 为最大载荷; A_c 为压头与材料接触表面的投影面积,对于 Berkovich 压头, $A_c = 24.5 h_c^2$ 。压头面积函数可根据在标样熔融石英上校准得到,熔融石英的弹性模量为 69.6 GPa; S 是卸载段初始段的斜率, A_c 为接触面积。

由于黏弹性材料的力学性能不仅依赖于载荷和温度,力的作用时间、加载历史等条件对其变形影响显著,为了分析弹性模量和硬度测试结果的可能影响因素,在准静态模式下探究了不同的保载时间、卸载速率对纯 PLA 力学性能的影响。接着选用合适的保载和卸载时间,载荷为 10 000 μ N,对

纯 PLA 和 HA/PLA 复合材料准静态压入,比较其模量和硬度。采用梯形加载方式和曲率半径为 100 nm 的 Berkovich 金刚石压头,每组实验在不同的位置选取 9 个点,压入点的间隔为 15 μm 。最后测试了 HA 含量为 5wt% 的 HA/PLA 复合材料微区硬度,载荷为 30 μN ,压痕点相邻间距为 1.2 μm ,测试长度为 48 μm ,并利用扫描探针显微镜(SPM)原位成像技术分析压痕形貌。

(2)动态压痕测试:选择系统中的 NanoDMA®II 模块可以实现动态测试,将一个较小的动态正弦载荷叠加在一个较大的准静态力上,通过三板式电容传感器探测动态力引起的动态位移振幅和相位差,根据连续刚度测试原理及 Oliver & Pharr 原理,可以计算构成黏弹性材料复合模量的两大重要物理量存储模量 E' 和损耗模量 E'' 。存储模量是刚度或相位对动态力的响应,代表加卸载过程中由于弹性恢复存储的能量,而损耗模量则与材料的阻尼特性有关,表示由于滞后被耗散的能量,往往用于产生热量。计算公式如下:

$$E' = \frac{k_s \sqrt{\pi}}{2 \sqrt{A_c}} \quad (3)$$

$$E'' = \frac{\omega C_s \sqrt{\pi}}{2 \sqrt{A_c}} \quad (4)$$

式中: k_s 和 C_s 是样品的刚度和阻尼系数; ω 是频率; A_c 是接触面积。

采用 NanoDMA®II 首先研究了材料的存储模量和硬度随深度的变化趋势。使用 Berkovich 金刚石压头,曲率半径为 100 nm,测试频率为 200 Hz,最大静态力为 6 000 μN ,动态力设定的值要满足使动态位移振幅在 1~2 nm 之间,选择不同的位置测试 9 次。测试中随着加载载荷不断增加,位移也不断增加,传感器连续不断的探测该过程中位移的变化、动态位移振幅及相位差,从而得到存储模量和硬度随深度的变化关系。蠕变行为也是黏弹性材料很常见的特征之一,实验中最大载荷在 1 s 内快速加载,然后在最大载荷为 6 000 μN 下保载 400 s,动态载荷频率为 200 Hz,记录保载段位移-时间变化关系。

最后探究了复合材料的抗磨损性能。利用 90° 的圆锥形金刚石压头对样品进行了划痕测试,纵向力在划痕过程中从 0 逐渐增大到 6 000 μN ,在 30 s 内划出 10 μm 的痕迹。划痕结束后针尖立即采用较小的力扫描样品表面,获得 SPM 图像,利用 SPM 对划痕印迹进行原位分析。

2 结果与讨论

2.1 HA/PLA 的微观形貌

图 1 为不同 HA 含量的 HA/PLA 复合材料的 TEM 和 SEM 图像。可以发现,当 HA 颗粒含量较少时,颗粒在 PLA 基体中分散均匀,当含量达到 13wt% 时,颗粒之间出现团聚现象。由图 1(g) 可以看出,PLA 基体内部出现了孔洞结构,可能由于 HA 增强颗粒填充量较大时,颗粒难以与基体很好地相容而造成局部颗粒团聚,这种结构很容易导致材料力学性能的下降。

2.2 HA/PLA 的准静态力学性能

2.2.1 保载时间对模量和硬度的影响

图 2 为纯 PLA 在最大载荷为 10 000 μN 时,保载不同时间的力-位移曲线(加载和卸载时间均为 5 s)及保载 5 s 和 45 s 后压痕 SPM 图像。由图 2(a) 可以看出,加载段曲线几乎完全重合,随着保载时间的增加,保载段平台不断增长,当保载时间超过 45 s 之后,压入深度基本保持不变,卸载段曲线重合。由于材料具有黏弹性,形变对时间具有依赖性,导致保载段出现平台,超过 45 s 后卸载曲线重合,说明当保载时间在 45 s 时材料蠕变行为结束。从图 2(b) 和图 2(c) 压入过后的 SPM 图像中也可以看出,保载 45 s 压痕深度较之 5 s 的大,并且压痕呈现与 Berkovich 针尖相同的形状。

表 1 列出了不同保载时间下纯 PLA 的最大压入深度、接触刚度、模量和硬度值。很显然,随着保载时间的增加,最大压入深度增大,到 45 s 之后,压入深度增加缓慢。接触刚度和模量值随着保载时间的增大有一定程度升高,而硬度略有减小。

2.2.2 卸载速率对 PLA 模量和硬度的影响

图 3 为保载时间分别为 1 s 和 45 s 时不同卸载速率下纯 PLA 的力-位移曲线。由图 3(a)~3(d) 可见,当保载时间为 1 s 时,保载段平台较短,卸载时间达到 40 s 时,卸载段压入深度随着载荷的减小反而有所增加,即“鼻子”现象^[26],如图 3(c) 和图 3(d) 所示;当保载时间为 45 s 时,如图 3(e)~3(h) 所示卸载段均未出现“鼻子”。由此推断保载时间短且卸载时间充分即可出现“鼻子”,这是由于保载较短时,蠕变尚未完全,若卸载时间充分,在保载段来不及发生的蠕变形变将在卸载段被释放;若卸载速率较快,残余的蠕变形变来不及释放,就会避免“鼻子”的产生,如图 3(a) 和图 3(b) 所示。同样也可说明当保载 45 s 时,蠕变在保载段基本释放完

