Ti-Si-N 复合膜的微结构及性能研究

农尚斌，喻利花，许俊华
（江苏科技大学材料科学与工程学院先进焊接技术重点实验室，江苏 镇江 212003）

［摘 要］ 为研究 Si 的加入及含量对薄膜结构和性能的影响，采用磁控反应溅射法制备了一系列不同 Si 含量的 Ti-Si-N 复合膜，采用 XRD、微力学探针和 SEM 研究了薄膜的微结构、力学性能和抗氧化性。结果表明：随着 Si 含量的增加，薄膜晶粒尺寸减小，硬度升高，抗氧化性能提高。Si 含量为 4% ~12%（原子数分数）时，晶粒尺寸随含量增加而急剧下降；当 Si 含量超过 9% 时，薄膜硬度处于峰值区；Si 含量在 7% 以上时，薄膜具有较高的抗氧化能力。探讨了 Ti-Si-N 复合膜硬度升高和抗氧化能力提高的机理。

［关键词］ 磁控溅射；Ti-Si-N 复合膜；微结构；性能
［中图分类号］TG174.444 ［文献标识码］A ［文章编号］1001 -3660(2008)02 -0045 -05

Microstructure and Properties of Ti-Si-N Nano-composites Deposited by Magnetron Sputtering

NONG Shang-bin, YU Li-hua, XU Jun-hua
(Key Lab. of Advanced Welding Technology, School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, China)

［**Abstract**］ A series of Ti-Si-N nano-composite thin films with different silicon content have been deposited by multi-target reactive magnetron sputtering in order to investigate the influence of silicon content on the microstructure and properties of thin films. The microstructure, mechanical properties and high temperature properties were studied with XRD, SEM and nanoindentation. The results show that it leads to grain refinement, hardness enhancement and improvement of high temperature properties as the Si content increases. The grain size decreases sharply as the silicon content increases at a silicon content of around 4% ~12%. The hardness remains at a high level at a Si content of 9% and above. The films show a high oxidation resistance at Si content of 7% and above. The mechanisms of hardness enhancement and improvement of oxidation resistance have been discussed.

［**Key words**］ Magnetron sputtering; Ti-Si-N films; Microstructure; Properties

0 引 言

TiN 薄膜具有高硬度、低摩擦因数等优良的综合力学性能，是研究得最早也是最多的硬质薄膜之一，作为工模具耐磨涂层得到了广泛应用。但随着机械加工业的迅速发展，切削刀具等对硬质涂层的性能，特别是在硬度和高温性能方面提出了更高的要求。研究表明[1-5]，在有些薄膜中添加 Si、Al 等元素可提高其硬度、高温稳定性、耐磨性及抗氧化性。最引人注目的是 Veprěk S 等人[6]用 CVD 法获得硬度高达 100GPa 的 Ti-Si-N 复合膜。这些实验结果无疑可以给人以启示：通过成分复合，可以显著改善或提升薄膜的力学性能。从有关文献看，对 Ti-Si-N 复合膜的研究多是集中在微结构、硬度和表面形貌等表征方面，而与实际应用密切相关的高温性能也多是关注其高温稳定性，对于其高温抗氧化性的报道较少。

本文采用磁控溅射法，通过控制靶的功率制备了不同 Si 含量的 Ti-Si-N 复合膜，研究了 Si 含量对其硬度、微结构及高温抗氧化性的影响。

1 试验内容

采用中科院沈科仪生产的 JGP-450 多靶磁控溅射设备在单晶硅片和不锈钢片上制备样品。阴极靶材（直径 75mm）分别为纯度 99.9% 的 Ti 和纯度 99.999% 的 Si，Ti 靶采用直流电源，溅射功率保持在 200W；Si 靶采用射频电源，功率分别为 30、60、90、120、150、180W。硅片和不锈钢片以丙酮和无水乙醇超声波清洗各 15min，热风吹干后放入真空室。真空度达 6.0×10^{-4}Pa 以上后，引入 Ar 和 N_2 的混合气体，Ar 和 N_2 纯度均为 99.999%。Ar 气的流量控制在 10.0mL/min，N_2 的流量为 2.0mL/min，工作气压保持在 0.36 ~0.40Pa。靶到基片的距离为 11cm。在制备样品前先单独引入 Ar 气，以在基片表面镀 5min 的 Ti 作为过渡层。取制备好的不锈钢基底薄膜样品，分别在普通烘炉中加热

