

## Zr 基非晶合金激光加工表面羟基磷灰石沉积特性研究

姚燕生<sup>1\*</sup>, 陈锐<sup>1,2</sup>, 葛张森<sup>1,3</sup>, 张亚超<sup>2\*\*</sup>, 戴念维<sup>2</sup>, 吴东<sup>2</sup><sup>1</sup>安徽建筑大学机械与电气工程学院, 安徽 合肥 230601;<sup>2</sup>中国科学技术大学工程科学学院, 安徽 合肥 230027;<sup>3</sup>安徽合力股份有限公司, 安徽 合肥 230092

**摘要** 为了降低金属植入物与人体之间的排斥反应以及提高医用植入物材料的生物活性,本研究团队利用不同的表面加工方法对  $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$  表面进行改性,以制备天然骨的仿生微纳结构;然后将加工后的样品浸泡于模拟体液中,使其表面生成羟基磷灰石(HA),研究不同加工方法下样品表面的润湿性以及 HA 沉积特性。结果表明:相较于传统的表面改性方法,纳秒激光结合飞秒激光的加工方法具有更加优异的加工效果,加工表面的水接触角由  $62^\circ$  减小到  $26^\circ$ ,亲水性得到了大幅提升;纳秒激光结合飞秒激光加工的微纳结构不仅为 HA 的沉积提供了更多空间,而且其上的纳米颗粒有利于  $Ca^{2+}$  与  $PO_4^{3-}$  的集聚,加速 HA 晶核的形成,从而生成均匀、稳定的 HA 沉积层,提高  $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$  表面 HA 的沉积效果。

**关键词** 激光技术; Zr 基非晶合金; 激光加工; 表面改性; 润湿性; 羟基磷灰石; 沉积特性

**中图分类号** TN249 **文献标志码** A

**DOI:** 10.3788/CJL202249.1002604

## 1 引言

随着社会人口老龄化的加重以及骨科患者数量的急剧增加,骨科医用植入物的需求也日益增长<sup>[1]</sup>。常规的医用合金材料和医用生物材料由于较差的耐腐蚀性和抗疲劳性已逐渐无法满足患者术前或术后的需求,开发医用新型材料迫在眉睫<sup>[2]</sup>。近年来,大块金属玻璃(BMG)<sup>[3]</sup>以其优异的力学性能(如更高的弹性极限和屈服强度),在生物医学领域展现出了巨大的研究价值与应用潜力<sup>[4-5]</sup>。常见的非晶合金有 Ti 基、Zr 基、Mg 基、Zn 基、Fe 基非晶合金,其中的 Zr 基非晶合金因具有不可降解性、高的耐腐蚀性和耐磨损性而被认为是颇具潜力的骨科植入材料<sup>[6-7]</sup>。Zr 基非晶合金可作为仿生牙齿植入物和骨关节植入物。Zr 基非晶合金属于非生物材料,将其作为医用植入物使用时必须在术前对其进行表面活性处理。常规的活性处理方法是在植入物表面制备具有生物活性的涂层,以减小人体与植入物之间的不嵌合甚至排斥反应,加强植入物界面的生物调控及动

态组织重塑,这样才能保证手术顺利完成<sup>[8-10]</sup>。

人体骨主要由羟基磷灰石(HA)和胶原蛋白构成,其中 HA 具有良好的骨结合和骨诱导能力,因此在医用植入物表面制备 HA 层可以提高其生物活性。张爱娟<sup>[11]</sup>在模拟体液中合成了具有弱晶结构的纳米 HA 粉体,结果表明,合成的 HA 因含有  $Na^+$  和  $CO_3^{2-}$  基团而更接近天然骨中 HA 的结构。进一步研究发现,人体骨表面被一些宽度在  $10 \sim 100 \mu m$  的微沟槽和尺寸更加精细的纳米结构(如宽度和深度在几百纳米的微槽以及加工表面上的微凹坑、纳米颗粒等)覆盖,通过表面改性技术在植入物表面仿生制备类似的微纳结构,可以提供适宜 HA 沉积的外环境<sup>[12-13]</sup>。传统的表面结构制造与改性技术,如机加工、喷砂和酸蚀等已经在常见的金属植入物材料中被广泛应用,但它们在加工材料表面时有很大的随机性,且精度不高,无法精确制备出预期的微纳结构或 HA 外环境<sup>[14]</sup>。激光加工表面改性技术以其无接触加工以及能量可控的特性能够很好地解决这些问题<sup>[15-17]</sup>,目前已被广泛应用于制备微沟

收稿日期: 2021-09-24; 修回日期: 2021-10-18; 录用日期: 2021-12-27

基金项目: 安徽省自然科学基金面上项目(1908085ME130)、安徽省高校自然科学基金重点项目(K2019A0791)

通信作者: \*y. ys@163.com; \*\*zyachao@mail.ustc.edu.cn

槽<sup>[18]</sup>、微孔<sup>[19]</sup>等微纳结构。纳秒激光加工具有很高的热效应,有利于形成尺寸较大的凹坑和微沟槽结构<sup>[20]</sup>。相对于纳秒激光,超短脉宽飞秒激光与物质相互作用规律发生了本质变化。飞秒激光能量在材料中的沉积过程极短,有利于显著减小热影响区。因此,飞秒激光常被用于形成尺寸更小、更加精细的纳米结构<sup>[21]</sup>。Lou 等<sup>[22]</sup>结合纳秒和飞秒脉冲激光在钛合金表面构建了抗反射结构;他们先用纳秒激光高效制备微沟槽结构,以减少界面反射,然后使用飞秒激光通过正交扫描在表面加工深气孔和纳米结构,有效提高了表面在宽波带内的吸收。Hamdorf 等<sup>[23]</sup>先使用飞秒激光在硅表面加工微纳结构,以增加表面面积,然后在表面蒸镀 50 nm 厚金膜,最后利用纳秒激光的热效应加热、熔化金膜获得金纳米颗粒;该方法结合了飞秒激光冷加工和纳秒激光热加工的特点,将表面拉曼散射增强因子提高到了  $2 \times 10^7$ 。蒋其麟等<sup>[24]</sup>采用纳秒和飞秒双波段激光在涡轮叶片上加工出了气膜孔。他们先使用高功率纳秒激光快速加工出气膜孔的雏形,然后使用飞秒激光进行精细修边,从而满足了气膜孔加工对效率与精度的双重要求。目前,结合飞秒和纳秒激光处理材料已取得了很大进展,然而尚未有结合飞秒和纳秒激光处理非晶合金表面以提高其生物活性的研究。鉴于此,本研究团队针对 Zr 基非晶合金 ( $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$  合金) 植入物与人体之间

