

# 人工心瓣含硅热解炭涂层残余应力分析

杨欢, 张建辉

(杭州电子科技大学 机械工程学院, 杭州 310018)

**摘要:** **目的** 研究人工心瓣含硅热解炭涂层的残余应力。**方法** 通过化学气相沉积法制备含硅热解炭涂层,并对涂层进行物相与结构分析。利用X射线衍射法测定涂层表面SiC相残余应力,采用有限元法模拟含硅热解炭涂层表面残余应力情况。**结果** 试样只包含热解炭与SiC两种物相,SiC颗粒尺寸小于10  $\mu\text{m}$ ,分散在热解炭基质中。X射线衍射法测得两个试样SiC相残余应力值分别为-7,-9 MPa,有限元分析得出颗粒内残余应力约-6 MPa。**结论** SiC相残余应力为压应力,有限元分析结果与实验值有较好的吻合。颗粒的尺寸对材料残余应力的影响并不明显。

**关键词:** 人工心瓣; 热解炭; SiC; 残余应力; X射线衍射; 有限元

**中图分类号:** TG174.444

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1001-3660(2014)01-0007-04

## Analysis of Residual Stress of Silicon-alloyed Pyrocarbon Coatings for Artificial Heart Valves

YANG Huan, ZHANG Jian-hui

(School of Mechanical Engineering, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, China)

**ABSTRACT:** **Objective** To investigate the residual stress of silicon-alloyed pyrocarbon for mechanical heart valves. **Methods** The silicon-alloyed pyrocarbon coating was prepared by the chemical vapor deposition method, and the composition and structure of the coating were investigated. The residual stress on the surface of the coating was studied by X-Ray diffraction and FEM. **Results** The results showed that the coating consisted of two phases, pyrolytic carbon and SiC, the SiC particle size was about 10  $\mu\text{m}$  and uniformly dispersed in the pyrolytic carbon. The results of X-ray diffraction experiment for two samples were -7 MPa and -9 MPa, and the FEM result was about -6 MPa. **Conclusion** The residual stress of SiC was compressive stress, and the FEM result was in accordance with the experiment result. The influence of particle size on the material residual stress was not obvious.

**KEY WORDS:** artificial heart valve; pyrocarbon; SiC; residual stress; X ray diffraction; FEM

热解炭是气态碳氢化合物在热基体表面,通过脱氢作用而形成的炭材料。热解炭早期是作为高温气冷反应堆中包覆核燃料颗粒的涂层使用,此后经过不断发展,在生物医学领域也逐渐获得应用,目前国内

大多数人工心瓣均采用低温含硅热解炭涂层<sup>[1-2]</sup>。含硅热解炭是在普通CVD法的基础上加入硅烷作为硅源,在沉积温度低于1500  $^{\circ}\text{C}$ 的条件下,硅烷发生热解,生成SiC分布在热解炭涂层中,从而形成的内部

收稿日期: 2013-10-07; 修订日期: 2013-11-19

Received: 2013-10-07; Revised: 2013-11-19

基金项目: 国家自然科学基金(50975070);浙江省自然科学基金(LY12E05002)

Fund: Supported by the Natural Science Foundation of China(50975070) and Natural Science Foundation of Zhejiang Province(LY12E05002)

作者简介: 杨欢(1990—),男,安徽滁州人,硕士生,主要研究方向为人工机械心瓣热解炭涂层材料。

Biography: YANG Huan (1990—), Male, from Chuzhou, Anhui, Master graduate student, Research focus: pyrocarbon coatings for artificial heart valves.

均匀分布着 SiC 的热解炭涂层材料。低温热解炭呈各向同性,且具有很好的血液相容性、化学惰性与较轻的密度,掺入硅后,硬度与耐磨性又大大提高,是作为人工心瓣涂层的理想材料<sup>[3-4]</sup>。

涂层综合性能的影响因素很多,最主要的有填料粒径、填料填入量以及涂层厚度等<sup>[5]</sup>。对于人工心瓣含硅热解炭涂层,由于含有第二相 SiC 颗粒,因此在涂层的制备过程中会产生残余应力。当心瓣长年累月受到血液冲击这种交变应力时,涂层中存在残余应力会降低瓣片的疲劳强度,并且当涂层内残余应力性质为拉应力时,还会加快裂纹蔓延的速度,影响瓣片的稳定性。残余应力是由于 SiC 与热解炭的弹性模量和热膨胀系数具有很大差异,在沉积温度(1250℃)降至室温的过程中,二者收缩速率不一致产生的。在金属或陶瓷复合材料中,常通过添加 SiC 颗粒作为增强体产生残余应力,以此来提高材料的力学性能<sup>[6-8]</sup>。国内有关含 SiC 颗粒热解炭涂层残余应力的研究较少,主要集中在微观结构表征等方向,对残余应力的大小及性质,以及残余应力对涂层整体性能的影响都还有待研究。