［收稿日期］2007 -11 -22
［基金项目］国家自然科学基金资助项目（50574044）
［作者简介］农尚斌（1976 -），男，壮族，广西百色人，硕士，从事超硬纳米多层薄膜相关研究。

到不同温度保温 2h，进行抗氧化性试验，烘炉升温速度约为 18℃/min。

采用岛津生产的 X 射线衍射仪（XRD）XRD-6000 分析薄膜的微结构，使用日本电子公司生产的扫描电子显微镜（SEM，JSM6480）和与其配套的能量色散谱仪（EDS）分析薄膜的表面形貌和成分，使用德国生产的 Fischerscope HV 100 型微力学探针测定薄膜的显微硬度。

2 试验结果与讨论

2.1 微结构

图 1 是 Ti-Si-N 薄膜中 Si 靶溅射功率与薄膜中 Si 原子数分数的关系曲线（本文中的 Si 原子数分数或含量均指 Si 原子数占 Si + Ti 的原子数分数），可见 Si 含量与溅射功率成线性关系，当溅射功率达 150W 时，薄膜中 Si 的原子数分数达 28.34%，Si 含量变化的趋势与其它文献[7-8]相同，说明通过控制 Si 靶溅射功率可以控制复合膜中 Si 的原子数分数。

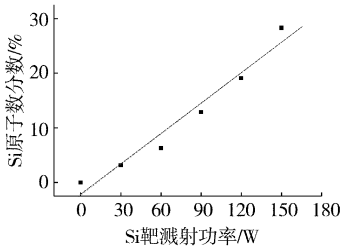


图 1 Si 溅射功率与原子数分数的关系图

Figure 1 Si content (atomic percent) as function of Si power

图 2 为不同 Si 含量 Ti-Si-N 复合薄膜的 XRD 图谱，图谱中仅出现 NaCl 型（B1）晶体结构的 TiN 的衍射谱线，说明薄膜中主要以 NaCl 型 TiN 为主，未有结晶态的 Si_3N_4 或 Ti-Si 相存在。由图 2 可知，在 Si 含量为零或较低（3.15% 和 6.31%）时，TiN 的（111）晶面衍射峰高而尖锐，说明 TiN 晶粒粗大，薄膜呈（111）面择优生长。随着 Si 含量继续增加，各衍射峰强度下降且宽化，说明 TiN 晶粒随 Si 含量的增加而逐渐细化，最后形成纳米晶。

