

C/C 复合材料的非晶 SiO₂ 涂层制备及其生物活性

吴强¹, 于澍^{*1}, 李云平², 李晓¹, 刘京¹, 钟慧³

(1. 中南大学 粉末冶金研究院, 长沙 410083; 2. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083;

3. 中南大学 生命科学学院, 长沙 410013)

摘要: 以正硅酸乙酯 (TEOS) 为前驱体, N₂ 为载气, 在 C/C 复合材料表面通过低压化学气相沉积 (LPCVD) 得到非晶 SiO₂ 涂层。研究了沉积温度对涂层成分、涂层形貌和沉积速率的影响。通过 XRD、XPS、FTIR、SEM 和 EDS 等测试手段, 对涂层的成分、微观形貌以及模拟体液浸泡后材料的生物活性进行了表征和分析。实验结果表明: 涂层的主要物相为非晶 SiO₂; 模拟体液浸泡至 35 天, 样品表面生成类骨羟基磷灰石, 与未涂层的 C/C 复合材料相比, 表明非晶 SiO₂ 涂层具有良好的生物活性。随着沉积温度的增加, 沉积速率增大, 涂层包覆更加完整; SiO₂ 颗粒由不规则形状转变为规则的球形, 最后转变成多边形。

关键词: C/C 复合材料; 化学气相沉积; 非晶 SiO₂ 涂层; 生物活性; 沉积温度

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2017)07-1582-07

Preparation and bioactivity of amorphous SiO₂ coated C/C composites

WU Qiang¹, YU Shu^{*1}, LI Yunping², LI Xiao¹, LIU Jing¹, ZHONG Hui³

(1. Powder Metallurgy Research Institute, Central South University, Changsha 410083, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

3. School of Life Science, Central South University, Changsha 410013, China)

Abstract: Amorphous SiO₂ coating was prepared on the surface of carbon/carbon composites by low pressure chemical vapor deposition (LPCVD) with TEOS as precursor and N₂ as carrier gas. The effects of deposition temperature on the component, morphology and deposition rate of the coating were studied. The components and morphologies of the coatings were analyzed by XRD, XPS, FTIR, SEM and EDS, and the bioactivity of film was detected by the in vitro simulated body fluid (SBF) soaking. The results show that the main phase of the coating is amorphous SiO₂, and a thin layer of bone-like hydroxyapatite is deposited on the surface of the SiO₂ coating after soaking at 35 days which proves the coating has better bioactivity than that of the bare substrate. The deposition rate is increased with the development of temperature, and at the same time, the morphology of SiO₂ particles change from irregular to spherical and polygon shape finally.

Keywords: C/C composites; chemical vapor deposition; amorphous SiO₂ coating; bioactivity; deposition temperature

C/C 复合材料由于其密度低、比强度和比模量高、导热系数高、热膨胀系数小、高温形状尺寸稳定性好、抗烧蚀和抗热冲击性能良好等优点^[1-3], 使

其成为高温极端环境下工作的理想材料; 同时, 由于良好的生物相容性、耐腐蚀和良好的生物力学相容性等特点, C/C 复合材料成为理想的生物材

收稿日期: 2016-08-22; 录用日期: 2016-11-04; 网络出版时间: 2016-11-10 16:21

网络出版地址: www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20161110.1621.006.html

基金项目: 国家高技术研究发展计划-863 计划 (2015AA033503); 国家自然科学基金青年基金 (31500091)

通讯作者: 于澍, 博士, 研究员, 硕士生导师, 研究方向为复合材料 E-mail: yushu@csu.edu.cn

引用格式: 吴强, 于澍, 李云平, 等. C/C 复合材料的非晶 SiO₂ 涂层制备及其生物活性[J]. 复合材料学报, 2017, 34(7): 1582-1588.

WU Qiang, YU Shu, LI Yunping, et al. Preparation and bioactivity of amorphous SiO₂ coated C/C composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(7): 1582-1588 (in Chinese).