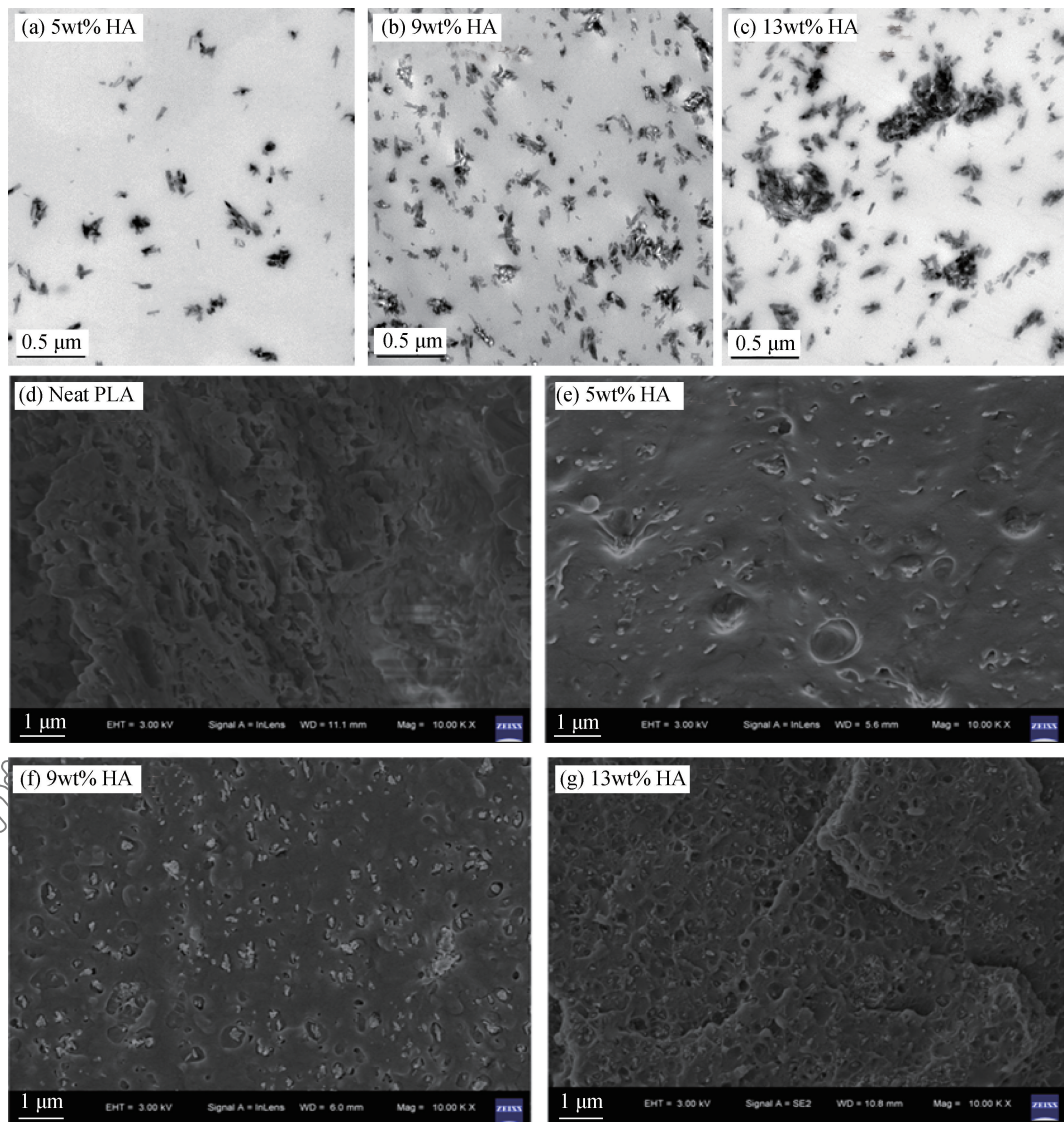


图 1 HA/PLA 复合材料 TEM 和 SEM 图像
Fig. 1 TEM and SEM images of HA/PLA composites

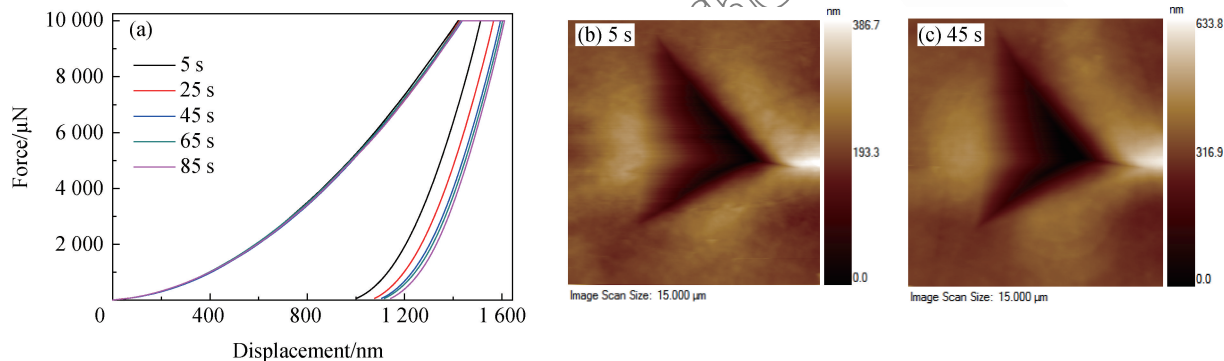


图 2 纯 PLA 在不同保载时间下力-位移曲线(a)及保载时间分别为 5 s(b)和 45 s(c)后压痕扫描探针显微镜(SPM)图像
Fig. 2 Force-displacement curves of neat PLA at different holding time(a) and scanning probe microscope(SPM) images after indentation with the holding time being 5s (b) and 45s(c)

全，与图 2(a)中的分析结果相一致。另外发现，当卸载时间为 0.05 s 时，卸载段悬挂在半空，说明压头已脱离样品表面，如图 3(a)和图 3(e)所示。综上所述，为了能够准确计算模量的大小，应该避免“鼻

表 1 不同保载时间下纯 PLA 的最大压入深度、接触刚度、模量和硬度

Table 1 Maximum depth, contact stiffness, modulus and hardness of neat PLA at different holding time

Holding time/s	$h_{\max}$ /nm	Stiffness/ $(\mu\text{N}\cdot\text{nm}^{-1})$	Modulus/GPa	Hardness/GPa
5	1512	35.66	4.720	0.2290
25	1566	36.84	4.740	0.2100
45	1594	37.85	4.750	0.2000
65	1603	38.27	4.770	0.1980
85	1611	38.68	4.780	0.1950

Note: $h_{\max}$ —Maximum depth.