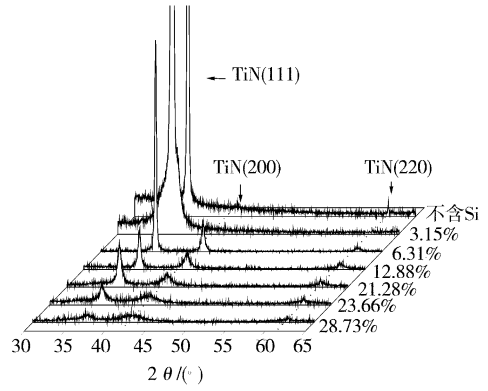


图 2 不同 Si 原子数分数的 Ti-Si-N 薄膜 XRD 图谱

Figure 2 XRD patterns of Ti-Si-N thin film with different Si atomic percent

利用谢勒公式（Scherre's equation）[9] $D=\frac{K\lambda}{\beta\cos\theta}$ 对晶粒尺寸进行估算，结果见图 3。其中 D 为所规定晶面族[本文取（111）面]法向的晶粒尺寸，λ 是 X 射线波长，β 为半峰高宽度，K 为 Scherrer 常数；θ 为衍射角。由图 3 可知，当 Si 含量低于 4% 时，随着 Si 的增加，晶粒尺寸缓慢减小；当 Si 的含量在 4% ~ 12% 之间时，随着 Si 含量的增加，晶粒尺寸急剧减小；当 Si 含量超过 12% 以后，随着 Si 含量的增加，晶粒尺寸缓慢减小。图 4 为 TiN 和含 21.28% Si 的 TiN 薄膜表面的 SEM 图，可以看出：未添加 Si 的 TiN 薄膜（图 4a）表面比较粗糙，岛状突起明显；添加 21.28% Si 的 TiN 薄膜（图 4b）表面平滑，看不到明显突起。这表明 Si 的加入使薄膜表面趋于平整，晶粒细化，此结果与图 2 和图 3 中 Si 含量增加晶粒变小的结果是相符的，类似的结果在 Zr-Si-N 体系[10]中也存在。相关文献[11-13]中 TiN 晶粒尺寸的报道值一般都在 10nm 以下，本文得到的晶粒尺寸较大，可能与本试验中没有施加负偏压有关[14]。施加负偏压可以使薄膜表面受到高能粒子轰击，使形核密度变大，抑制晶粒的长大，同时也可以使薄膜更致密和平整。

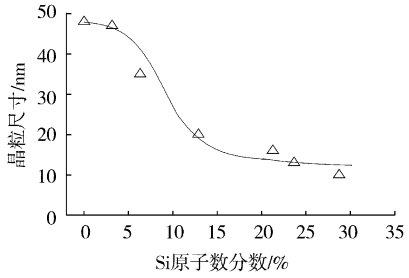
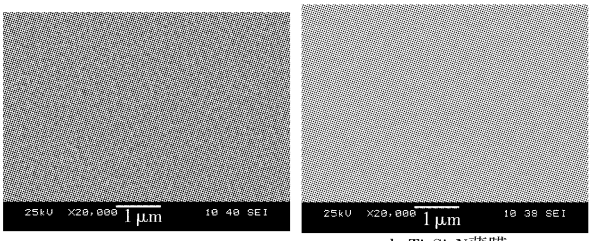


图 3 不同 Si 原子数分数的 Ti-Si-N 薄膜的晶粒尺寸

Figure 3 Crystallite size as function of Si content (atomic percent)



a TiN薄膜　　b Ti-Si-N薄膜（Si原子数分数为21.28%）

图 4 TiN 和 Ti-Si-N 薄膜表面的 SEM 图

Figure 4 SEM micrograph of surface of TiN and Ti-Si-N

2.2 力学性能

本文以薄膜的相对硬度（Ti-Si-N 的硬度与 TiN 的硬度之比）为对象，考察 Si 含量对硬度的影响，相对硬度与 Si 含量的关系曲线见图 5。可见 Si 含量在 0 ~ 9% 之间时，随着 Si 含量的增加，薄膜硬度迅速增加，相对硬度由 1.0 迅速增加到约 2.0；Si 含量大于 9% 时，薄膜硬度达到了峰值区，此时复合膜的最高硬度约为 TiN 硬度的 2.2 倍。此结果与文献[15]报道的结果一致。对于薄膜的硬化机理，与多层膜相比，复合膜的机理仍需要更多的努力和探索。根据 S. Veprěk 等[16-17]最早提出的非晶层包裹纳米晶的微结构模型，非晶的 Si_3N_4 主要起到如下作用：1）阻碍位错的产生；2）抑制微裂纹的增殖；3）阻止晶粒发生晶界滑移。这几个因素的综合作用使 Ti-Si-N 复合膜硬度获得异常的提高。该模型认为硬度与非晶 Si_3N_4 层厚度有关，最大硬度值对应的非晶 Si_3N_4 层厚度应该约为 1 ~ 2 个分子层。而最近