的排斥反应,使用纳秒激光和飞秒激光先后在植入物表面制备天然骨表面的仿生微纳结构,以提高 Zr 基非晶合金的生物活性。模拟体液浸泡试验结果表明,激光处理提高了  $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$  表面 HA 的沉积速度和沉积质量。本研究中的纳秒激光和飞秒激光表面处理方法不仅提高了表面处理效率,还提高了表面的生物活性,对于开发非生物骨科医用植入物材料并提高其生物活性具有重要价值。

## 2 试验材料及方法

### 2.1 试样材料及加工方法

试验材料选用的是  $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 1.5 \text{ mm}$  的 Zr 基非晶合金块体  $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ , 其化学成分(质量分数)为 67.01% Zr, 3.61% Cu, 3.92% Ni, 25.46% Al。表 1 是  $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$  与常见骨科医用植入合金的力学性能对比<sup>[25-27]</sup>, 可以看出它在植入物材料领域的强大潜力。采用 X'pert Pro MRD 型 X 射线衍射仪(XRD)表征  $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$  的非晶态结构特征,其 XRD 谱如图 1 所示。可以看到  $2\theta$  在  $20^\circ \sim 80^\circ$  内无明锐的晶体衍射峰,在  $2\theta \approx 37.5^\circ$  处存在弥散的非晶漫射峰。随着  $2\theta$  增大, X 射线强度逐渐平缓,趋于定值,衍射峰宽度不断增大至相互重叠。这是由于粒子不断细化,粒子之间出现了短程有序化现象,即生成了非晶态微观结构。

表 1  $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$  与常见医用植入合金的性能对比

Table 1 Performance comparison of  $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$  and common medical implant alloys

Material	Yield strength /MPa	Vickers hardness /HV	Poisson's ratio	Young's modulus /GPa
$Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$	1490	431	0.159	106
Ti6Al4V	860	370	0.342	107
316L stainless steel	460-600	340	0.247	205

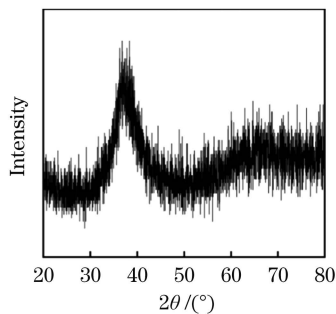
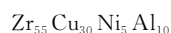


图 1 医用 Zr 基非晶合金  $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$  的 XRD 图

Fig. 1 XRD pattern of Zr-based metallic glass



分别采用 800 #、1500 #、2000 # 砂纸在自动抛光机上将  $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$  表面打磨至光滑,材料表

面的微划痕方向一致,再用磨抛液(磨粒直径为  $3 \mu\text{m}$ )辅助加工材料表面至镜面效果,然后依次使用丙酮、乙醇、蒸馏水在超声清洗机中清洗样品 10~15 min,最后将干燥处理后的样品保存于密封袋中。

纳秒激光加工表面微沟槽结构:将抛光后的样品放置于纳秒激光加工平台上,利用短脉冲纳秒激光在样品表面制备微沟槽结构。设置激光加工样式为阵列直线结构,并全覆盖样品表面,扫描间距为  $100 \mu\text{m}$ 。通过唯一变量法得出纳秒激光加工  $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$  的相对最优参数如下:加工次数为 1 次,加工速度为  $100 \text{ mm/s}$ ,单次激光脉冲

能量为 0.12 mJ, 脉冲宽度为 10 ns, 重复频率为 150 kHz。

酸蚀处理仿生微纳结构: 利用胶头滴管分别取定量浓盐酸和浓硝酸于烧杯中混合, 两种酸溶液的体积比为 3:1, 将烧杯放置于通风口, 使用搅拌棒将溶液搅拌均匀。选取一块纳秒激光加工后的样品, 将溶液滴加在样品表面进行酸蚀处理, 约 10 min 后将酸蚀处理的样品置于超声清洗机中, 依次使用去离子水和无水乙醇超声清洗 10 min (去除样品表面的杂质), 最后进行干燥处理。

飞秒激光加工仿生微纳结构: 通过正交试验法

结合唯一变量法, 选取能够达到试验预期的飞秒激光加工参数。飞秒激光加工系统如图 2 所示。当加工次数为 5 次, 加工功率为 100 mW, 激光重复频率为 1 kHz, 扫描速度为 20 mm/s 时, 所加工的纳米结构满足试验要求。采用单独飞秒激光进行仿生微纳结构的加工, 当在面积为 1 cm<sup>2</sup> 的样品表面加工大尺寸微沟槽结构时, 飞秒激光需要 15~20 min, 而纳秒激光仅需 30~60 s, 并且随着扫描面积增大, 时间差距会更加明显。综合考虑后, 在纳秒激光加工过的样品表面上, 利用飞秒激光进行直线扫描, 加工出复合微纳结构。