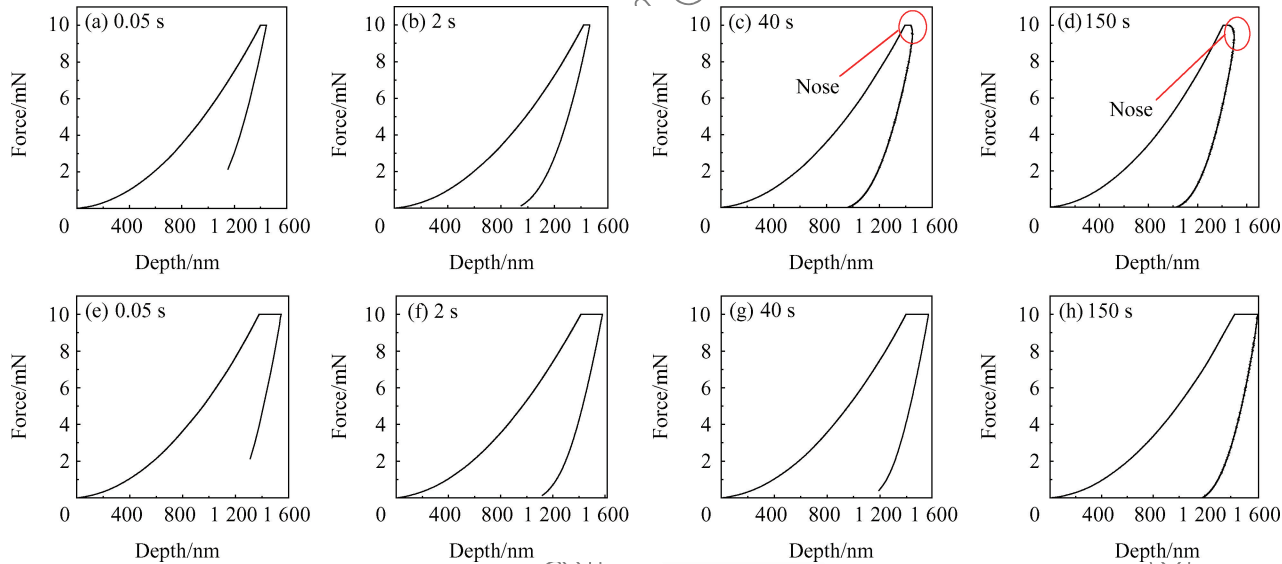


图 3 保载时间分别为 1 s 和 45 s 时纯 PLA 在不同卸载速率下的力-位移曲线

Fig. 3 Force-displacement curves of neat PLA under different unloading time with holding time being 1 s and 45 s

((a)–(d) Holding time 1 s; (e)–(h) Holding time 45 s)

子”并使蠕变进行完全, 这里选择 45 s 作为最佳保载时间。由图3(c)和图 3(d)可以看出, 蠕变影响纯 PLA 卸载段的形状, 从而影响力学性能的测试结果。图 4 为保载时间分别为 1 s 和 45 s 时纯 PLA 在不同卸载速率下的刚度、模量和硬度图。从图 4(a)和图 4(b)可以看出, 当保载时间为 1 s 时, 卸载刚度和模量均随着卸载速率的增加而减小, 而保载时间为 45 s 时, 卸载刚度和模量基本不变。这是由于刚度 $S = \frac{dp}{dh}$, dp 为卸载载荷的变化值, dh 为卸载初始段位移的变化值, 主要包含弹性恢复 (dh_e) 和黏性变形 (dh_v) 组成, dh_e 为负, 是一个与卸载速率无关的量, 而 dh_v 为正, 代表蠕变释放。在卸载初期, 以弹性回复为主, 由于黏性蠕变使 $|dh| = |dh_e + dh_v| \leq |dh_e|$, 随着卸载时间增加, 黏性造成 dh_v 增加, 导致 dh 减小, 因此卸载刚度随着卸载速率的减小而增大。

根据公式 $E_r = \frac{S\sqrt{\pi}}{2\sqrt{A}}$, 模量与刚度正相关, 因

此随着卸载速率的增加, 模量表现出相同的变化规律。当保载时间为 45 s 时, 由于蠕变在保载段充分释放, 黏性变形在卸载段基本可以忽略, 即 dh 主要由 dh_e 决定, 而弹性回复对卸载速率不敏感, 因此随着卸载速率的变化, 卸载刚度和弹性模量的值基本不变。由于 $H = \frac{P_{\max}}{A_c}$, 当保载时间为 1 s 时蠕变不完全, 随着卸载时间的增加, 压入的深度不断增加, 接触面积随之增大, 因此硬度随着卸载时间的增大而减小, 即随着卸载速率的增大而增大, 如图 4(c)所示; 保载时间为 45 s 时, 黏性释放基本可以忽略, 压入深度随着卸载时间的增大基本保持不变, 因此硬度在较大的卸载速率变化范围内基本不变。