的研究却提出了与上述模型不同的观点，已有研究[18-19]表明，厚度很小的薄膜可以在基底上产生外延生长，在多层薄膜体系中也发现有外延生长立方结构的 Si_3N_4 的情形[20-21]。孔明等人[22]利用多层膜模拟的方法研究 Ti-Si-N 复合膜，认为 Si_3N_4 存在一临界厚度（约 0.7nm），在此范围内 Si_3N_4 以 TiN 为模板而发生晶化实现共格外延生长，使薄膜出现超硬效应，Si_3N_4 厚度再增加时转变为非晶相，复合膜硬度下降。而 Lars Hultman 等人[20]结合 in situ 结构分析与 ab initio 算法，认为在 Ti-Si-N 复合膜中 Si_3N_4 可以在低取向度的 TiN 平台上发生外延生长，厚度在 2.5～6.5 个分子层（0.5～1.3nm），晶化的 Si_3N_4 将与 TiN 在界面处形成较强的键，以有效阻碍晶界滑移，使薄膜具有高硬度。在 Ti-Si-N 复合膜中，Si_3N_4 厚度一般小于 0.8nm[3,21,23]，因此，Si_3N_4 发生外延生长而晶化是可能的，而实际上在实验中也已观察到该现象[21]。根据图 3 可知 Si 含量分别为 0、3.15%、6.31%、12.88%、21.28%、23.66%、28.73% 时，薄膜的晶粒尺寸分别为 49、47、35、20、16、13、10nm，由 Si 的原子含量与晶粒尺寸的关系，经过估算，得到当 Si 的原子含量分别为 3.15%、6.31%、12.88%、21.28%、23.66%、28.73% 时，对应的 Si_3N_4 的厚度依次为 0.329 5、0.499 5、0.590 9、0.791 0、0.717 45、0.676 3nm。从我们的硬度与 Si 含量的关系曲线来看，随着 Si 含量的增加，硬度迅速增加并逐渐趋于稳定，其主要原因可能是随着 Si 含量的增加，薄膜晶粒尺寸减小。根据文献[18]～[23]及上述计算的 Si_3N_4 的厚度来看，Si_3N_4 可能会形成晶态的 Si_3N_4，但由于薄膜绝对晶粒尺寸大，因此，由晶态的 Si_3N_4 引起的硬化效应不明显。

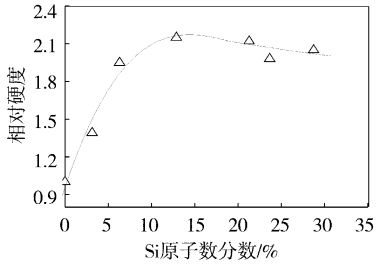


图 5　Si 含量与薄膜相对硬度关系曲线

Figure 5 Hardness as function of Si content (atomic percent)

2.3　高温抗氧化性能

硬度是硬涂层的重要指标，而对用于刀具等作为耐磨层的涂层来说，高温抗氧化性也是极其重要的指标。图 6 是不同 Si 含量 Ti-Si-N 薄膜退火后的 XRD 图谱。当薄膜退火温度达到某一温度后，XRD 图谱开始出现 TiO_2 的衍射峰，说明薄膜已发生氧化。Si 含量为 3.15% 时，Ti-Si-N 薄膜在 600℃ 时开始出现 TiO_2，此温度比 TiN 的 500℃[10] 有了明显的提高（见图 6a）；而当 Si 含量达 6.31% 时，Ti-Si-N 薄膜开始氧化的温度继续提高，达到了 700℃（见图 6b）。此后，继续提高 Si 的含量，Ti-Si-N 薄膜开始氧化的温度变化不大，Si 含量为 12.88% 的 Ti-Si-N 氧化温度仅为 750℃（见图 6c），Si 含量增加到 21.28% 及以上时，Ti-Si-N 薄膜在 800℃ 时发现氧化物 TiO_2 的衍射峰（见图 6d）。图 7 是不同 Si 原子数分数的 Ti-Si-N 薄膜开始氧化的温度曲线，表明 Si 含量高时薄膜的抗氧化能力好，且当含量低于约 7% 时，随着 Si 含量的增加，薄膜抗氧化能力显著提高；当 Si 含量大于