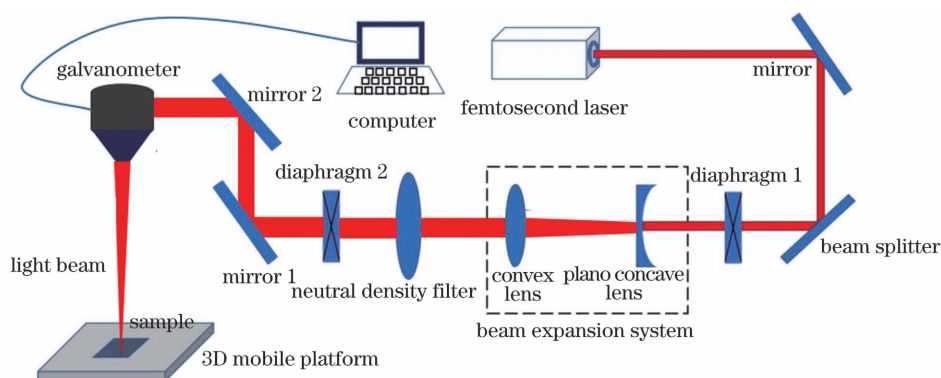


图 2 飞秒激光加工系统

Fig. 2 A femtosecond laser processing system

试验中的样品分为 4 组: 未加工样品、纳秒激光加工样品、纳秒激光与酸蚀处理样品、纳秒与飞秒激光加工样品。通过模拟体液浸泡试验使 HA 沉积在样品表面, HA 的沉积速度及附着质量是材料表面 HA 沉积特性的主要表征。模拟体液与血浆中的离子浓度对比如表 2 所示。将不同的样品浸泡在模拟

体液中, 并放置在 37 °C 的恒温箱中, 每隔 3 天取出样品, 干燥后称重, 比较各样品的质量增长情况; 然后采用扫描电镜观察 HA 的形成情况, 并采用能量色散 X 射线光谱仪 (EDS) 分析样品表面的元素占比, 研究不同加工方法下样品表面 HA 的沉积特性。此外, 表 2 中还给出了模拟体液与血浆的 pH 值。

表 2 模拟体液与血浆的离子浓度对比

Table 2 Comparison of ion concentration of simulated body fluid and human plasma

Comparison solution	Ion concentration / (mmol·L <sup>-1</sup> )								pH
	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
Simulated body fluid	2.5	1.5	142.0	5.0	1.0	0.5	103.0	10.0	7.4
Human plasma	2.5	1.5	142.0	5.0	1.0	05	103.0	27.0	7.4~7.5

## 2.2 性能表征

用胶头滴管将去离子水滴到样品已加工表面, 利用 CCD 测量不同加工方法下样品表面的水接触角, 分析不同微纳结构的表面润湿性; 通过扫描电镜 (SEM) 观察不同加工方法下样品表面的微观形貌以及在模拟体液中浸泡后的表面微观形貌, 对比不同表面微纳结构上的 HA 生成情况; 通过 EDS 分析样品表面的元素成分及占比, 研究不同表面微纳结构的 HA 沉积特性。

## 3 结果分析

### 3.1 润湿性分析

生物植入体的适宜性和生物响应取决于其表面润湿性, 高润湿性的表面有助于特定蛋白质和矿物质的吸附, 从而促进植入物表面与组织之间的牢固结合<sup>[28-31]</sup>。接触角是润湿性的重要表征之一, 当接触角小于 90° 时, 材料表现为亲水性, 反之则表现为疏水性; 当接触角小于 10° 时, 材料表现出超亲水特



性。接触角越小,液体与材料表面的接触面积就越大,润湿性也就越强。因此,增强骨科医用植入物材料的亲水性,可以使植入物与人体组织液充分接触,加速 HA 的沉积,为人体细胞附着及组织再生长提供外环境。

由图 3(a)可以看到,未加工的  $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$  表面光滑,接触角为  $62^\circ$ 。这表明  $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$  表面具有较好的亲水性。图 3(b)~(d)分别显示了不同加工方法下样品表面的微观结构、氧元素分布以及样品表面与水滴形成的接触角。经纳秒激光加

工的样品表面接触角为  $53^\circ$ ,其亲水性较未加工样品表面有小幅提升。这一点可由 Wenzel 方程进行解释<sup>[32]</sup>。假定材料表面的粗糙度处处相同,则