2.2.3 不同 HA 含量的 HA/PLA 模量和硬度

图 5 为 HA 含量不同的 HA/PLA 复合材料的模量和硬度。可以看出, 随着 HA 填充量的增加, HA/PLA 复合材料的弹性模量和硬度均有所增加,

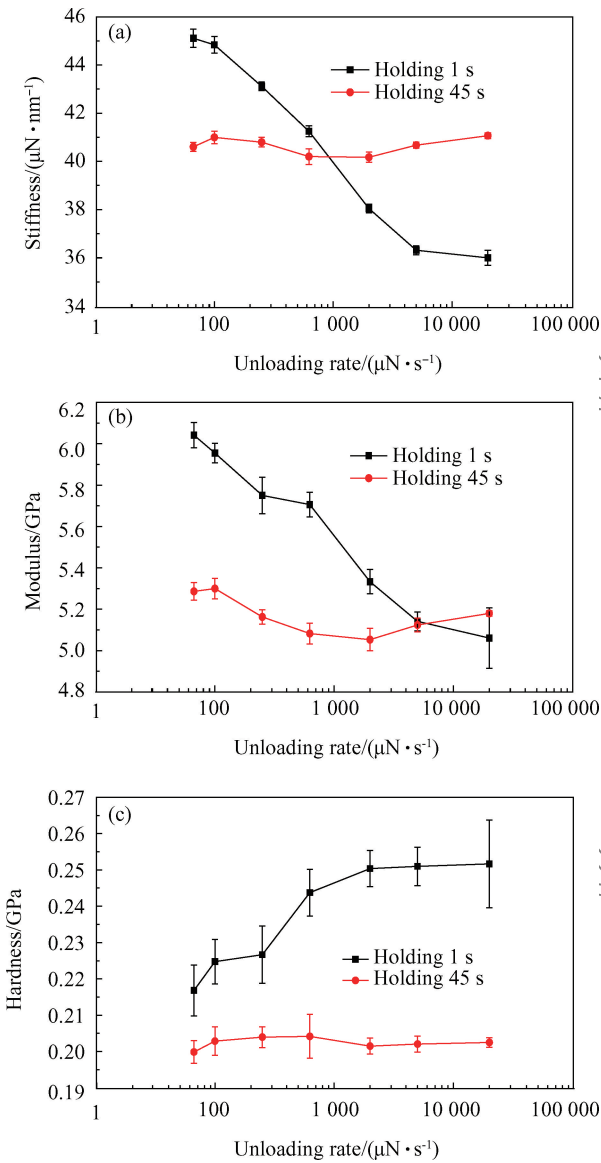


图4 保载时间为1 s和45 s时纯PLA在不同卸载速率下的刚度、模量和硬度

Fig. 4 Stiffness, modulus and hardness of neat PLA at different unloading rates holding for 1 s and 45 s

达到9wt%时增强效果最好,与纯PLA相比,HA/PLA的模量增加了35.5%,硬度增加了44.7%,之后随着填充量的继续增加,模量和硬度的值有所下降。HA含量小于9wt%时,颗粒在基体中分散均匀,当PLA基体受到压头压力时,增强体颗粒与基体强大的界面结合力使外部压力有效的传递给增强体,从而使HA/PLA复合材料能够抵抗外部压力,使其具有优异的力学性能。当填充量达到13wt%时,从图1(g)SEM图像中可以看出,纳米颗粒与基体间相容性变差,出现孔洞结构,可能导致部分载荷无法从基体向增强颗粒传递,削弱了材

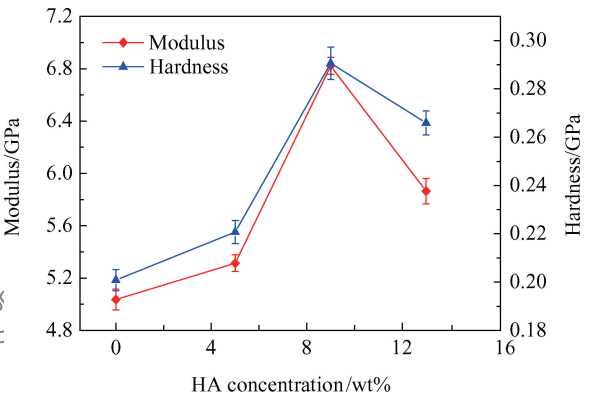


图5 不同HA含量的HA/PLA复合材料的模量和硬度
Fig. 5 Modulus and hardness of PLA composites with different HA contents

料的力学性能。

2.2.4 HA含量为5wt%的HA/PLA复合材料微区压痕数据

为了观察HA/PLA复合材料的微区硬度,压痕点需要紧密,用以提高测试分辨率,同时也要避免压痕相互重叠,经过多次实验后选用最大载荷为30 μN ,相邻间距为1.2 μm 。图6(a)为HA含量为5wt%的HA/PLA复合材料的微区硬度分布,图6(b)为压痕过后对应的SPM图像。可见,在50 μm 的长度范围内,硬度差异明显,较小的纳米硬度值为0.38~0.55 GPa,可以认为是PLA基体的硬度,较大的纳米硬度值约为0.9 GPa,可以推断压痕点位于增强颗粒上。此外对应的SPM图像显示,在相同的载荷下,有的压痕塑性变形较小,说明增强颗粒提高了复合材料的纳米硬度。

2.3 HA/PLA的动态力学性能

图7为NanoDMA®II方法测试的不同HA含量的HA/PLA复合材料不同深度下的存储模量和硬度。可以看出,随着压入深度的增加,HA/PLA复合材料的弹性模量和硬度均有所下降,此结果与文献[27-28]一致。这可能是由于在压入方向上材料表现出不同的晶体形态造成。由于在浅压入深度时,样品表面粗糙度和针尖尖端加工缺陷对测试结果有较大的影响,本实验从压入深度大于100 nm处进行分析。同时发现,含有纳米HA颗粒的HA/PLA复合材料存储模量和硬度均大于纯PLA,并且纯PLA的最大压入深度最大,HA含量为9wt%的HA/PLA复合材料最大压入深度最小,模量和硬度最高,表现出优异的抵抗变形的能力,与准静态测试结果保持一致。需要指出的是,相同深度下