料^[4-6]。但其表面疏水、易产生碎屑导致黑肤效应等弊端也限制了其在生物医学,尤其是关节、齿根等耐磨植入材料上的应用。为提高表面活性、耐磨性以及使用寿命,一般会在 C/C 复合材料的表面涂覆含硅涂层。硅是人体必需元素之一,也是胶原组成成分之一^[7],除了能将粘多糖互相结合并结合到蛋白质上^[8],还能维持胶原中脯氨酰羟化酶的活性^[9-10]。经体内、体外培养和植入实验表明^[11-13],非晶态 SiO₂ 无生物毒性。

目前用于制备 SiO₂ 涂层的方法主要有热氧化法(Thermal oxidation)、溶胶-凝胶法(Sol-gel)和化学气相沉积法(Chemical vapor deposition, CVD)等。其中热氧化法是用含硅前驱体,如硅烷与氧气反应产生 SiO₂ 涂层^[14];溶胶-凝胶法先制备 SiO₂ 溶胶,然后经过干燥、热处理和烧结,使之转变成 SiO₂ 涂层^[15]。不论是热氧化法还是溶胶-凝胶法,均存在涂层厚度难控制均匀、结合强度不高等缺陷。CVD 法以 SiH₄ 和 SiH₂Cl₂ 等有机物为前驱体,以 O₂ 或 N₂O 为载气在基体表面反应生成 SiO₂ 涂层^[16]。与其他方法相比,CVD 法具有设备简单、操作维护方便、异形件表面涂覆均匀等优点,广泛运用于材料涂层制备领域。本研究以价廉易得的正硅酸乙酯(TEOS)为前驱体、N₂ 为载气、C/C 复合材料为基板,用 CVD 方法快速制备非晶 SiO₂ 涂层以实现复合材料的表面改性。研究了沉积温度对 SiO₂ 涂层制备的影响,初步探索了非晶态 SiO₂ 的生物活性,以证实其在生物医学方面的应用可能性。

1 实验方法

1.1 试样制备以及模拟体液的浸泡

实验以正硅酸乙酯(TEOS)为前驱体,N₂ 为载气。以 C/C 复合材料为基板(Φ10 mm×3 mm,密度 ρ 为 1.75 g/cm³)。实验过程中 TEOS 预热温度为 100℃,N₂ 流量为 500 mL/min,沉积压强为 450 Pa,沉积时间为 1 h。选择不同的沉积温度:850℃、930℃、980℃、1 040℃和 1 080℃,研究沉积温度对涂层的影响。实验设备示意图如图 1 所示。

选择沉积温度为 1 080℃的样品进行模拟体液浸泡实验,样品经无水乙醇超声清洗 10 min,去离子水漂洗烘干后备用。模拟体液配制见参考文献[17]。浸泡过程中模拟体液通过恒温水浴的方法维

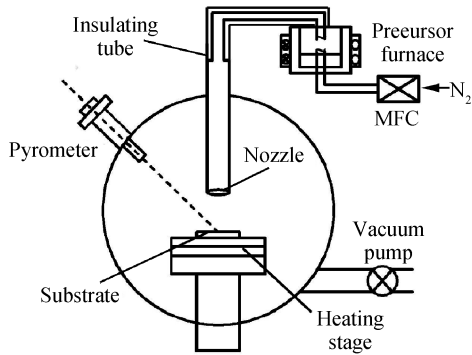


图 1 特种化学气相沉积炉结构示意图

Fig. 1 Structure of special chemical vapor deposition furnace

持在 37.5℃,每隔 3 天换一次溶液并用去离子水冲洗样品表面。分别在浸泡的第 7 天、14 天、21 天、28 天和 35 天取出样品经去离子水超声波清洗干燥后待检测。

1.2 分析测试

采用 X 射线衍射仪(XRD,日本理学 D/MAX-RA)对样品沉积表面进行物相分析,实验所用的 X 射线为 Cu 靶 Kα 辐射(步长为 0.02°),扫描角度为 10°~80°,扫描速度为 5°/min。采用傅里叶红外光谱仪对沉积样品表面元素进行定性分析,波数范围 4000~400 cm⁻¹,分辨率为 3 cm⁻¹。采用 X 射线光电子能谱(XPS,英国 K-Alpha 1063)对沉积样品表面进行元素分析,实验所用 X 射线源为铝 Kα 微聚集单色器(分辨率为 0.5 eV)。采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, NovaNano SEM 230)及其自带的能谱仪对沉积以及浸泡后样品的微观形貌以及元素分布进行分析。

2 结果与讨论

2.1 沉积前后 C/C 复合材料表面物相

图 2 为沉积前后 C/C 复合材料表面 X 射线衍射分析结果。当沉积温度为 930℃时,沉积后 C/C 复合材料样品表面的 XRD 图在 21°~23°位置之间出现了较小的非晶包,炭峰的强度明显降低,980℃、1 040℃和 1 080℃沉积后的样品表面的非晶包随着温度的升高逐渐增大,表明随温度的升高,非晶态 SiO₂ 的沉积速率增大,基体表面沉积的非晶 SiO₂ 涂层的厚度增加。在 850℃沉积后,样品表面虽然只有炭相,但是 2θ 为 26.4°、42.2°和 54.5°处碳峰的强度均低于基板的碳峰强度。图 3 为沉积温度为 850℃的 C/C 复合材料样品表面微观形貌,图中右上小图为该表面的能谱图。可知,