## 1 实验

### 1.1 热解炭样品制备

采用准稳态流化床化学气相沉积工艺,以丙烷为碳源,硅烷为硅源,氩气为稀释气和载气,氧化锆空心球为床层粒子。 $\phi 20\text{ mm} \times 1.5\text{ mm}$  的石墨圆片用细砂纸抛光处理后,作为基体。利用高频感应加热炉圈将炉体加热至 1250 ~ 1350℃。床层粒子在混合气体的吹动下,在反应器内形成流态化,被加热的流化床中丙烷与硅烷发生热解,热解炭沉积于悬浮在床中的基体之上,沉积到一定的厚度后,停炉并冷却至室温 25℃,出炉<sup>[9]</sup>。将同一批次沉积得到的样品标记为样品 1、样品 2。

### 1.2 物相与结构分析

从沉积试样上切割出 10 mm×5 mm×1 mm 的热解炭片状样品,对其表面进行抛光处理。利用 Bruker D8 X 射线衍射仪进行物相分析,利用 JSM-5610LV 扫描电镜和 XPV-203E 偏光显微镜观察表面。

### 1.3 残余应力测试

目前通用的测定涂层残余应力的无损技术有 X

射线衍射法、曲率法、中子衍射法等<sup>[10]</sup>。其中 X 射线衍射法具有准确性高、成本较低、能测小区域应力等特点,是最常用的测量手段<sup>[11]</sup>。其原理是:涂层内应力的存在会导致晶面间距的变化,根据布拉格定律,可以建立宏观布拉格衍射角与微观晶面间距之间的精确关系。在不同的方位角  $\psi$  下测量,晶面衍射角  $2\theta_\psi$  会发生相应改变,由此可以得出涂层残余应力。具体计算公式<sup>[12]</sup>为:

$$\sigma_{\text{残余应力}} = \frac{-E}{2(1+\nu)} \cdot \cot \theta_0 \frac{\pi}{180^\circ} \cdot \frac{\partial(2\theta_\psi)}{\partial(\sin^2 \psi)} \quad (1)$$

式中: $E$  为样品的弹性模量, $\nu$  为泊松比, $\theta_0$  为样品无应力时晶面的衍射角, $\theta_\psi$  为对应方位角为  $\psi$  时的晶面衍射角。在被测涂层一定,X 射线波长不变且确定了衍射晶面的条件下, $2\theta_\psi$  与  $\sin^2 \psi$  呈线性关系。只需在不同的  $\psi$  角下测出相应的  $2\theta_\psi$  值,然后拟合得出  $2\theta_\psi - \sin^2 \psi$  函数的斜率,利用公式(1)就能求得残余应力的值。

测试前对样品表面进行研磨、抛光处理,采用日本理学 Smartlab 型 X 射线衍射仪进行测试。

## 2 结果与分析

### 2.1 物相与结构分析

X 射线衍射主要是 X 射线通过符合布拉格衍射角的晶面形成的,衍射强度与晶体结构、原子在晶胞中的位置等因素有关<sup>[13]</sup>。图 1 为两个样品的常规 X 射线衍射图谱,与标准 PDF 卡片比对后发现,涂层中只含有热解炭与 SiC 两种物相。从图 1 中可以看出, SiC 衍射峰较为离散,强度较弱,晶体生长方向除了占主导地位的(111)面外,还出现了(220)与(311)面。碳(002)衍射峰衍射强度最强,但不尖锐,可能是由于微观内应力的存在导致衍射线漫散宽化<sup>[14]</sup>。

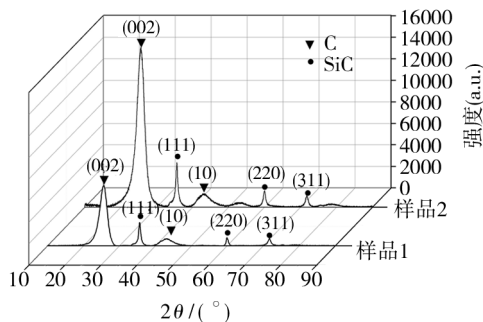


图 1 含硅热解炭的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of silicon-alloyed pyrocarbon