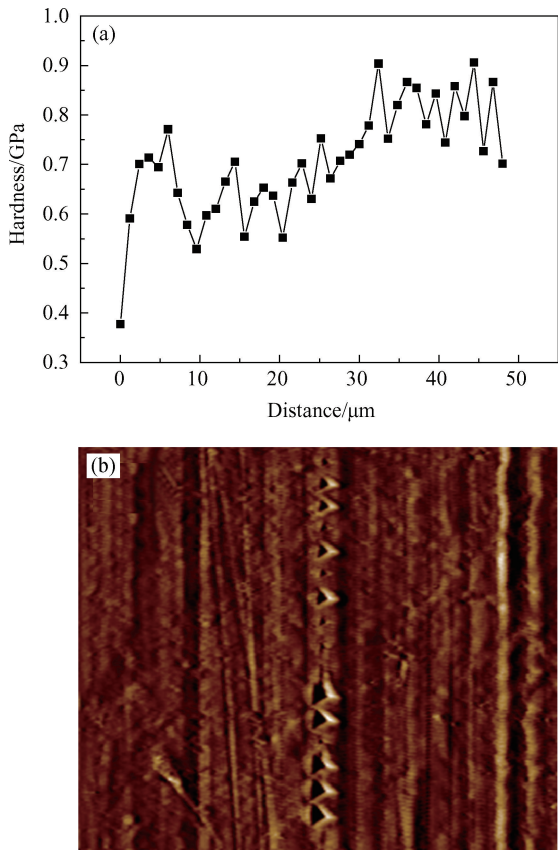


图 6 5wt% HA/PLA 复合物微区硬度分布曲线(a) 和与(a)对应的部分压痕点的 SPM 图像(b)
Fig. 6 Hardness distribution of 5wt% HA/PLA composite in microdomain (a) and SPM image of partial indentation points (b)(corresponding to (a))

准静态测得的模量和硬度值小于 NanoDMA®II 测得的结果, 这是由于前者是在低频率下测得的, 而后者是在动态力频率为 200 Hz 下测得的, 高频下分子链运动缓慢, 难以变形, 因此表现为较高的模量和硬度值。

图 8 为典型的纯 PLA 和 HA/PLA 复合材料的力-位移曲线。可以看出, 尽管在测试中设置相同的应变速率, 不同 HA 含量的 HA/PLA 复合材料在加载阶段的斜率具有明显差异。HA/PLA 复合材料的加载段斜率均大于纯 PLA, 并且 HA/PLA 复合材料的最大压入深度均小于纯 PLA, 说明添加增强颗粒 HA 后, 产生相同的变形需要更大的力。HA 含量为 9wt% 的 HA/PLA 复合材料的最大压入深度远小于纯 PLA, 增强效果最佳。

图 9 为保载时间为 400 s 时 HA/PLA 复合材料的蠕变位移-时间曲线。为了消除长时间保载时热漂对监测位移的影响, 选用测试系统中的“Nano

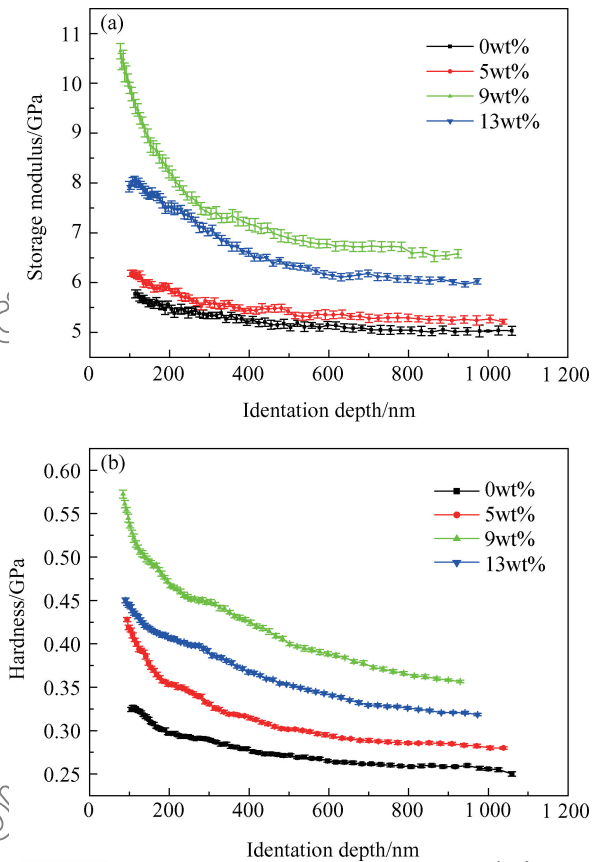


图 7 不同 HA 含量的 HA/PLA 复合材料在不同深度下的存储模量和硬度
Fig. 7 Storage modulus and hardness versus displacement of HA/PLA composites with different HA contents

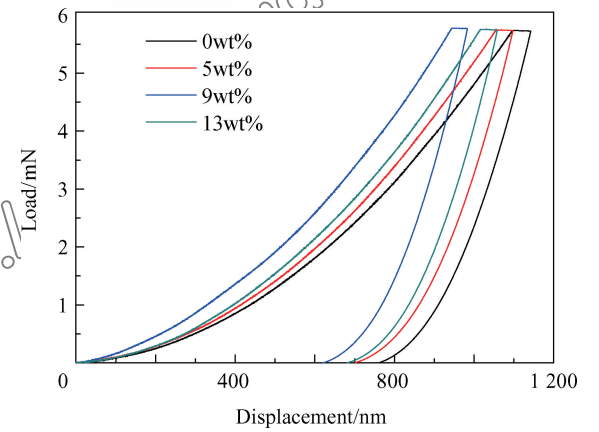


图 8 纯 PLA 和 HA/PLA 复合材料的力-位移曲线
Fig. 8 Load-displacement curves of neat PLA and HA/PLA composites

reference creep”方式, 频率为 220 Hz, 该动态模式可以有效的扣除由于热漂而引起的位移变化, 使保载阶段压入深度的变化完全归属于蠕变。由图 9 发现, 蠕变曲线分为瞬时蠕变和稳态蠕变两个阶段,