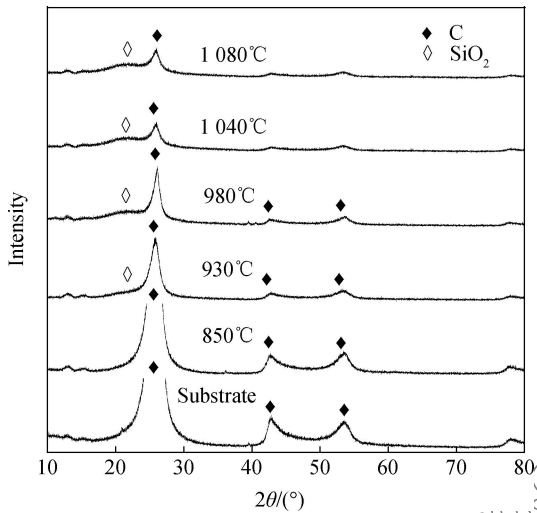


图 2 不同沉积温度下 C/C 复合材料表面 SiO₂ 涂层的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of SiO₂ coatings on C/C composites at different deposition temperatures

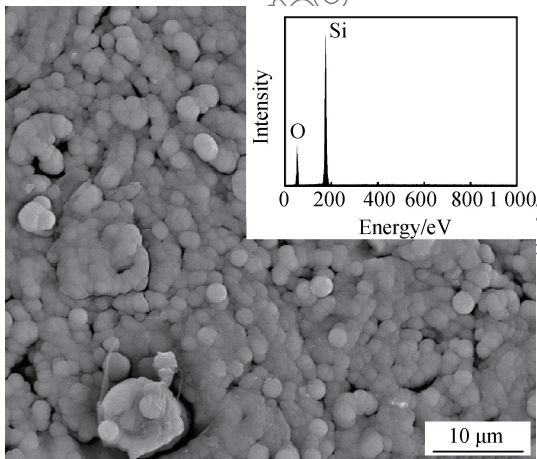


图 3 850℃ 沉积后 C/C 复合材料表面 SiO₂ 涂层形貌及能谱图

Fig. 3 Morphology and EDS pattern of SiO₂ coating on C/C composites at 850℃

850℃ 沉积后的基板表面元素为 Si 和 O，且原子比接近 1 : 2，说明在 850℃ 时已在基板表面沉积生成非晶 SiO₂ 涂层。

2.2 沉积后 C/C 复合材料表面的微观成分

图 4 为沉积后 C/C 复合材料涂层的傅里叶红外光谱分析结果。可以看出，不同温度下涂层，其红外光谱均在 1 090 cm⁻¹ 附近出现 Si—O—Si 的反对称伸缩振动峰，800 cm⁻¹ 和 470 cm⁻¹ 附近出现 Si—O 的对称伸缩振动峰。根据陈和生等^[18] 的研究，说明 TEOS 分解产生了 SiO₂，前驱体分解反应如下：

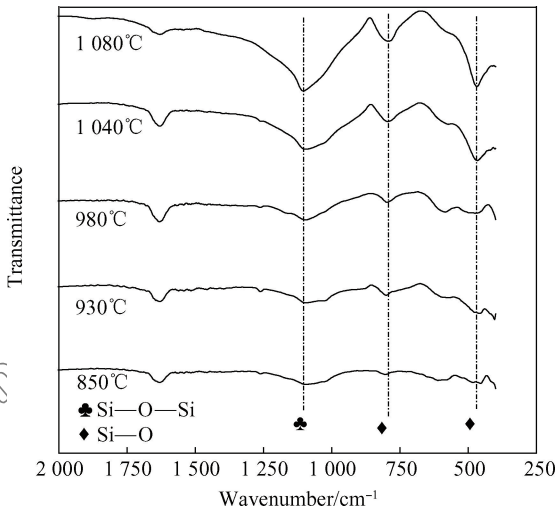
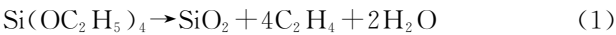


图 4 不同沉积温度下 C/C 复合材料表面 SiO₂ 涂层的 FTIR 图谱

Fig. 4 FTIR patterns of SiO₂ coatings on C/C composites at different deposition temperatures