$$\cos \theta = R_f \cdot \cos \theta_0, \quad (1)$$

式中: $\theta$  为表观接触角; $\theta_0$  为本征接触角; $R_f$  为粗糙度。 $R_f$  也可以由式(2)求得。

$$R_f = \frac{A_{\text{true}}}{A_{\text{apparent}}} \quad (2)$$

式中: $A_{\text{true}}$  为材料表面的实际面积; $A_{\text{apparent}}$  为材料表面的投影面积。

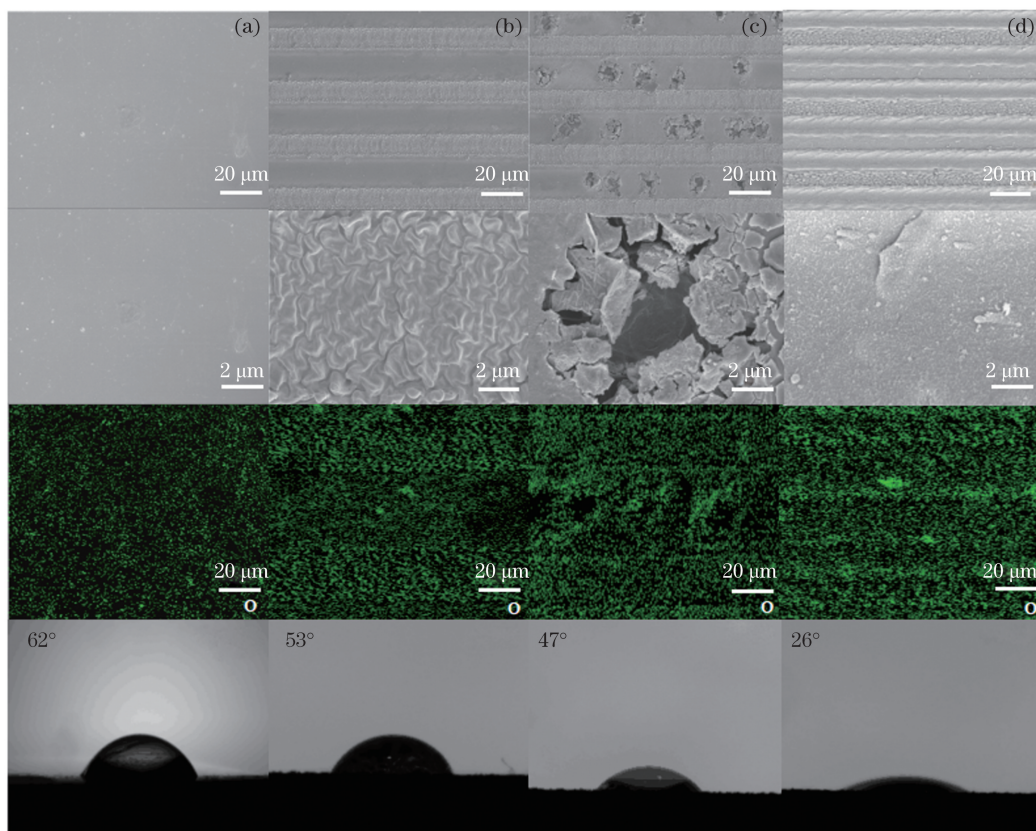


图 3 不同加工方法下样品表面的微观形貌、氧元素分布及接触角。(a)未加工样品;(b)纳秒激光加工样品;(c)纳秒激光加工和酸蚀处理样品;(d)纳秒和飞秒激光加工样品

Fig. 3 Micromorphologies, O element distribution and water contact angle of samples surface under different processing methods. (a) Unprocessed sample; (b) nanosecond laser processed sample; (c) nanosecond laser and acid etching processed sample; (d) nanosecond and femtosecond laser processed sample

由以上可知  $R_f \geq 1$ 。随着表面粗糙度增大,根据 Wenzel 方程,材料表面润湿性增大,即亲水表面更亲水,疏水表面更疏水<sup>[33]</sup>。未加工的  $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$  表面表现为亲水性;经纳秒激光加工后,样品表面覆盖有微沟槽结构,从图 3(b)所示的 SEM 放大图中可以看到表面微沟槽的粗糙度远大于未加工样品的粗糙度,导致样品表面的亲水性增大。纳秒激光加工后的样品再经表面酸蚀处理后,其接触角下降到  $47^\circ$ 。而纳秒激光加工后的样

品再经飞秒激光加工后,其表面接触角降低到  $26^\circ$ ,亲水性最好。这是因为  $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$  具有较高的耐蚀性及表面不均匀性,酸蚀溶液只能在样品表面腐蚀出离散的斑状或点状孔洞,如图 3(c)所示,而飞秒激光却可以在表面微沟槽结构的基础上定向加工出尺寸更加精细、均匀的纳米结构,如图 3(d)所示,表面微沟槽结构和纳米结构的共同作用使表面的亲水性得到显著提升。除了表面形貌外,样品表面的化学成分也是润湿性的重要影响因素。试验

材料中含有较活泼元素 Zr 和 Al, 因此样品表面会在空气中形成一层致密的氧化膜, 这种金属氧化物具有较高的自由能, 样品表面的自由能越大, 接触角越小。此外, 样品表面羟基和羧基的含量也是影响亲水性的直接因素<sup>[34]</sup>。通过分析氧元素的 EDS 表征能够揭示样品表面金属氧化物、羟基和羧基的总体含量及分布特征。由图 3 可以看到未加工样品表面的氧含量最低, 纳秒和飞秒激光加工的样品表面的氧含量最高, 这说明激光处理后样品表面上的金属氧化物和亲水极性基团最多, 故接触角最小。对比 3 种不同的表面加工方法可知, 纳秒和飞秒激光结合的加工方法在提高 Zr 基非晶合金表面润湿性方面更具优势。

### 3.2 体外活性研究

将不同加工方法处理后的样品放在模拟体液中浸泡, 每隔 3 天取出样品, 干燥后称重。图 4 是不同样品表面 HA 沉积率随时间变化的柱状图及其误差线, 横轴表示样品浸泡的天数, 纵轴表示干燥后样品表面 HA 沉积质量与原始质量的百分比, 即 HA 沉积率。随着样品浸泡时间从 3 d 延长到 12 d, 未加工样品表面的 HA 沉积量变化很小, HA 沉积率从 0.05% 缓慢增加到 0.15%。经纳秒激光加工的样品, 其 HA 沉积率较未加工样品稍大, 且随着浸泡时间从 3 d 延长到 12 d, HA 沉积率从 0.6% 增加到 2.1%。这说明纳秒激光加工的表面微沟槽结构有利于 HA 的沉积。经纳秒激光加工与酸蚀处理的样品, 其 HA 沉积率较仅进行纳米激光加工的样品大, 而且随着浸泡时间从 3 d 延长到 12 d, HA 沉积率从 0.8% 增加到 3.2%。与仅进行纳米激光加工的样品相比, 酸蚀处理得到的复合微纳结构对 HA

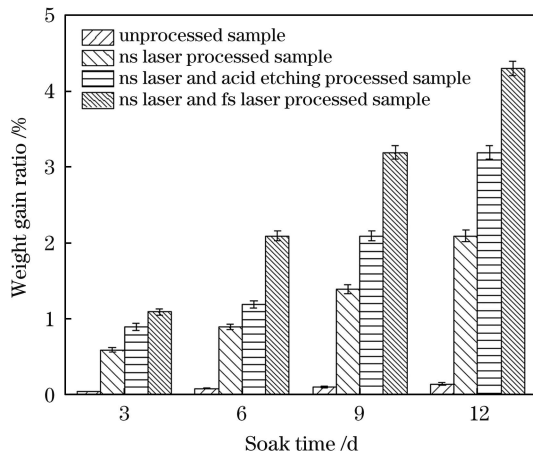


图 4 不同试样 HA 沉积率随浸泡时间的变化

Fig. 4 Variation of HA weight gain ratio of different samples with soak time

的沉积有一定的积极作用。纳秒与飞秒激光加工的样品, 其质量增长速度是最快的, 而且随着浸泡时间从 3 d 延长到 12 d, HA 沉积率从 1.1% 增加到 4.2%, HA 成核速度以及沉积质量是其他样品不可比拟的。