如图 2a 所示,含硅热解炭涂层的偏光显微镜照片上有一些尺寸小于 10 μm 的亮点,旋转试样后,亮点光线强度无变化。由于 XRD 检测出试样仅由热解炭与 SiC 组成,低温条件下制得的热解炭呈各向同性,在偏光下不会反射光线,因此可以确定这些亮点就是 SiC 聚集的颗粒。图 2b 为试样抛光表面的扫描电子显微镜照片,左下角为箭头所指处的放大图像。可以看到,含硅热解炭表面分布着尺寸小于 10 μm 的 SiC 颗粒,颗粒呈短柱状,且表面光滑,无棱角。

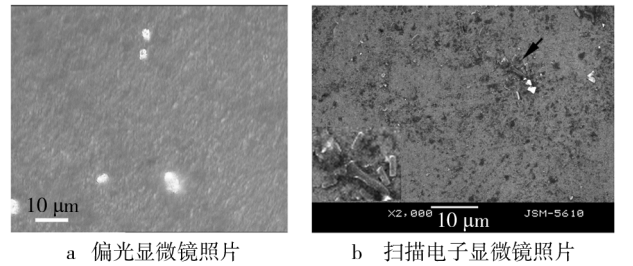


图 2 含硅热解炭的显微照片

Fig. 2 Micrograph of silicon-alloyed pyrocarbon

2.2 X 射线衍射法测定残余应力

所用 Smartlab 型 X 射线衍射仪的方位角  $\psi$  为  $0^{\circ}, 10^{\circ}, 20^{\circ}, 30^{\circ}, 40^{\circ}, 50^{\circ}$  六个角度。对样品 1 和样品 2 表面的 SiC 相进行残余应力测定,选取 SiC 米勒指数较高的(311)晶面,以尽量提高实验精度。实验相关条件见表 1。

表 1 X 射线应力测定实验条件

Tab.1 Parameters for X-ray stress measurement experiment

项目	条件	项目	条件
测量方法	侧倾法	X 光波长	0.154 059 3 nm
定峰方法	半高宽法	$2\theta$ 扫描起始角	$70.016\ 95^{\circ}$
靶材	Cu	$2\theta$ 扫描终止角	$74.186\ 44^{\circ}$
衍射晶面	(311)	$2\theta$ 扫描步距	$0.02^{\circ}$
X 光管电压	45 kV	扫描速度	$1 (^{\circ})/\text{min}$
X 光管电流	200 mA	计数时间	4.00 s

表 2 为 X 射线衍射法测得的两个样品的  $\psi$ - $2\theta_{\psi}$  值。根据表 2 测量值可以拟合得到  $2\theta_{\psi}$ - $\sin^2\psi$  曲线,如图 3 所示。可以看出,样品 1 和样品 2 的拟合曲线都具有良好的线性度,样品 1 略优于样品 2,且拟合线的斜率均为负。代入公式(1)可以得出,样品 1、样品 2 表面 SiC 相残余应力值分别为  $-9, -7\text{ MPa}$ ,应力性

质为压应力,由此反映出热解炭受拉应力。这可能主要是热解炭与 SiC 热膨胀系数不匹配引起的。在沉积完毕后,由高温( $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ )冷却至室温的过程中,热解炭收缩速率明显快于 SiC 颗粒,导致应力的产生。

表 2 X 射线  $\psi$ - $2\theta_{\psi}$  测量值

Tab.2 Result of X-ray  $\psi$ - $2\theta_{\psi}$  method

样品	$2\theta_{\psi}/(^{\circ})$					
	$\psi = 0^{\circ}$	$\psi = 10^{\circ}$	$\psi = 20^{\circ}$	$\psi = 30^{\circ}$	$\psi = 40^{\circ}$	$\psi = 50^{\circ}$
样品 1	71.785	71.784	71.782	71.778	71.773	71.767
样品 2	71.783	71.782	71.779	71.777	71.773	71.769