同时还可以看出，当沉积温度为 850℃ 和 930℃ 时，虽然在 470 cm⁻¹、800 cm⁻¹ 和 1 090 cm⁻¹ 附近有 Si—O—Si、Si—O 的特征峰存在，但峰形宽，面积小，同时还有其他不明峰的存在。从 980℃ 开始，Si—O—Si 和 Si—O 峰变的尖锐，峰面积增大，同时不明峰消失，说明在较低温度下存在少量的 TEOS 不完全分解的中间产物，随着温度的增加，TEOS 分解更完全，中间产物残余量减少。

图 5 为 980℃、1 040℃ 和 1 080℃ 沉积后样品表面进行 X 射线光电子能谱并对测试结果中的

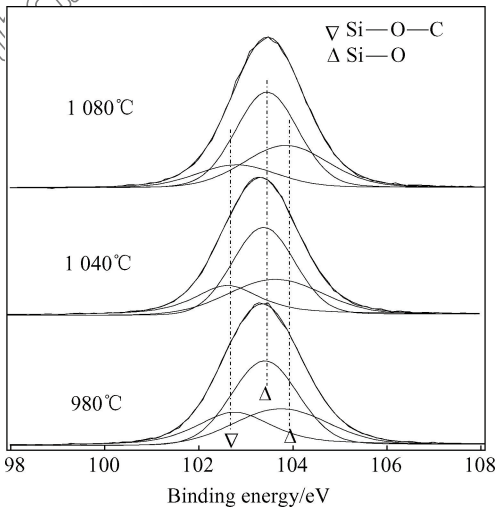


图 5 不同沉积温度下 C/C 复合材料表面 SiO₂ 涂层的 Si2p 峰分峰拟合图

Fig. 5 XPS Si2p patterns of SiO₂ coatings on C/C composites at different deposition temperatures

表 1 不同温度沉积后 C/C 复合材料表面 SiO₂ 涂层中成分相对含量

Table 1 Relative mass fraction in SiO ₂ coatings on C/C composites at different deposition temperatures		
	SiO—C / %	SiO ₂ / %
980℃	28.6	71.4
1040℃	20.6	79.4
1080℃	15.2	84.8

Si2p 峰进行分峰拟合的分析结果。根据分峰的结果计算出每种键对应产物的相对含量如表 1 所示。从图 5 可以看出, 拟合后出现了结合能为 102.9 eV、103.5 eV 和 103.8 eV 的峰。根据拟合结果分析可知, 102.9 eV 峰为 TEOS 未分解完全而产生的中间产物, 如 Si—O—C 键的结合能^[19]; 103.5 eV 和 103.8 eV 为 SiO₂ 中 Si—O 键的结合能^[20-21]。通过对比不同温度下的分峰结果可知, 随着温度的升高, 结合能为 102.9 eV 处的 Si—O—C 相对强度降低。从表 1 可以看出, 当温

度从 980℃ 升高到 1080℃ 时, 中间产物的相对含量从 28.6% 降低到 15.2%。103.5 eV 和 103.8 eV 的 Si—O 键对应的 SiO₂ 从 980℃ 的 71.4% 升高到 1 080℃ 的 84.8%。同时 103.5 eV 和 103.8 eV 的 Si—O 键不仅相对强度增大, 且峰位与标准峰位值的偏差减小。该结果和样品的红外分析结果相吻合, 表明: 随着沉积温度的增加, TEOS 分解更加完全, 残余中间产物量逐渐减少, SiO₂ 含量增加。

2.3 沉积后 C/C 复合材料表面和截面的微观形貌

图 6 为不同温度沉积后的 C/C 复合材料试样表面形貌 SEM 观察结果。从图 6(a)可以看出, 沉积温度为 850℃ 时, 沉积后的试样表面产生一层 SiO₂ 涂层, SiO₂ 颗粒很小且形状不规则, 同时可以观察到碳纤维和空隙的存在, 说明涂层较薄; 当沉积温度为 930℃ 时, 形状不规则的 SiO₂ 长大成比较规则的球形颗粒, 表面空隙减少, 如图 6(b)所示; 温度升至 980℃, 如图 6(c)所示, SiO₂ 颗粒较