图 5 展示不同样品浸泡在模拟体液中 12 d 后的 EDS 能谱图、HA 的 SEM 形貌图及样品表面的 Ca 元素分布图, 其中 SEM 形貌图展示了  $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$  表面 HA 的沉积情况, EDS 能谱图展示了材料表面的元素组成及其含量, Ca 元素分布图展示了样品表面 HA 的分布。图 5(a) 中的 SEM 图和 Ca 元素分布图展示了未加工样品表面 HA 的沉积情况, 从矩形放大区域以及 Ca 元素分布看, 样品表面只是覆盖着薄薄的 HA 沉积层和零散的 HA 颗粒。从 EDS 能谱图可以观察到  $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$  表面除了含有其本身的元素外, 还含有氧元素(氧元素的质量分数为 13.08%)。这是由于材料表面的活泼元素发生了氧化反应。由于未加工样品表面比较光滑且亲水性较低, 因此 HA 沉积效果不佳。

图 5(b) 中给出了纳秒激光加工样品表面 HA 的 SEM 图, 可以看出样品表面的微沟槽结构覆盖有较厚的 HA 层; 放大微沟槽内部进行观察, 可见“脊柱”及表面凸起处也覆盖了 HA, HA 沉积效果明显优于未加工样品。从 Ca 元素分布图上看, 样品表面存在明暗相间的周期性条纹, 其中: 较亮的条纹是微沟槽结构的表面, Ca 元素分布较多; 较暗的条纹是未经激光加工的表面, Ca 元素分布较少。EDS 能谱图显示, 浸泡后的样品表面含有少量 Ca、P 元素, 其质量分数分别为 0.06% 和 0.04%, 这表示样品表面覆盖有一定的 HA。

图 5(c) 中给出了纳秒激光加工和酸蚀处理样品表面 HA 的 SEM 图, 可以看出 HA 层在微纳结构中厚薄不均, 而从放大图中可以看出在凸起处基本都覆盖了 HA。酸蚀处理后的样品表面出现了许多零散的孔洞和凹坑, 这些孔洞和凹坑使表面呈现形状不均匀的复合微纳结构, 相比纳秒激光加工的表面, 其沉积效果有了极大提升。从 Ca 元素分布图上看, 在酸蚀溶液腐蚀严重的孔洞内部未检测到 Ca 元素。分析 EDS 能谱可知, Ca 和 P 元素的质量分数都略有提升, 分别达到 0.08% 和 0.05%, 说明酸蚀处理有利于 HA 附着。

从图 5(d) 所示的微纳和飞秒激光加工样品表面 HA 的 SEM 图及 Ca 元素分布图中可以直观地看出, 经过纳秒和飞秒激光加工的复合微纳结构表



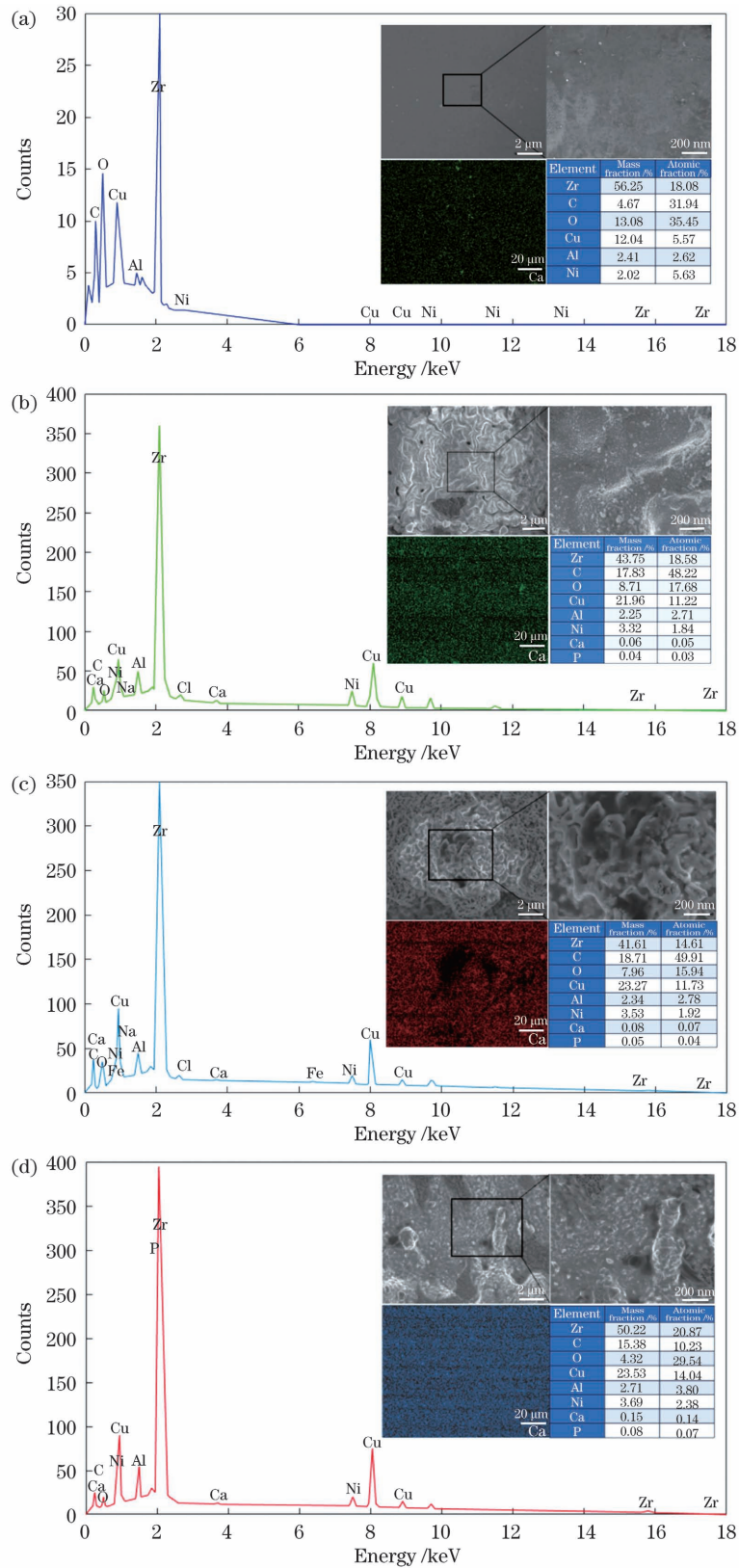


图 5 不同样品浸泡 12 d 后的 EDS 能谱图、HA 的 SEM 形貌图及样品表面的 Ca 元素分布图。(a)未加工样品;(b)纳秒激光加工样品;(c)纳秒激光加工和酸蚀处理样品;(d)纳秒和飞秒激光加工样品