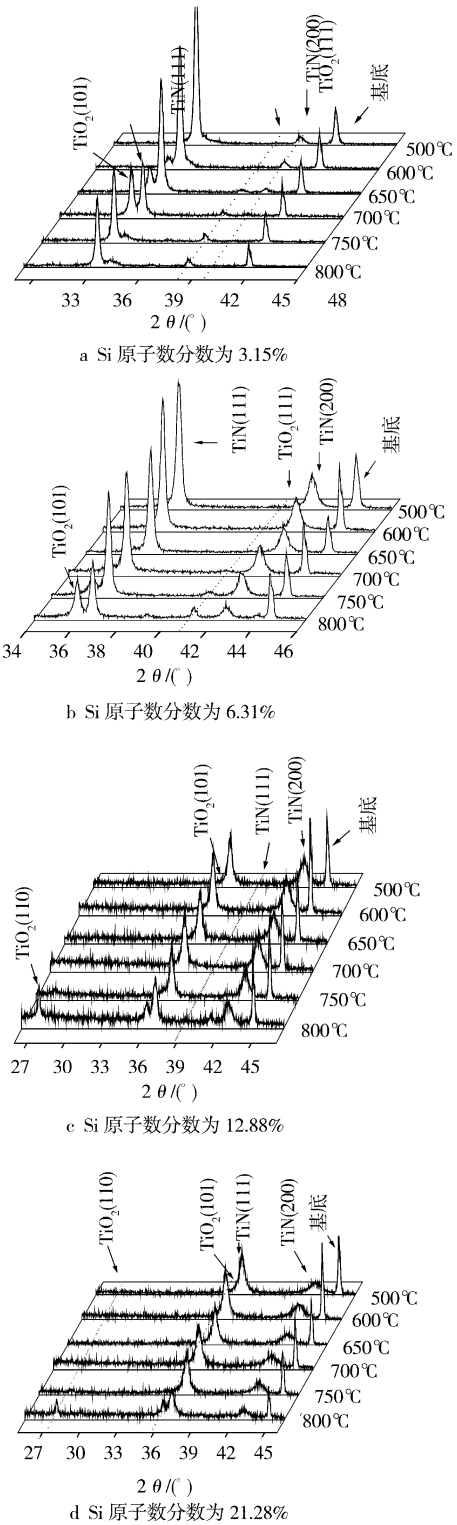


图 6　Si 原子数分数分别为 3.15%、6.31%、12.88%、21.28% 的 Ti-Si-N 薄膜经不同温度退火的 XRD 图谱

Figure 6 XRD pattern of annealed Ti-Si-N with Si atomic percent of 3.15%, 6.31%, 12.88% and 21.28%

7% 时，随着 Si 含量的增加，薄膜抗氧化能力缓慢提高。Ti-Si-N 高温性能的提高与 Si 的加入使薄膜形成两相结构密切相关。TiN 薄膜易于氧化是由 TiN 的多晶结构引起的，TiN 晶柱边界和多晶晶界为氧的扩散提供了捷径[13,24]。在 TiN 中添加 Si 后，薄膜形成了类似于混凝土的结构，TiN 晶粒被 Si_3N_4 包裹在其中，

晶粒间互相连在一起的 Si_3N_4 则呈立体网状结构，Ti-Si-N 高温抗氧化性的改善可能是由于 Si_3N_4 的这种网状结构很好地抑制了氧的扩散[24-26]，使氧化反应的活化能由 TiN 的 136kJ/mol[13]（也有文献报道为 187～198kJ/mol[24]）升高到 Ti-Si-N 的 268kJ/mol，其氧化产物为红色型 TiO_2[24]。Si 的加入使 Ti-Si-N 复合膜的氧化可分为 2 个阶段[27]：在第 1 阶段因 Si_3N_4 抑制了氧的扩散速度，薄膜的氧化速度很慢，此阶段的控制因素是氧穿过表面的 TiO_2 层到达内部的扩散速率，当温度升高到某一温度后，由于 Si_3N_4 已不能有效阻止氧的扩散，也有可能是达到某一临界温度后（从图 7 看应该为 800℃），氧化进程进入第 2 阶段，薄膜中的 Ti 原子迁移速率要比氧扩散的速率快，此时 Ti 的迁移速率是薄膜氧化的控制因子，薄膜的氧化速度也明显加快。