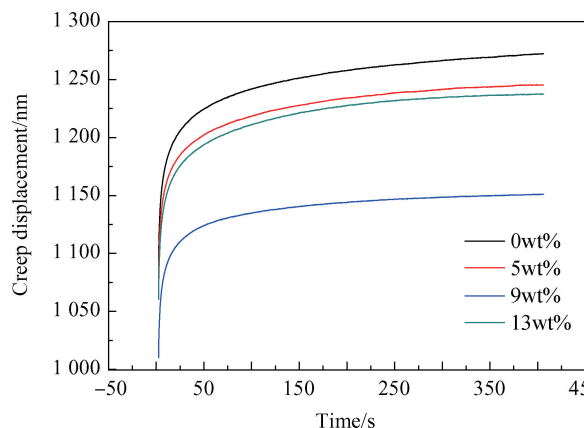


图9 纯PLA和HA/PLA复合材料的蠕变曲线

Fig. 9 Creep curves of neat PLA and HA/PLA composites

符合典型的高分子蠕变规律。在5 s之内随着时间的增大,蠕变位移迅速增加,而蠕变速率大幅度降低,此阶段表现为瞬时蠕变。接着5~400 s内位移增加速度变缓,位移随时间增加成线性增加,表现出明显的线性蠕变过程,此阶段为稳态蠕变过程。同时容易看出HA/PLA的压入蠕变深度均小于纯PLA。HA含量为9wt%时,起始蠕变深度最小,并且蠕变400 s后的压入深度为1 150 nm,明显小于纯PLA的蠕变压入深度。HA含量为9wt%的HA/PLA的压入蠕变深度与纯PLA相比下降了9.5%,尺寸稳定性最好,此结果与图5、图7和图8的结论相一致。

2.4 HA/PLA复合材料的划痕

划痕测试采用二维的三板电容型传感器,不仅能测试纵向压入深度和纵向力,还可以精准的检测出水平力和水平位移。大量报道利用划痕测试来评价膜材料与基底的结合能力,通常人们通过临界力的大小来预测膜材料的力学性能^[29-33]。临界力往往定义为在划痕过程中水平力或者纵向位移在某一瞬间发生突变所对应的纵向力,但是临界力往往受到断裂面的粗糙度和材料的厚度等因素的影响。划痕结束后针尖立即在原位扫描样品表面形貌。图10为纯PLA和13wt% HA/PLA复合材料在划痕过后的原位成像。可以看出,划痕过后,产生塑性变形,在边缘处有明显的凸起。图11是在最大载荷6 000 μN 条件下,纯PLA和13wt% HA/PLA复合材料的纵向位移。可以看出,13wt% HA/PLA复合材料的纵向位移是1 853 nm,小于纯PLA的纵向位移1 948 nm。

图12为纯PLA和13wt% HA/PLA复合材料

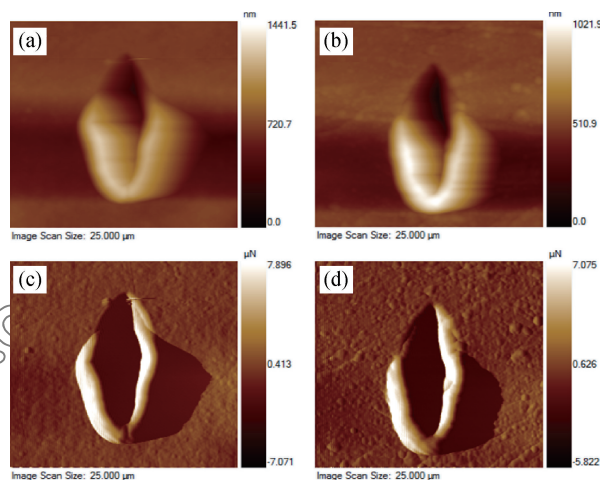


图10 划痕测试过后的纯PLA和13wt% HA/PLA的高度拓扑图像((a),(b))和力学拓扑图像((c),(d))

Fig. 10 Scanning Probe Microscopy images after ramping-force scratch test on neat PLA and 13wt% HA/PLA ((a), (b) Topographical images; (c), (d) Gradient images)

的最大划痕深度和残余划痕深度统计。最大划痕深度表示材料在最大临界力的作用下压头划出的深度(由图11得到)。通过SPM原位成像,压头对10 μm 划痕进行扫描可以得到样品表面划痕的残余深度(如图10所示),残余深度代表材料的塑性变形。分析图12可知,加入HA增强颗粒后,HA/PLA复合材料的最大划痕深度和残余深度均小于纯PLA,由最大划痕深度减去残余深度可得到恢复的弹性变形部分,13wt% HA/PLA可恢复变形占66.3%,高于纯PLA(59.6%),表现出优异的弹性恢复能力。

3 结论

(1) 利用微型注射成型仪实现了纳米羟基磷灰石(HA)颗粒与聚乳酸(PLA)的复合,SEM和TEM均显示,当HA含量低于9wt%时,纳米HA颗粒与PLA基体相容性好,并且均匀分散在基体中。

(2) 准静态压痕实验表明,当蠕变不充分时,保载和卸载时间影响力学性能的测试结果。当保载时间小于45 s时,由于蠕变尚不完全,HA/PLA复合材料的模量和硬度受保载时间的影响,超过45 s时,模量和硬度基本保持不变。当改变卸载速率时,保载时间1 s和45 s的情况大不相同。保载时间为1 s时,HA/PLA复合材料的蠕变在卸载段释放,刚度和存储模量随着卸载速率的增大而大幅度减小,硬度增大;而保载时间为45 s时,HA/