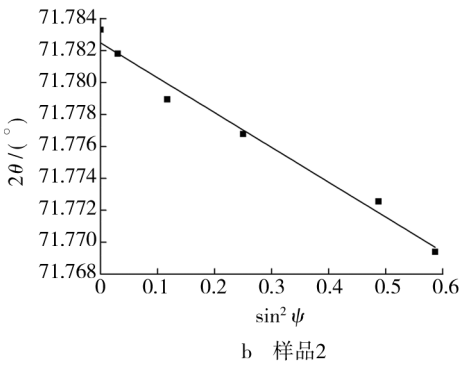
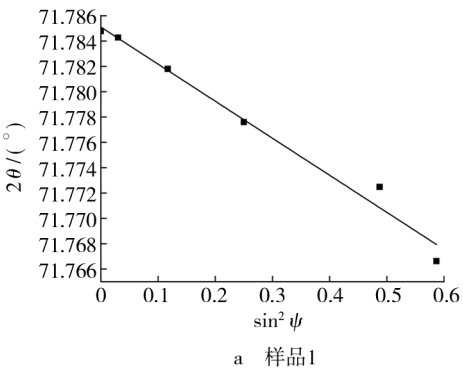


图 3 两个样品的  $2\theta_{\psi}$ - $\sin^2\psi$  拟合曲线

Fig. 3 The  $2\theta_{\psi}$ - $\sin^2\psi$  fitting curve of sample 1 and 2

2.3 有限元模拟涂层残余应力

采用有限元分析软件 Abaqus 对含硅热解炭涂层残余应力进行模拟。为了简化计算,选取一个 SiC 颗粒单独研究,图 4a 所示的是含硅热解炭的三维热解炭体胞模型,其中 SiC 颗粒为球形,热解炭为正方体。建立模型的 1/8 进行计算,网格划分如图 4b 所示,采用 8 节点六面体减缩积分实体单元对模型进行划分,对颗粒与热解炭交界处进行了网格细化。

边界条件为:对模型 XY,XZ,YZ 平面施加 Z,Y,X 方向的对称约束。分析中采用如下假设:1) SiC 与热

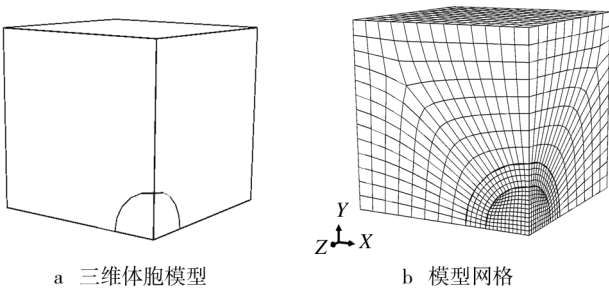


图 4 三维有限元模型

Fig. 4 Three-dimensional finite element model

解炭均为理想的纯弹性材料;2) SiC 颗粒与热解炭界面为理想粘合状态;3) SiC 颗粒在热解炭基质中均匀分布,不考虑 SiC 颗粒间的互相影响。模拟过程为模型从沉积温度 1250 ℃ 降至室温的整个过程,表 3 为有限元模型中的材料参数<sup>[15]</sup>。

表 3 有限元模型材料参数

Tab.3 Parameters of analysis model materials

材料	$E/\text{GPa}$	$\nu$	$\alpha / ^\circ\text{C}^{-1}$
热解炭	30.2	0.21	$6.0\times 10^{-6}$
SiC	410	0.17	$4.3\times 10^{-6}$

有限元模拟结果如图 5 所示。图 5a 是颗粒半径  $R$  为 4  $\mu\text{m}$  时,三维体胞模型的等效应力云纹图。从图中可以看出,模型的最大等效应力(−5.84 MPa)出现在颗粒内部,应力分布均匀,与 X 射线衍射法实验所得结果