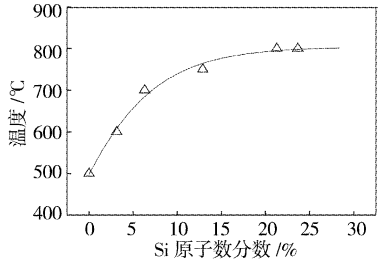


图 7 Si 原子数分数与薄膜开始氧化温度关系曲线

Figure 7 The critical temperature of film as function of Si content (atomic percent)

3 结 论

综上所述，本试验研究了 Si 的加入对 Ti-Si-N 复合薄膜的微结构、力学性能、高温性能等的影响，认为在本试验条件下：

1）Si 的加入将使 TiN 晶粒细化，薄膜表面趋于平整，Si 原子数分数在 0～4% 范围内，晶粒尺寸随 Si 含量增加缓慢下降；Si 原子数分数在 4%～12% 范围内，晶粒尺寸随 Si 原子数分数的增加而急剧下降；Si 原子数分数超过 12% 后，晶粒尺寸缓慢减小。

2）薄膜硬度比 TiN 有大幅提高。Si 原子数分数在 0～9% 范围内，薄膜硬度随 Si 原子数分数增加急剧增大；Si 原子数分数大于 9% 时，薄膜硬度处于高硬度区。

3）Si 的加入改善了薄膜的抗氧化性。当含量低于约 7% 时，随着 Si 原子数分数的增加，薄膜抗氧化能力显著提高；当 Si 原子数分数大于 7% 时，随着 Si 原子数分数的增加，薄膜抗氧化能力缓慢提高。含量在 7% 以上时，薄膜可以获得优异的抗氧化性。

[参 考 文 献]

[1] 梅芳华，邵楠，胡晓萍，等. 反应溅射 Ti-Si-N 纳米晶复合薄膜的微结构与力学性能[J]. 真空科学与技术学报，2004，24(4)：267-270

[2] 徐建华，马大衍，马胜利，等. Ti-Si-N 纳米复合超硬薄膜的高温热稳定性[J]. 稀有金属材料与工程，2005，34(11)：1 778-1 781

[3] Hans Söderberg, Magnus Odén. Nanostructure formation during deposition of TiN/SiN_x nanomultilayer films by reactive dual magnetron sputtering [J]. Journal of Applied Physics, 2005, 97：114327

[4] Carvalho S, Ribeiro E, Rebouta L, et al. Microstructure, mechanical properties and cutting performance of superhard (Ti, Si, Al) N nanocomposite films grown by d. c. reactive magnetron sputtering [J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 177/178: 459-468

[5] 钟春良，董师润，喻利花，等. $Cr_{1-x}Al_xN$ 涂层的微结构和抗氧化性能研究[J]. 表面技术，2007，36(6)：12-14

[6] Veprěk S, Reiprich S, Li Shizhi. Novel thermodynamically stable and oxidation resistant superhard coating materials [J]. Applied Physics Letter, 1995, 66(20)：2 640-2 642

[7] Kwang Ho Kim, Sung-ryong Choi, Soon-young Yoon. Superhard Ti-Si-N coatings by a hybrid system of arc ion plating and sputtering techniques [J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 161(2/3)：243-248

[8] Zhang Sam, Sun Deen, Fu Yongqing, et al. Effect of sputtering target power on microstructure and mechanical properties of nanocomposite nc-TiN/a-SiN_x thin films [J]. Thin Solid Films, 2004, 447/448: 462-467

[9] Klung H P, Alexander L E. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials [M]. New York: Wiley, 1974. 606-614

[10] Dong Yunshan, Zhao Wenji, Li Yirui, et al. Influence of silicon on the microstructure and mechanical properties of Zr-Si-N composite films [J]. Applied Surface Science, 2006, 252 (14): 5 057-5 062

[11] 张晨辉，雒建斌，李文治，等. TiN 和 $Ti_{1-x}Si_xN_y$ 薄膜的微观结构分析[J]. 物理学报，2004，53(1)：182-188

[12] Zhang Ping, Cai Zhihai, Xiong Wanquan. Influence of Si content and growth condition on the microstructure and mechanical properties of Ti-Si-N nanocomposite films [J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201 (15): 6 819-6 823