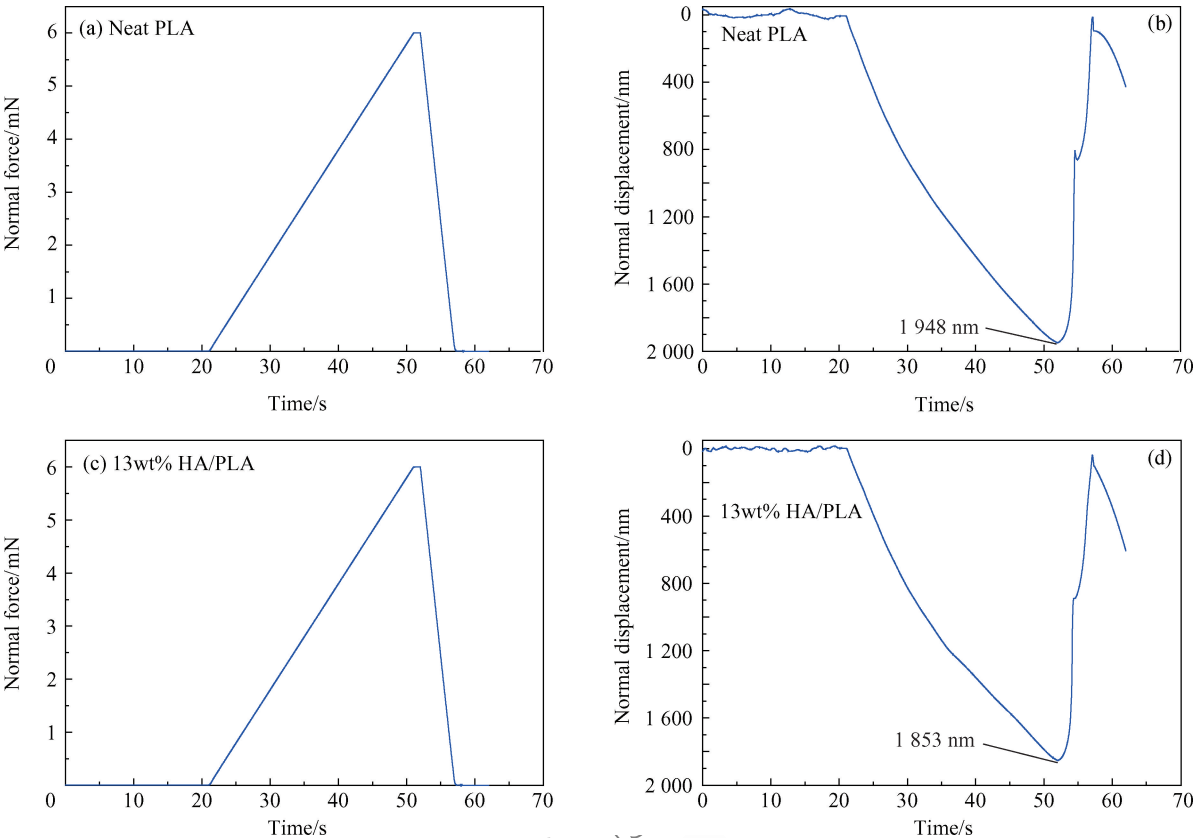


图 11 划痕模式下纯 PLA 和 13wt% HA/PLA 复合材料的纵向力和纵向位移与时间的曲线

Fig. 11 Plots of normal force and normal displacement versus time from a ramping-force scratch test on neat PLA and 13wt% HA/PLA

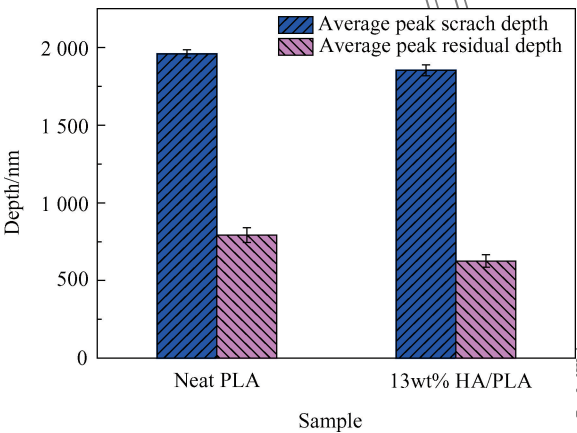


图 12 划痕模式下纯 PLA 和 13wt% HA/PLA 最大划痕深度和残余深度

Fig. 12 Average peak scratch depth and peak residual depth from the ramping-force scratch tests on neat PLA and 13wt% HA/PLA

PLA 复合材料的黏性变形在卸载段基本可以忽略, 力学性能不会随卸载速率的变化有较大波动。

(3) 当保载时间短且卸载时间长, 会产生“鼻子”, 为了准确计算模量, 应当避免“鼻子”并且使

蠕变在保载段释放完全, 选择保载 45 s 作为理想测试条件。

(4) 准静态、动态压入实验和划痕测试均显示 HA/PLA 复合材料的比纯 PLA 具有更好的抵抗变形的能力, 并且 HA 含量为 9wt% 的 HA/PLA 复合材料具有最优的力学性能, 与纯 PLA 相比, 模量和硬度分别增加了 35.5% 和 44.7%, 蠕变深度下降了 9.5%。HA 的加入可以使 PLA 基体所受的外部压力有效的传递到纳米 HA 颗粒上, 显著的提高 PLA 表面的弹性模量和硬度, 降低了蠕变, 使材料具有更高的尺寸稳定性和耐刮擦性能。

参考文献:

[1] THANH D T M, TRANG P T T, HUONG H T, et al. Fabrication of poly (lactic acid)/hydroxyapatite (PLA/HAp) porous nanocomposite for bone regeneration[J]. International Journal of Nanotechnology, 2015, 12(5-7): 391.

[2] THANH D T M, TRANG P T T, THOM N T, et al. Effects of porogen on structure and properties of polylactic