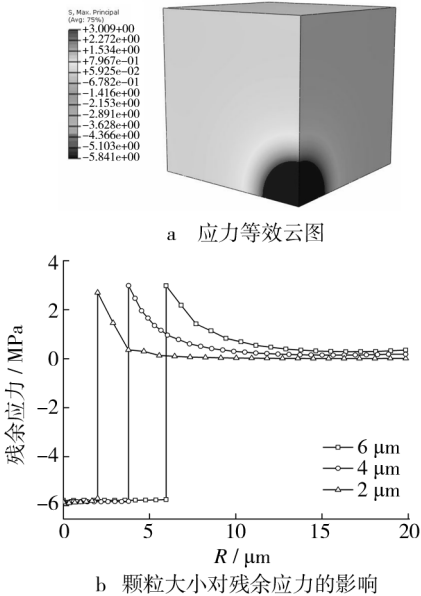


图 5 有限元分析结果

Fig.5 Finite element analysis results

吻合较好,说明有限元法的可行性。热解炭则受拉应力,并且应力大小随与颗粒距离的增加而减小。

为了了解颗粒尺寸对材料残余应力的影响情况,建立了 SiC 颗粒半径分别为 6,4,2  $\mu\text{m}$  的体胞模型,结果如图 5b 所示。可以看出,三个模型的最大等效应力都为 −6 MPa 左右,且都出现在颗粒内部,应力延伸至热解炭时变为正值,应力值大小约 3 MPa,并逐渐减小趋于定值。颗粒尺寸为 2  $\mu\text{m}$  时,远离 SiC 颗粒的热解炭应力已经趋于 0,这是因为模型只选取了单个的 SiC 颗粒作为研究对象,忽略了其他颗粒的影响。综上可以得到的结论是:颗粒的尺寸对材料残余应力的影响并不明显,只是应力所影响的区域有所不同,颗粒尺寸越大,所造成的应力影响区域也越大。

3 结论

- 1) 人工心瓣含硅热解炭涂层只包含热解炭与 SiC 两种物相。SiC 颗粒尺寸小于 10  $\mu\text{m}$ ,分布在热解炭中。
- 2) X 射线衍射法测得两个样品表面 SiC 相残余应力为 −7 MPa 与 −9 MPa,性质均为压应力。
- 3) 有限元分析结果表明,SiC 颗粒内残余应力大小为 −6 MPa 左右,与实验值吻合较好,颗粒尺寸的变化对材料残余应力没有显著影响。

参考文献

[1] BOKROS J C. Chemistry and Physics of Carbon[M]. New York:Marcel Derkker,1969:1—118.

[2] 朱钧国,杨冰,张秉忠,等. 流化床中包覆燃料颗粒的制备及应用[J]. 过程工程学报,2004,4(z1):592—597.

ZHU Jun-guo,YANG Bing,ZHANG Bing-zhong,et al. Fabrication of the Coated Fuel Particles in the Fluidized Bed and Its Application[J]. The Chinese Journal of Process Engineering,2004,4(z1):592—597.

[3] HADI M,KIBRET M. Prosthetic Aortic Heart Valves: Modeling and Design [J]. Medical Engineering and Physics, 2011,33(2):131—147.

[4] KWON Y J. Structural Analysis of a Bileaflet Mechanical Heart Valve Prosthesis with Curved Leaflet [J]. Journal of Mechanical Science and Technology, 2008, 22(11): 2038—2047.

[5] 黄燕滨,邵新海,宋高伟,等. 陶瓷涂层性能影响因素及工艺优化研究[J]. 装备环境工程,2012,9(1):90—93.