[13] Harish C Barshilia, Deepthi B, Arun Prabhu A S, et al. Superhard nanocomposite coatings of TiN/Si_3N_4 prepared by reactive direct current unbalanced magnetron sputtering [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201 (1/2): 329-337

[14] 徐晔，李刘合，蔡珣，等. 直流磁控溅射 Ti-Si-N 超硬纳米复合膜的结构与力学性能[J]. 上海交通大学学报，2007，41(3)：452-456

[15] Ma Dayan, Ma Shengli, Xu Kewei. Influence of Si content on Nanostructured Ti-Si-N films coated by pulsed-d. c. plasma enhanced CVD [J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 184 (2/3): 182-187

[16] Veprěk S. Conventional and new approaches towards the design of novel superhard materials [J]. Surface and Coatings Technology, 1997, 97 (1-3): 15-22

[17] Veprěk S, Reiprich S. A concept for the design of novel superhard coatings [J]. Thin Solid Films, 1995, 268 (1/2): 64-71

[18] Chen D, Ma X L, Wang Y M. Thickness-dependent structural transformation in the AlN film [J]. Acta Materialia, 2005, 53(19): 5 223-5 227

[19] Pankov V, Evstigneev M, Prince R H. Enhanced stability of rocksalt-type AlN phase in AlN/TiN superlattices synthesized by room-temperature pulsed laser deposition [J]. Journal of Applied Physics, 2002, 92 (8): 4255-4260

[20] Lars Hultman, Javier Bareño, Axel Flink, et al. Interface structure in superhard TiN-SiN nanolaminates and nanocomposites: film growth experiments and ab initio calculations [J]. Phys Review B, 2007, 75: 155437

[21] Kong Ming, Zhao Wenji, Wei Lun, et al. Investigations on microstructure and hardening mechanism of TiN/Si_3N_4 nanocomposite coatings [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2007, 40 (9): 1-6
[22] 孔明,胡晓萍,董云杉,等. Ti-Si-N 复合膜的界面相研究[J]. 物理学报,2005,54(8):3 774-3 779
[23] Yu-Hsia Chena, Kitty W Leea, Wen-An Chioua, et al. Synthesis and structure of smooth, superhard TiN_ySiN_x multilayer coatings with an equiaxed microstructure [J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 146/147: 209-214
[24] Steyer P, Pilloud D, Pierson J F, et al. Oxidation resistance improvement of arc-evaporated TiN hard coatings by silicon addition [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201(7): 4 158-4 162
[25] Diserens M, Patscheider J, Lévy F. Mechanical properties and oxidation resistance of nanocomposite TiN-SiN_x physical-vapor-deposited thin films [J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 120/121: 158-165
[26] Zhang C H, Lu X C, Wang H, et al. Microstructure, mechanical properties and oxidation resistance of nanocomposite Ti-Si-N coatings [J]. Applied Surface Science, 2006, 252(18): 6 141-6 153
[27] Deschaux-Beaume F, Frétyb N, Cutard T, et al. Oxidation modeling of a Si_3N_4-TiN ceramic: microstructure and kinetic laws [J]. Ceramics International, 2007, 33(7): 1 331-1 339

(上接第 15 页)