Fig. 5 EDS element profiles of different samples after immersing for 12 d, SEM morphologies of HA, and distribution maps of Ca element on sample surface. (a) Unprocessed sample; (b) nanosecond laser processed sample; (c) nanosecond laser and acid etching processed sample; (d) nanosecond laser and femtosecond laser processed sample

面均匀地全覆盖了 HA 层。这是由于飞秒激光在微沟槽结构的基础上进行再加工,形成了尺寸更加微小的直线阵列结构,这种定向诱导的复合微纳结构有利于 HA 的均匀沉积。从放大图中也可以看出,飞秒激光加工产生的纳米颗粒有利于 HA 晶核的附着。EDS 能谱分析结果表明 Ca 与 P 元素的质量分数都有大幅提升,分别达到了 0.15% 和 0.08%,这也能说明飞秒激光加工后的微纳结构更有利于 HA 的结晶成核与生长。

对比上述 4 组试验结果可知,纳秒激光结合飞秒激光加工方法极大地提升了  $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$  表面 HA 的沉积速度和沉积质量。

### 3.3 HA 沉积原理

$Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$  表面经打磨、抛光后粗糙度很低,HA 无法很好地附着在其表面,因此不利于 HA 的沉积。当用纳秒激光在样品表面加工出微沟槽结构后,样品表面的粗糙度和表面积都有较大增加,HA 沉积的空间也随之增加;使用飞秒激光在微沟槽结构间隔中进行再修饰加工,可以得到尺寸更小的微凹坑、纳米颗粒以及一些纳米结构,这些结构不仅进一步扩大了 HA 的沉积空间,而且附着的纳米颗粒能够加速  $Ca^{2+}$  和  $PO_4^{3-}$  的聚集,有利于 HA 晶核的形成,加速 HA 层的沉积。这种通过加工表面微纳结构来促进 HA 沉积的方法属于物理结合。

当将样品放入模拟体液中以后,材料表面的官能团会释放到模拟体液中,提高  $Ca^{2+}$  和  $PO_4^{3-}$  的活性,加速 HA 晶核的形成。此外,样品表面的氧化膜会在模拟体液中发生化学反应而被溶解,一部分  $ZrO_2$  会溶解到模拟体液中生成  $HZrO_3^-$ ,另一部分  $ZrO_2$  会先在材料表面发生水合作用然后再与  $OH^-$  反应生成  $HZrO_3^- \cdot nH_2O$ ;样品表面的  $HZrO_3^-$  会吸引  $Ca^{2+}$ ,游离的  $Zr^{4+}$  和水合物中的  $H^+$  会吸引  $PO_4^{3-}$ ,从而使得样品表面  $Ca^{2+}$  和  $PO_4^{3-}$  的浓度大大增加, $Ca^{2+}$  和  $PO_4^{3-}$  集聚形成晶核沉积在样品表面的微纳结构中<sup>[35]</sup>。由于模拟体液中的钠离子团和碳酸氢根离子团融入 HA 晶核内,因此形成的 HA 成分更接近天然骨的 HA 成分。

## 4 结 论

本文利用不同的表面改性方法处理  $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$  表面制备天然骨的仿生微纳结构,研究了不同加工表面的湿润性以及 HA 的沉积特性。试验结果表明,纳秒激光结合飞秒激光加工方法的改性效果最为优异,提高了  $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$  表

面 HA 的沉积速度和沉积质量。 $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$  本身具有亲水性,经纳秒和飞秒激光加工后,表面粗糙度增大,因此亲水性随之增大。

后续拟通过优化参数在材料表面加工出能够保持长期稳定的超亲水表面,这或许会更有利于 HA 的沉积。本研究中的两种激光结合加工的表面处理方法为提高医用植入物材料表面的生物活性提供了借鉴。

## 参 考 文 献

- [1] Wang W H, Yeung K W K. Bone grafts and biomaterials substitutes for bone defect repair: a review[J]. *Bioactive Materials*, 2017, 2(4): 224-247.
- [2] Horton J A, Parsell D E. Biomedical potential of a zirconium-based bulk metallic glass [J]. *MRS Proceedings*, 2002, 754: CC1.5.
- [3] Wegner J, Frey M, Piechotta M, et al. Influence of powder characteristics on the structural and the mechanical properties of additively manufactured Zr-based bulk metallic glass [J]. *Materials & Design*, 2021, 209: 109976.
- [4] Hang Y S, Yang T, Xu Z Y, et al. Electrochemical micromachining of ZrCu-based amorphous alloy in ethylene glycol solution [J]. *Intermetallics*, 2021, 132: 107155.
- [5] Wang F L, Yin D W, Lü J W, et al. Effect of cooling rate on fluidity and glass-forming ability of Zr-based amorphous alloys using different molds[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2021, 292: 117051.
- [6] Shao Y M, Zhang Z, Guo W, et al. Development of Zr-based metallic glass matrix composites with hybrid reinforcing structures[J]. *Intermetallics*, 2021, 137: 107294.
- [7] Dong H G, Zhang R Z, Xia Y Q, et al. Interfacial features of TiAl alloy/316L stainless steel joint brazed with Zr-Cu-Ni-Al amorphous filler metal[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2021, 31(6): 1680-1688.
- [8] Sharma P, Dhawan A, Sharma S K. Influence of nitrogen ion implantation on corrosion behavior of  $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$  amorphous alloy[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2019, 511: 186-193.
- [9] Li W J, Chen J, Li Z, et al.  $BaTiO_3$  optimized 3Y-TZP ceramic with improved osteoblasts growth and enhanced osteogenic activity [J]. *Ceramics International*, 2021, 47(16): 23413-23422.
- [10] 刘泽. 无 Ni 型 Zr 基大块非晶合金的表面处理及生