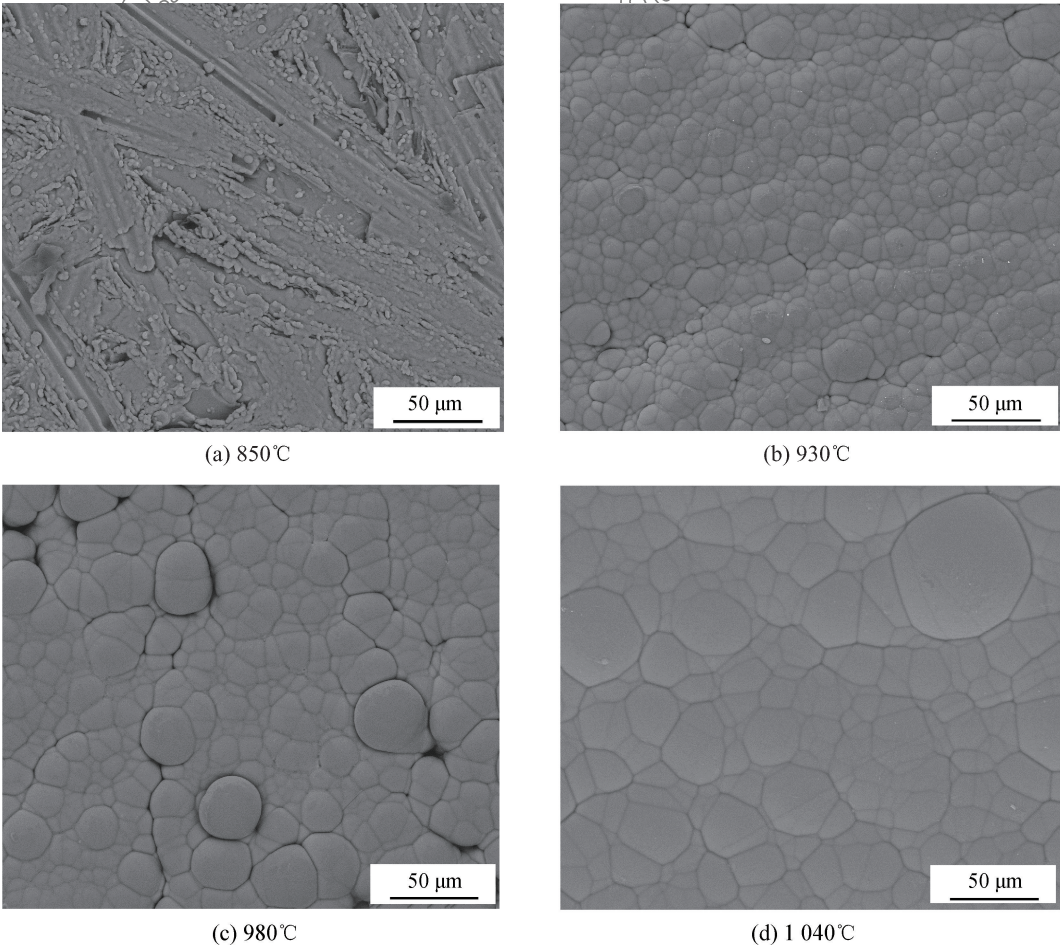


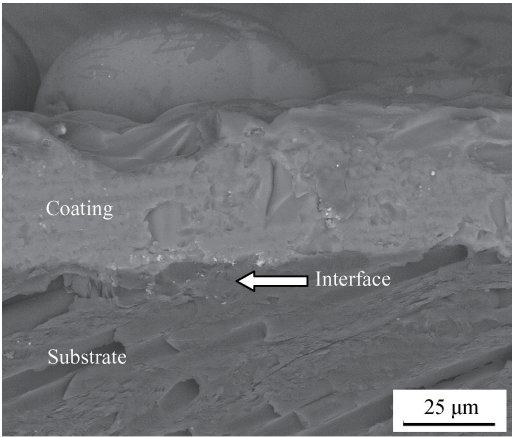
图 6 不同沉积温度下 C/C 复合材料 SiO₂ 涂层表面的微观形貌

Fig. 6 SEM images of SiO₂ coatings on C/C composites at different deposition temperatures

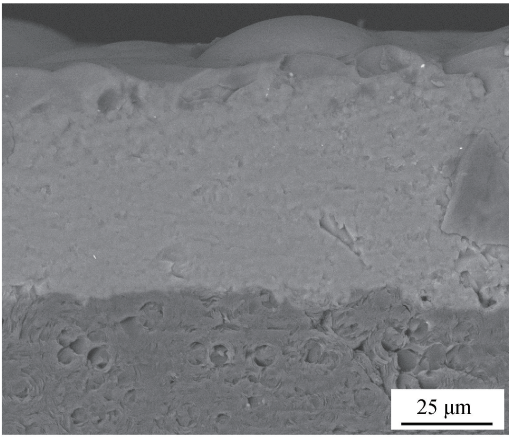
930℃时有所长大，几乎看不见空隙的存在；图 6(d)为1 040℃沉积后形貌，可以看出，SiO₂ 颗粒由球形向多边形转化，颗粒之间结合更加紧密，涂层致密无孔隙。1 080℃沉积后，样品表面的微观形貌与1 040℃样品微观形貌相似，见图 9(a)。通过对比图 6 和图 9(a)可以得出，SiO₂ 在较低沉积温度下虽然有形核，但颗粒长大较慢，颗粒细小且不规则，在较高沉积温度下 SiO₂ 颗粒大量形核，迅