- acid/hydroxyapatite nanocomposites (PLA/HAp) [J]. *Journal of Nanoscience & Nanotechnology*, 2016, 16(9): 9450-9459.
- [3] LASPRILLA A J R, MARTINEZ G A R, LUNELLI B H, et al. Poly-lactic acid synthesis for application in biomedical devices: A review [J]. *Biotechnology Advances*, 2012, 30(1): 321-328.
- [4] FURUKAWA T, MATSUSUE Y, YASUNAGA T, et al. Histomorphometric study on high-strength hydroxyapatite/poly(L-lactide) composite rods for internal fixation of bone fractures [J]. *Journal of Biomedical Materials Research*, 2000, 50(3): 410-419.
- [5] BALAC I, USKOKOVIĆ P S, ALEKSIĆ R, et al. Predictive modeling of the mechanical properties of particulate hydroxyapatite reinforced polymer composites [J]. *Journal of Biomedical Materials Research*, 2002, 63(6): 793-799.
- [6] ALEKSENDRIĆ D, BALAC I, TANG C Y, et al. Surface characterisation of PLLA polymer in HAp/PLLA biocomposite material by means of nanoindentation and artificial neural networks [J]. *British Ceramic Transactions*, 2010, 109(2): 65-70.
- [7] WANG X, LI Y, WANG S, et al. Investigating the nanomechanical behavior of thermosetting polymers using high-temperature nanoindentation [J]. *European Polymer Journal*, 2015, 70: 360-370.
- [8] 付昆昆, 郑百林, 张佳宁, 等. 基于纳米压痕法的埃洛石纳米管/环氧复合材料力学性能表征 [J]. *复合材料学报*, 2015, 32(1): 32-38.
- FU K K, ZHENG B L, ZHANG J N, et al. Mechanical property characterization of halloysite nanotubes/epoxy composites based on nanoindentation method [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2015, 32(1): 32-38 (in Chinese).
- [9] 高雪玉, 杨庆生, 刘志远, 等. 基于纳米压痕技术的碳纤维/环氧树脂复合材料各组分原位力学性能测试 [J]. *复合材料学报*, 2012, 29(5): 209-214.
- GAO X Y, YUAN Q S, LIU Z Y, et al. In situ characterization of carbon fiber/epoxy composite by nanoindentation [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2012, 29(5): 209-214 (in Chinese).
- [10] 高莹, 史相如, 刘文林, 等. 氧化石墨烯/聚乙烯醇复合材料的纳米压痕实验及力学性能 [J]. *复合材料学报*, 2016, 33(1): 53-60.
- GAO Y, SHI X R, LIU W L, et al. Nanoindentation and mechanical properties of graphene oxide/poly(vinyl alcohol) composites [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2016, 33(1): 53-60 (in Chinese).
- [11] BHARDWAJ V, CHOWDHURY R, JAYAGANTHAN R. Nanomechanical and microstructural characterization of sputter deposited ZnO thin films [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 389: 1023-1032.
- [12] ZADPOOR A A. Nanomechanical characterization of heterogeneous and hierarchical biomaterials and tissues using nanoindentation: The role of finite mixture models [J]. *Materials Science & Engineering: C*, 2015, 48: 150-157.
- [13] KOHN J C, EBENSTEIN D M. Eliminating adhesion errors in nanoindentation of compliant polymers and hydrogels [J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2013, 20: 316-326.
- [14] VIVANCO J, JAKES J E, SLANE J, et al. Accounting for structural compliance in nano indentation measurements of bioceramic bone scaffolds [J]. *Ceramics International*, 2014, 40(8): 12485-12492.
- [15] CHANG A C, LIAO J D, LIU B H. Practical assessment of nanoscale indentation techniques for the biomechanical properties of biological materials [J]. *Mechanics of Materials*, 2016, 98: 11-21.
- [16] PARK K, MISHRA S, LEWIS G, et al. Quasi-static and dynamic nano indentation studies on highly cross linked ultra-high-molecular-weight polyethylene [J]. *Biomaterials*, 2004, 25(12): 2427-2436.
- [17] KUMAR R R, WANG M. Modulus and hardness evaluations of sintered bioceramic powders and functionally graded bioactive composites by nano-indentation technique [J]. *Materials Science & Engineering A*, 2002, 338(1-2): 230-236.
- [18] OLIVER W C, PHARR G M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology [J]. *Journal of Materials Research*, 2004, 19(1): 3-20.
- [19] SUN J, TANG M, WANG Y, et al. Quasi-static and dynamic nanoindentation of some selected biomaterials [J]. *Journal of Bionic Engineering*, 2014, 11(1): 144-150.
- [20] WRIGHT-CHARLESWORTH D D, MILLER D M, MISKIOGLU I, et al. Nanoindentation of injection molded PLA and self-reinforced composite PLA after in vitro conditioning for three months [J]. *Journal of Biomedical Materials Research*, 2005, 74A(3): 388-396.
- [21] ODEGARD G M, GATES T S, HERRING H M. Characterization of viscoelastic properties of polymeric materials through nano indentation [J]. *Experimental Mechanics*, 2005, 45(2): 130-136.
- [22] BOUAITA N, BULL S J, FERNEZ P J, et al. Dynamic nano indentation of some polyolefins [J]. *Polymer Engineering & Science*, 2006, 46(9): 1160-1172.
- [23] MOHANTY B. Dynamic nanomechanical response of nacre

- [J]. Journal of Materials Research, 2006, 21(8): 2045-2051.
- [24] FAINGOLD A, COHEN S R, WAGNER H D. Nano indentation of osteonal bone lamellae[J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2012, 9(3): 198-206.
- [25] JENG Y R, MAO C P, WU K T. Instrumented indentation investigation on the viscoelastic properties of porcine cartilage [J]. Journal of Bionic Engineering, 2013, 10(4): 522-531.
- [26] NGAN A H W, TANG B. Viscoelastic effects during unloading in depth-sensing indentation[J]. Journal of Materials Research, 2002, 17(10): 2604-2610.
- [27] ZHANG Y F, BAI S L, YANG D Y, et al. Study on the viscoelastic properties of the epoxy surface by means of nanodynamic mechanical analysis[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2008, 46(3): 281-288.
- [28] CHAKRAVARTULAA, ROMVOPOULOSK. Viscoelastic properties of polymer surfaces investigated by nanoscale dynamic mechanical analysis[J]. Applied Physics Letters, 2006, 88(13): 131901.
- [29] BEAKE B D. Relationship between mechanical properties of thin nitride-based films and their behavior in nano-scratch tests[J]. Tribology International, 2011, 44(4): 468-475.
- [30] BEAKE B D, LISKIEWICZ T W. Comparison of nano-fretting and nano-scratch tests on biomedical materials[J]. Tribology International, 2013, 63(7): 123-131.
- [31] SAINI K, MANOJ K R, LAHIRI D, et al. Quantifying bonding strength of CuO nanotubes with substrate using the nano-scratch technique [J]. Nanotechnology, 2015, 26(30): 305701.
- [32] MENG B, ZHANG F, LI Z. Deformation and removal characteristics in nano-scratching of 6H-SiC with Berkovich indenter[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2015, 31: 160-165.
- [33] MENG B, ZHANG Y, ZHANG F. Material removal mechanism of 6H-SiC studied by nano-scratching with Berkovich indenter[J]. Applied Physics A, 2016, 122: 247.