- 物相容性研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2007.
- Liu Z. Study on the surface modification and biocompatibility of a Ni-free Zr-based bulk metallic glass[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2007.
- [11] 张爱娟. 模拟体液法制备仿生纳米级羟基磷灰石[J]. 山东大学学报(工学版), 2008, 38(5): 102-106.
- Zhang A J. Preparation of biomimetic nanograde hydroxyapatite in simulated body fluid[J]. Journal of Shandong University (Engineering Science), 2008, 38(5): 102-106.
- [12] Fratzl P, Weinkamer R. Nature's hierarchical materials[J]. Progress in Materials Science, 2007, 52(8): 1263-1334.
- [13] Eliaz N. Corrosion of metallic biomaterials: a review[J]. Materials, 2019, 12(3): 407.
- [14] Zhang C, Li X, Liu S Q, et al. 3D printing of Zr-based bulk metallic glasses and components for potential biomedical applications [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 790: 963-973.
- [15] 陈根余, 朱智超, 殷超, 等. 单晶金刚石飞秒激光加工的烧蚀阈值实验[J]. 中国激光, 2019, 46(4): 0402001.
- Chen G Y, Zhu Z C, Yin J, et al. Experiment on ablation threshold of single crystal diamond produced by femtosecond laser processing[J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(4): 0402001.
- [16] 阿占文, 吴影, 肖宇, 等. 超快激光微孔加工工艺研究进展[J]. 中国激光, 2021, 48(8): 0802013.
- A Z W, Wu Y, Xiao Y, et al. Research progresses of process technology in ultrafast laser micro-hole drilling[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(8): 0802013.
- [17] Li T, Guo Y, Mizutani M, et al. Surface smoothing of bulk metallic glasses by femtosecond laser double-pulse irradiation [J]. Surface and Coatings Technology, 2021, 408: 126803.
- [18] Lu J L, Lin X, Kang N, et al. Characterizations of micro-nano structure and tensile properties of a Sc modified Al-Mn alloy fabricated by selective laser melting[J]. Materials Characterization, 2021, 178: 111305.
- [19] 焦阳, 何卫锋, 上官龙, 等. 纳秒激光诱导表面微纳结构对锆基金属玻璃生物兼容性的影响[J]. 中国激光, 2020, 47(11): 1102007.
- Jiao Y, He W F, Shanguan L, et al. Effect of nanosecond laser-induced micro-nanostructures on biocompatibility of Zr-based bulk metallic glasses[J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(11): 1102007.
- [20] Wei X, Ouyang D, Ning L, et al. Estimation of residual stress in selective laser melting of a Zr-based amorphous alloy[J]. Materials, 2018, 11(8): 1480.
- [21] Peng E, Tsubaki A, Zuhlke C A, et al. Micro/nanostructures formation by femtosecond laser surface processing on amorphous and polycrystalline Ni<sub>60</sub>Nb<sub>40</sub> [J]. Applied Surface Science, 2017, 396: 1170-1176.
- [22] Lou R, Zhang G D, Li G Y, et al. Design and fabrication of dual-scale broadband antireflective structures on metal surfaces by using nanosecond and femtosecond lasers [J]. Micromachines, 2019, 11(1): 20.
- [23] Hamdorf A, Olson M, Lin C H, et al. Femtosecond and nanosecond laser fabricated substrate for surface-enhanced Raman scattering [J]. Optics Letters, 2011, 36(17): 3353-3355.
- [24] 蒋其麟, 曹凯强, 陈龙, 等. 涡轮叶片气膜孔的纳秒-飞秒双波段激光加工[J]. 航空制造技术, 2021, 64(18): 53-61.
- Jiang Q L, Cao K Q, Chen L, et al. Process of turbine blade film cooling holes by nanosecond and femtosecond laser pulses [J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2021, 64(18): 53-61.
- [25] 李旭文, 宋刚, 张兆栋, 等. 激光诱导电弧复合增材制造 316 不锈钢的组织 and 性能[J]. 中国激光, 2019, 46(12): 1202006.
- Li X W, Song G, Zhang Z D, et al. Microstructure and properties of 316 stainless steel produced by laser-induced arc hybrid additive manufacturing [J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(12): 1202006.
- [26] 齐振佳, 张晓星, 王豫跃, 等. 硼对激光增材制造 TC4 微观组织及力学性能的影响[J]. 中国激光, 2020, 47(6): 0602002.
- Qi Z J, Zhang X X, Wang Y Y, et al. Effect of B on microstructure and tensile properties of laser additive manufactured TC4 alloy [J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(6): 0602002.
- [27] 姚燕生, 葛张森, 陈庆波, 等. 医用锆基块体非晶合金飞秒激光加工表面特性研究[J]. 激光与光电子学进展, 2020, 57(11): 111409.
- Yao Y S, Ge Z S, Chen Q B, et al. Surface characteristics of medical Zr-based bulk metallic glass processed by femtosecond laser [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2020, 57(11): 111409.
- [28] Xiao S M, Zhang H J, Guo S F. Fabrication of a Zr-based bulk metallic glass surface with extreme wettability [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2020, 536: 120001.
- [29] Chavan P N, Bahir M M, Mene R U, et al. Study of nanobiomaterial hydroxyapatite in simulated body fluid: formation and growth of apatite[J]. Materials



- Science and Engineering B, 2010, 168(1/2/3): 224-230.
- [30] Marzo F F, Alberro M, Manso A P, et al. Evaluation of the corrosion resistance of Ni(P)Cr coatings for bipolar plates by electrochemical impedance spectroscopy[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(40): 20632-20646.
- [31] Pham A V, Fang T H, Nguyen V T, et al. Impact and wetting properties of Au nanoparticle on Cu(001) textured surfaces by molecular dynamics [J]. Materials Chemistry and Physics, 2021, 272: 125039.
- [32] 吕佳丽. 金属氧化物表面界面调控与电催化氮还原性能研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2020.
- Lü J L. Surface-interface engineering and electrocatalytic N<sub>2</sub> reduction of metal oxides [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2020.
- [33] Alassod A, Islam S R, Khalaji M S, et al. Polypropylene/lignin/POSS nanocomposites: thermal and wettability properties, application in water remediation[J]. Materials, 2021, 14(14): 3950.
- [34] 泮怀海, 王卓, 范文中, 等. 飞秒激光诱导超疏水钛表面微纳结构 [J]. 中国激光, 2016, 43(8): 0802002.
- Pan H H, Wang Z, Fan W Z, et al. Superhydrophobic titanium surface micro/nanostructures induced by femtosecond laser [J]. Chinese Journal of Lasers, 2016, 43(8): 0802002.
- [35] Uchida M, Kim H M, Kokubo T, et al. Bonelike apatite formation induced on zirconia gel in a simulated body fluid and its modified solutions [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2001, 84(9): 2041-2044.