速长大，颗粒转变成规则形状。

图 7 为 930℃和 1 080℃沉积后的试样截面的 SEM 结果。从图 7(a)上可以看出，温度为 930℃时样品表面生成一层厚度约为 30 μm 的 SiO₂ 涂层。当温度达到 1 080℃时，涂层厚度为 47.6 μm，如图 7(b)所示。对比观察图 7(a)和图 7(b)可以看出，涂层与基板结合均很紧密，并且涂层的厚度随着温度的升高而增加。



(a) Deposition temperature for 930℃



(b) Deposition temperature for 1 080℃

图 7 不同沉积温度下 C/C 复合材料表面涂层截面微观形貌

Fig. 7 SEM images of the cross-section SiO₂ coatings on C/C composites at different deposition temperatures

计算涂层厚度可以得出沉积速率与温度和时间 的关系，如图 8 所示。可以看出，涂层的沉积速率随着温度的升高而增加，由 850℃的 11.9 μm·h⁻¹ 至 1 080℃的 47.6 μm·h⁻¹。

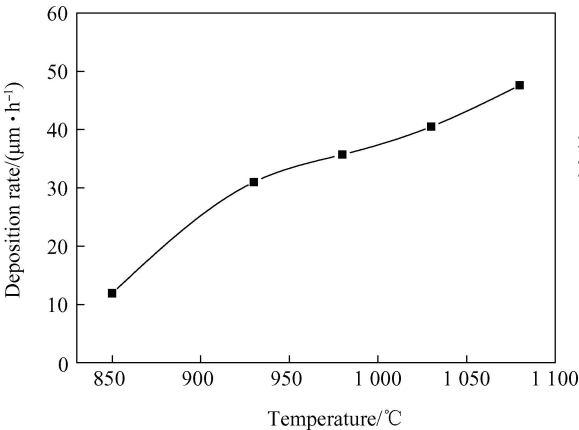


图 8 SiO₂ 涂层沉积速率和温度的关系

Fig. 8 Relationship between deposition rate of SiO₂ coating and temperature

2.4 1 080℃沉积后的 C/C 模拟体液浸泡结果

浸泡前和浸泡后第 35 天 C/C 复合材料样品

(沉积温度为 1 080℃)表面形貌的 SEM 观察结果如图 9 所示。从图 9(a)可以看出，浸泡前的样品表面 SiO₂ 颗粒为多边形形状。浸泡后第 35 天样品表面的微观形貌和能谱结果如图 9(b)所示，对比图9(a)可以看出，样品表面产生了大量的白色球状颗粒，选择其中的一部分(图 9(b)中黑色方框)进行能谱分析，结果如箭头所指。可知，样品表面的元素为 Ca、P、Si、O 和 C，其中 Si 为涂层元素，C 为基体元素，钙磷比为 1.64，同时对浸泡后的样品进行 XRD 分析，结果如图 10 所示，与浸泡前的 XRD 结果(如图 2 中 1 080℃所示)对比可知，在 31.8°、39.8°、46.7°和 49.5°出现了羟基磷灰石的衍射峰(由于羟基磷灰石涂层较薄，X 射线很容易穿透，从而显示出基体的物相)，根据文献[22]可知，样品表面沉积产生了类骨羟基磷灰石。该浸泡结果与未涂层的 C/C 复合材料相比，后者在浸泡第 68 天均无类骨羟基磷灰石产生。说明通过化学气相沉积法制备的非晶 SiO₂ 涂层具有诱导产生类骨羟基磷灰石的能力，生物活性优于未涂层的 C/C 复合材料。