- 2012,41(9):1592—1596.
- [3] 周传尧. 疲劳与断裂[M]. 武汉: 华中科技大学出版社, 2002:170—172.
- ZHOU Chuan-yao. Fatigue and Fracture[M]. Wuhan: Huazhong University of Science and Engineering Press, 2002: 170—172.
- [4] 王亚鹏, 孙凯. AZ91D 镁合金表面改性层组织分析及其对耐蚀性影响的研究[J]. 表面技术, 2010, 39(3): 60—62.
- WANG Ya-peng, SUN Kai. Organization Analysis of Modified Layer on AZ91D Magnesium Alloy Surface and Effect Research on Corrosion Resistance[J]. Surface Technology, 2010, 39(3): 60—62.
- [5] 慕伟意, 李争显, 杜继红, 等. 镁合金的应用及其表面处理研究进展[J]. 表面技术, 2011, 40(2): 86—91.
- MU Wei-yi, LI Zheng-xian, DU Ji-hong, et al. Application and Surface Treatment Research Progress of Magnesium Alloy[J]. Surface Technology, 2011, 40(2): 86—91.
- [6] 丁传富, 赵振业, 宋德玉. 孔挤压强化对两种超高强度钢疲劳裂纹起始与扩展寿命的影响[J]. 航空学报, 1994, 15(8): 960—967.
- DING Chuan-fu, ZHAO Zhen-ye, SONG De-yu. Effects of Cold Worked Holes on Initiation Life and Propagation Life of Cracks in Two Ultra-high Strength Steels[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 1994, 15(8): 960—967.
- [7] 高玉魁. 孔挤压强化对 23Co14Ni12Cr3MoE 钢疲劳性能的影响[J]. 金属热处理, 2007, 32(11): 34—36.
- GAO Yu-kui. Influence of Cold Hole Expansion on Fatigue Property of 23Co14Ni12Cr3MoE Steel[J]. Heat Treatment of Metals, 2007, 32(11): 34—36.
- [8] 范娟, 李付国, 李江, 等. 7050 高强铝合金孔板的挤压强化与拉伸试验研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2012, 41(6): 978—982.
- FAN Juan, LI Fu-guo, LI Jiang, et al. Study of Local Cold Working and Tensile Test for 7050 High Strength Aluminum Alloy Hole Plate[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2012, 41(6): 978—982.
- ~~~~~
- (上接第 10 页)
- HUANG Yan-bin, SHAO Xin-hai, SONG Gao-wei, et al. Research of Influencing Factors on Performance and Process Optimization of Ceramic Coating[J]. Equipment Environmental Engineering, 2012, 9(1): 90—93.
- [6] 张存满, 徐政. 弥散 SiC 颗粒增韧氧化铝陶瓷内部残余应力分析[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2002, 30(11): 1326—1330.
- ZHANG Cun-man, XU Zheng. Analysis of Residual Stress field N SiC(M)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramic of Sub Micrometer SiC Particle Toughing Alumina[J]. Journal of Tongji University (Nature Science), 2002, 30(11): 1326—1330.
- [7] WATT D F, XU X Q. Effects of Particle Morphology and Spacing on the Strain Fields in a Plastically Deforming Matrix[J]. Acta Materialia, 1996, 44(2): 789—799.
- [8] HO S, LAVERNIA E J. Thermal Residual Stress in Functionally Graded and Layered 6061 Al/SiC Materials[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1996, 27(10): 3241—3249.
- [9] ELY J L, EMKEN M R, ACCUNTIUS J A, et al. Pure Pyrolytic Carbon: Preparation and Properties of a New Material, on-X Carbon for Mechanical Heart Valve Prostheses[J]. The Journal of Heart Valve Disease, 1988, 7(6): 626—632.
- [10] 梅芳, 弓满锋. 电镀硬质氧化铝薄膜热残余应力测量[J]. 表面技术, 2013, 42(3): 108—111.
- MEI Fang, GONG Man-feng. Measurement of Thermal Residual Stress of Electroplate Hard Alumina Films[J]. Surface Technology, 2013, 42(3): 108—111.
- [11] 王庆明, 孙渊. 残余应力测试技术的进展与动向[J]. 机电工程, 2011, 28(1): 11—16.
- WANG Qing-ming, SUN Yuan. Research Development on the Test Methods of Residual Stress[J]. Mechanical & Electrical Engineering Magazine, 2011, 28(1): 11—16.
- [12] 刘毓舒. 薄膜 X 射线应力分析的实验方法[J]. 理化检验——物理分册, 2005, 41(9): 447—450.
- LIU Yu-shu. An Experimental Method for X-Ray Stress Analysis in Thin Films[J]. Physical Testing and Chemical Analysis—Part A Physical Testing, 2005, 41(9): 447—450.
- [13] 吴珺仪, 李忠盛, 吴护林, 等. 铝合金微弧氧化陶瓷膜表面复合化学镀 Ni-P-SiC 的研究[J]. 表面技术, 2013, 42(4): 52—55.
- WU Jun-yi, LI Zhong-sheng, WU Hu-lin, et al. Investigation on Electroless Ni-P-SiC Composite Plating on Microarc Oxidation Film of Aluminum Alloy[J]. Surface Technology, 2013, 42(4): 52—55.
- [14] 骆军, 朱航天, 梁敬魁. 晶粒尺寸和应变的 X 射线粉末衍射法测定[J]. 物理, 2009, 38(4): 267—275.
- LUO Jun, ZHU Hang-tian, LIANG Jing-kui. Determination of Crystallite Size and Strain by X-ray Powder[J]. Physics, 2009, 38(4): 267—275.
- [15] 刘阳, 曾令可. 非氧化物陶瓷及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011: 6—34.
- LIU Yang, ZENG Ling-ke. Non-oxide Ceramic and Its Application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011: 6—34.