## Hydroxyapatite Deposition Properties on Laser Processed Surface of Zirconium-Based Amorphous Alloy

Yao Yansheng<sup>1\*</sup>, Chen Rui<sup>1,2</sup>, Ge Zhangsen<sup>1,3</sup>, Zhang Yachao<sup>2\*\*</sup>, Dai Nianwei<sup>2</sup>, Wu Dong<sup>2</sup>

<sup>1</sup> School of Mechanical and Electrical Engineering, Anhui Jianzhu University, Hefei 230601, Anhui, China;

<sup>2</sup> School of Engineering Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230027, Anhui, China;

<sup>3</sup> Anhui Heli Co., Ltd., Hefei 230092, Anhui, China

### Abstract

**Objective** In recent years, with the increasing aging of the social population and the rapid increase in the number of orthopedic patients, researchers have developed many orthopedic medical implants. Zirconium-based amorphous alloy is regarded as a new potential material in medical orthopedic implant surgery for its non-degradability and high corrosion resistance and wear resistance. Since the zirconium-based amorphous alloy is a non-biological material, it requires surface-active treatment before surgery when it is used as a medical implant. We can prepare hydroxyapatite (HA) coating on the surface of the implant to improve its biological activity. Studies have shown that the surface of human bone is covered by microgrooves with a width of 10–100 μm and finer nanostructures (such as grooves with a width and depth of several hundred nanometers, pits, and nanoparticles, etc.). Therefore, the researchers use the surface modification technique to prepare similar micro-nano structures on the implant surface to provide a suitable external environment for HA deposition. Traditional surface processing techniques such as machining, sandblasting, and acid etching have been widely used in common metal implant materials. However, when the techniques are used to process the material surface, they have great randomness and low accuracy, making it impossible to accurately prepare the expected micro-nano structure. Because of its non-contact processing and energy-controllable merits, laser surface processing technology can overcome these problems, and it has been widely used to prepare micro-nano structures such as grooves and pores on the surface of metal materials.

**Methods** In this paper, a nanosecond laser and femtosecond laser composite processing method for efficiently processing micro-nano structures on the surface of metal implants is proposed. The micro-nano structures of the natural bone surface are prepared on the Zr<sub>55</sub>Cu<sub>30</sub>Ni<sub>5</sub>Al<sub>10</sub> surface through laser composite processing technology. A short pulse nanosecond laser is used to fabricate microgroove structures with a width of tens of micrometers on the material surface, which can provide more room for the deposition of HA on the surface of the implant. The finer nanostructures are then prepared using acid etching and ultra-short pulse femtosecond laser processing, respectively.

The finer nanostructures can accelerate the agglomeration of HA crystal nuclei and enhance the deposition speed of HA. The experiments are divided into four groups: unprocessed samples, nanosecond laser processed samples, nanosecond laser and acid etching treated samples, and nanosecond and femtosecond laser processed samples. To compare wetting properties, the surface contact angles of samples treated with different surface modification methods are measured. Different samples are immersed in simulated body fluid to deposit HA on the surface, and their deposition speed and mass of HA are compared.

**Results and Discussions** The morphology and water contact angle of the sample surface under different processing methods are shown in Fig. 3. The water contact angle of an unprocessed sample is  $62^\circ$ . When the scanning time, scanning speed, laser pulse energy, pulse width, and repetition frequency of a nanosecond laser are 1, 100 mm/s, 0.12 mJ, 10 ns, and 150 kHz, respectively, the width and depth of the fabricated microgroove structure meet the requirements, and the contact angle is reduced to  $53^\circ$ . The water contact angle between the nanosecond laser and the acid-etched sample is  $47^\circ$ . When the scanning time, scanning speed, laser power, and repetition frequency of a femtosecond laser are 5, 20 mm/s, 100 mW, and 1 kHz, respectively, the water contact angle is  $26^\circ$ . We can find that the hydrophilicity of the sample processed by the nanosecond laser and femtosecond laser is greatly improved. Four different samples are immersed in simulated body fluids, dried, and weighed every 3 days. Measurement of the mass growth of the different samples is shown in Fig. 4. We can find that samples processed by the nanosecond and femtosecond laser have the highest mass growth of HA throughout the soaking period. The distribution of the Ca elements can characterize the distribution of HA on the sample surface. Figure 5 shows the surface morphology of different samples and the distribution of Ca elements on the sample surface. We can find that the Ca element on the surface of the sample processed by the nanosecond laser and femtosecond laser is distributed uniformly.

**Conclusions** A method of nanosecond laser and femtosecond laser composite processing of zirconium-based amorphous alloy is proposed in this paper. The wettability and HA deposition characteristics of  $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$  samples treated by different surface modification methods are studied. Compared with the results of these four groups of experiments, the processing effect of the nanosecond and femtosecond laser composite processing methods is the most excellent. Since the  $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$  is intrinsically hydrophilic, in the conditions of nanosecond and femtosecond laser composite processing, the roughness of the sample surface increases, and the hydrophilicity increases accordingly. The composite processing method of the nanosecond laser and femtosecond laser not only improves the hydrophilicity of the  $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$  surface but also greatly promotes the deposition speed and mass of HA on the surface.

**Key words** laser technique; zirconium-based amorphous alloy; laser processing; surface modification; wettability; hydroxyapatite; deposition properties