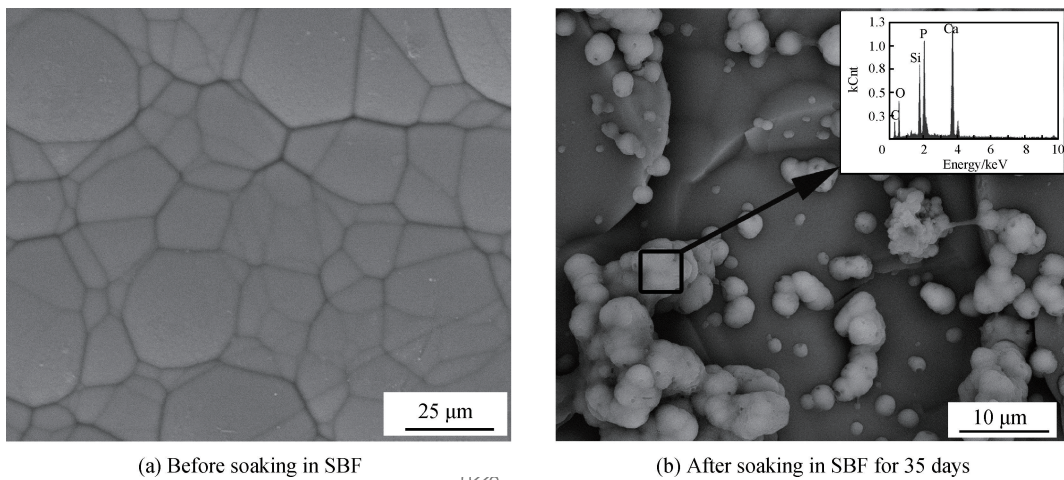


图 9 1 080℃ 制备的 C/C 复合材料表面 SiO₂ 涂层浸泡前后微观形貌

Fig. 9 SEM images of the SiO₂ coatings on C/C composites at deposition temperature of 1 080℃ before and after soaking in SBF

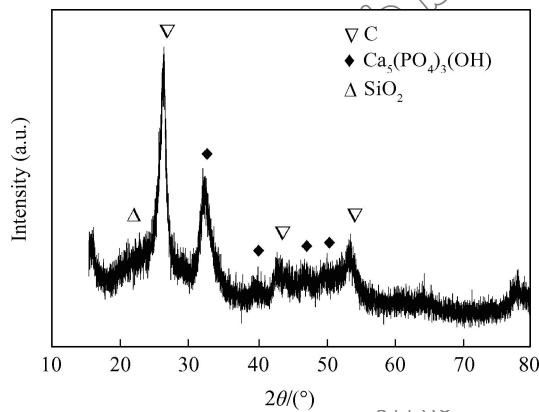


图 10 1 080℃ 制备的 C/C 复合材料表面 SiO₂ 涂层样品
浸泡 35 天后的 XRD 图谱

Fig. 10 XRD pattern of the SiO₂ coatings on C/C composites at
deposition temperature of 1 080℃ after soaking in SBF for 35 days

3 结 论

研究了以正硅酸乙酯为前驱体, 化学气相沉积生成非晶态 SiO₂, 其沉积温度对涂层结构、沉积速率的影响, 以及非晶态 SiO₂ 的生物活性。

(1) 以正硅酸乙酯为前驱体, 通过化学气相沉积法可在 C/C 复合材料表面制备出一层致密均匀且与基体结合紧密的非晶态 SiO₂ 涂层。随着沉积温度的增加, 正硅酸乙酯分解愈彻底, 中间产物的残余量减少, 非晶 SiO₂ 含量增加。

(2) 涂层的沉积速率随着沉积温度的升高而增加, 在 1 080℃ 时沉积速率达到 47.6 μm·h⁻¹。SiO₂ 颗粒由不规则形状转变为规则的球形, 最后转变成多边形。

(3) 1 080℃ 条件下制备的含非晶 SiO₂ 涂层的

C/C 复合材料在模拟体液中浸泡至 35 天, 样品表面产生了类羟基磷灰石, 与无非晶 SiO₂ 涂层的 C/C 复合材料相比, 生物活性优于后者。

参考文献:

[1] FRIEDRICH C, GADOW R, SPEICHER M. Protective multilayer coatings for carbon-carbon composites[J]. Surface & Coatings Technology, 2002, 151-152: 405-411.

[2] KRENKEL W. Carbon fiber reinforced CMC for high-performance structures[J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2002, 1(2): 188-200.

[3] LI K Z, SHEN X T, LI H J, et al. Ablation of the carbon/carbon composite nozzle-throats in a small solid rocket motor [J]. Carbon, 2011, 49(4): 1208-1215.

[4] RAIZER I, MENASZEK E, BACAKOVA L, et al. In vitro and in vivo studies on biocompatibility of carbon fibres[J]. Journal of Materials Science Materials in Medicine, 2010, 21 (9): 2611-2622.