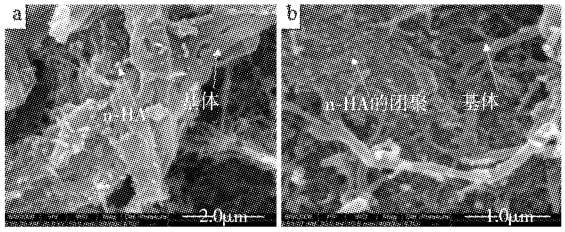


图 4　HA/PCL 复合材料拉伸断口的 SEM 形貌

Figure 4 SEM images of fracture surfaces of HA/PCL composites

PCL 在溶液共混的处理过程中只是机械混合,其后的热压处理也没有使原料发生化学反应而出现新相。在复合材料不出现新相的前提下,本文采用机械搅拌溶液共混方法,旨在使填充相 HA 在 PCL 基体中形成较均匀有效的分布,这会有利于改善 HA/PCL 复合材料的力学性能。从图 2 的结果可见,对材料热压制备前的溶液共混处理,一定程度上使 HA 在 PCL 中均匀分布,达到增强材料的目的。当 HA 填充相在复合材料中的质量分数从 0% 变为 20% 时,复合材料的屈服强度比纯 PCL 大,HA 起到了增强相的作用,这说明了本研究采用的溶液共混处理方法对含量小于 20% 的微米级 HA 分散有一定的效果。但是,当增加填充相含量到 40% 时,屈服强度反而下降。从图 4 结果来看,主要是因为填充相 HA 发生团聚形成了大颗粒,使应力易于集中而破坏其强度。另外,本研究的热压处理得到的 HA/PCL 的弹性模量,随着 HA 填充相在复合材料中含量的增加,其弹性模量也随之增大,当 HA 质量分数为 40% 时,复合材料的弹性模量达到 260.97MPa,比纯 PCL 高 4 倍。这说明了本研究的热压制备工艺能够有效地提高 HA/PCL 复合材料的弹性模量。

无机物 HA 填充相与有机物基体材料 PCL 性质相异太甚,导致二者界面只能是机械结合,在拉伸力的作用下易于脱落,极大地影响材料的力学强度[8]。从图 4 结果来看,只有一些 HA 颗粒附着在基体 PCL 上,两种材料本身性质的巨大差异决定了这种附着力甚微。并且,当 HA 在复合材料中的含量增大到 40% 时,大部分 HA 被 PCL 排斥而聚集在一起,使得材料的内部物相分界清晰,这势必破坏了复合材料的力学强度。因此,要提高力学强度,在适当的 HA 含量的基础上,改善填充相与基体材料的界面结合成为关键因素之一。对 HA 进行有机物改性处理,使有机物改性剂成为连接 HA 与 PCL 的界面过渡桥,成为 HA/PCL 复合材料的后续研究方向。

4　结　论

1) 热压制备前采用 DMAC 溶剂的溶液共混处理,一定程度上有效改善了微米级的 HA 填充相在 PCL 基体中的分布,使 HA/PCL 复合材料的屈服强度增加。

2) 溶液共混和热压制备连用的制备工艺能够有效地提高 HA/PCL 复合材料的弹性模量和屈服应力。

3) 采用溶液共混和热压制备工艺,在适当的 HA 含量的基础上,减少 HA 的团聚,改善填充相与基体材料的界面结合成为提高力学强度的关键因素。

[参 考 文 献]

[1] Andriano K P, Daniels A U, Leller J L. Biocompatibility and mechanical properties of a totally absorbable composite material for orthopedic fixation devices [J]. J. Appl. Bowater, 1992, 3(12):197-206
[2] Wang M, Potter D, Bonfield W. Chemically coupled hydroxyapatite-polyethylene composites: structure and properties [J]. British Ceramic Transaction, 1994, 5(93):91-105
[3] Deb S, Wang M, Tanner K E, et al. Hydroxyapatite polyethylene composites: effect of grafting and surface treatment of hydroxyapatite [J]. Mater Sci: Mater Med, 1996, 6(7):191-201
[4] Wang M, Joseph R, Bonfield W. Hydroxyapatite-polyethylene composites for bone substitution: effects of ceramic particle size and morphology [J]. Biomaterials, 1998, 7(19):2 357-2 366
[5] Hae-Won Kim. Hydroxyapatite/poly(ε-caprolactone) composite coatings on hydroxyapatite porous bone scaffold for drug delivery [J]. Biomaterials, 2004, 25(14):1 279-1 287
[6] Chen B Q, Kang S. Mechanical and dynamic viscoelastic properties of hydroxyapatite reinforced poly(ε-caprolactone) [J]. Polymer Testing, 2005, 24(5):978-982
[7] Chen B Q, Kang S. Poly(ε-caprolactone)/hydroxyapatite composites: effects of particle size, molecular weight distribution and irradiation on interfacial interaction and properties [J]. Polymer Testing, 2005, 24(3):64-70
[8] Fambri L, Migliaresi C, Piskin E. Poly(D, L-lcactide/ε-caprolactone)/hydroxyapatite composites [J]. Biomaterials, 2000, 21(5): 2 147-2 154