[5] 刘京, 肖鹏, 于澍, 等. 炭基复合材料与人骨的力学性能对比分析[J]. 复合材料学报, 2016, 33(11): 2657-2665.

LIU J, XIAO P, YU S, et al. Comparative analysis of mechanical properties between carbon matrix compositematerial and human bone[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(1): 2657-2665 (in Chinese).

[6] PESAKOVA V, KLEZL Z, BALIK K, et al. Biomechanical and biological properties of the implant material carbon-carbon composite covered with pyrolytic carbon[J]. Journal of Materials Science Materials in Medicine, 2000, 11(12): 793-798.

[7] KREWSKI D, YOKEL R A, NIEBOER E, et al. Human health risk assessment for aluminium, aluminium oxide, and aluminium hydroxide[J]. Journal of Toxicology & Environ-

- mental Health Part B, 2007, 10(s1): 1-269.
- [8] JUGDAOHSINGH R, WATSON A I E, BHATTACHARYA P, et al. Positive association between serum silicon levels and bone mineral density in female rats following oral silicon supplementation with monomethylsilanetriol[J]. Osteoporosis International, 2015, 26(4): 1405-1415.
- [9] CARLISLE E M. Silicon as an essential trace element in animal nutrition[J]. Encyclopedia of Rose Science, 2003, 121(1): 707-716.
- [10] STEFANO N D, GIORGIO A, BATTAGLINI M, et al. Assessing brain atrophy rates in a large population of untreated multiple sclerosis subtypes[J]. Neurology, 2010, 74(23): 1868-1876.
- [11] FALAIZE S, RADIN S, DUCHEYNE P. In vitro behavior of silica-based xerogels intended as controlled release carriers[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1999, 82(82): 969-976.
- [12] SHULA R, SYLVIE F, LEE M H, et al. In vitro bioactivity and degradation behavior of silica xerogels intended as controlled release materials[J]. Biomaterials, 2002, 23(15): 3113-3122.
- [13] SHULA R, GEHANE B, VRESILOVIC E J, et al. In vivo tissue response to resorbable silica xerogels as controlled-release materials[J]. Biomaterials, 2005, 26(9): 1043-1052.
- [14] CHIOU Y L, SOW C H, LI G, et al. Growth characteristics of silicon dioxide produced by rapid thermal oxidation processes[J]. Applied Physics Letters, 1990, 57(9): 881-883.
- [15] 毋伟, 贾梦秋, 陈建峰, 等. 硅烷偶联剂对溶胶凝胶法纳米二氧化硅复合材料制备及应用的影响[J]. 复合材料学报, 2004, 21(2): 70-75.
- WU W, JIA M Q, CHEN J F, et al. Effect of silane coupling agent on the preparation and application of nano silicon dioxide composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2004, 21(2): 70-75 (in Chinese).
- [16] WU Y, SUGIMURA H, INOUE Y, et al. Preparation of hard and ultra water-repellent silicon oxide films by microwave plasma-enhanced CVD at low substrate temperatures[J]. Thin Solid Films, 2003, 435(1-2): 161-164.
- [17] 严永刚, 李玉宝, 张利, 等. 纳米 HA/PA6 复合材料的体外生物活性[J]. 复合材料学报, 2004, 21(02): 147-152.
- YAN Y G, LI Y B, ZHANG L, et al. In vitro bioactivity of PA6 and nano-HA/PA6 composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2004, 21(02): 147-152 (in Chinese).
- [18] CHEN H S, SUN Z Y, SHAO J C. Investigation on FT-IR spectroscopy for eight different sources of SiO_2 [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2011, 30(4): 934-937.
- [19] YU S, TU R, GOTO T. Preparation of SiOC nanocomposite films by laser chemical vapor deposition[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2016, 36(3): 403-409.
- [20] JIN Y S, YAN Q J, YIN Z R, et al. Secondary ion mass spectrometry and X-ray photoelectron spectroscopy of NaMoO/SiO catalysts for methane oxidative coupling[J]. Journal of the Chemical Society Faraday Transactions, 1995, 91(91): 381-384.
- [21] ALFONSETTI R, LOZZI L, PASSACANTANDO M, et al. XPS studies on SiOx thin films[J]. Applied Surface Science, 1993, 70(71): 222-225.
- [22] WOJCIECH S. Processing and properties of hydroxyapatite-based biomaterials for use as hard tissue replacement implants[J]. Journal of Materials Research, 1998, 13(01): 94-117.