

医用锆基块体非晶合金飞秒激光加工表面特性研究

姚燕生^{1,3*}, 葛张森^{1,2}, 陈庆波¹, 唐建平^{1,2}, 张亦元²

¹安徽建筑大学机械与电气工程学院, 安徽 合肥 230601;

²中国科学技术大学微纳米工程实验室, 安徽 合肥 230022;

³安徽省工程机械智能制造重点实验室, 安徽 合肥 230601

摘要 利用飞秒激光扫描医用锆基块体非晶合金表面制备直线结构,通过扫描电镜观察分析试样表面微观形貌变化,使用接触角测量仪测量加工前后及放置 3 个月后试样的接触角,并同时使用 X 射线光电子能谱仪对表面化学成分进行测量分析,最后利用电化学工作站测试其耐腐蚀性。从测试结果可以看出:加工前的锆基块体非晶合金表面表现出一定的亲水性,通过飞秒激光处理后,变为超亲水;在室内用密封袋封装 3 个月后,飞秒激光加工后的表面的接触角显著增大;测量加工前后样品腐蚀时的开路电压分别为 -0.96 V 、 -0.93 V 。经飞秒加工后的非晶合金开路电压更高,与未加工样品相比耐腐蚀性更强。实验结果表明:经飞秒激光表面处理后的非晶合金具有更好的亲水性和耐腐蚀性,增强了作为医用植入体在人体内的适用性。

关键词 激光光学; 锆基块体非晶合金; 飞秒激光加工; 表面形貌; 化学成分; 亲水性; 耐腐蚀性

中图分类号 TN249

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP57.111409

Surface Characteristics of Medical Zr-Based Bulk Metallic Glass Processed by Femtosecond Laser

Yao Yansheng^{1,3*}, Ge Zhangsen^{1,2}, Chen Qingbo¹, Tang Jianping^{1,2}, Zhang Yiyuan²

¹College of Mechanical and Electrical Engineering, Anhui Jianzhu University, Hefei, Anhui 230601, China;

²Micro-Nano Engineering Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230022, China;

³Key Laboratory of Intelligent Manufacturing of Construction Machinery, Hefei, Anhui 230601, China

Abstract A medical Zr-based bulk metallic glass linear structure was treated by scanning its surface using a femtosecond laser. The surface morphological changes in the samples were observed by scanning electron microscopy. The contact angles of the samples before, directly after fabrication, and three months after fabrication were measured using a contact angle meter, and the surface chemical composition was analyzed by X-ray photoelectron spectrometer. An electrochemical workstation was used to compare the corrosion speed before and after fabrication. Although the initial surface of the Zr-based bulk metallic glass exhibited a certain degree of hydrophilicity, after microstructural surface treatment by a femtosecond laser, the hydrophilicity was considerably improved. The contact angle of the surface after femtosecond laser treatment increased significantly after 3 months of indoor sealing bag preservation. The open-circuit voltage of the samples before and after processing was -0.96 V and -0.93 V , respectively. After the femtosecond processing, the Zr-based bulk metallic glass had a higher open-circuit voltage and better corrosion resistance than the unprocessed sample. Experimental results show that the bulk metallic glass surface treated by the femtosecond laser is more hydrophilic and corrosion resistant, thus enhancing its applicability as a medical implant in the human body.

Key words laser optics; medical Zr-based bulk metallic glass; femtosecond laser processing; surface morphology; chemical composition; hydrophilicity; corrosion resistance

OCIS codes 140.7090; 160.1435; 220.4000

收稿日期: 2020-04-08; 修回日期: 2020-05-06; 录用日期: 2020-05-20

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(KJ2019A0791)

* E-mail: y.ys@163.com

1 引言

近年来,对医疗植入物的研究成为科学界的热点之一^[1-3]。作为植入物材料,需要在人体中长期服役,要求对人体没有副作用,且需具备优异的力学性能、耐腐蚀性及生物相容性。锆基非晶合金具有优异的成形能力,可制备出数十毫米厚的块体,还可通过粉末床 3D 打印制造出复杂多孔构件,在人体内可长期承受循环载荷且能避免应力屏蔽问题。人体内具有一定的酸碱度,且对微量元素有严格要求,故需要植入物具备优异的耐腐蚀性,不可在组织液中腐蚀释放有害离子,对人体造成危害。锆基非晶合金化学性质相当稳定,具有良好的耐腐蚀性。更为重要的是锆基非晶合金材料具有较好的生物相容性^[4],在人工骨植入领域具有极大的应用潜力。

人体环境复杂,对植入物要求是多方面的,为了提高植入物表面生物相容性,调控表面生物响应,常需要对医用材料表面进行进一步处理。现有常用的金属表面处理有磨削、抛丸、喷砂、电镀、电泳、等离子喷涂法、磷化、钝化等方法^[5-7]。但这些方法存在自身缺点,如工艺复杂、加工效率低、污染环境、对基体伤害大、可能引起涂层裂开或剥离等缺点^[8-9]。因此,针对具有医用植入物应用潜力的材料,选取适宜的表面处理方法是十分必要的。超短脉冲激光加工具有精度高、能量大、无材料损伤等特点,非常适用于生物材料表面微加工^[10-11]。过往研究表明,飞秒激光加工可以有效保留非晶材料的非晶特性,而且利用飞秒激光在非晶合金表面加工微米结构,可以诱导出纳米结构。

对于医用金属植入物来说,亲水性是生物相容性的表征因素之一,植入物表面的亲水特性有助于细胞在植入物上黏附、增殖、分化和骨整合,可以提

高植入物材料在人体中的生物相容性和生物活性^[12];飞秒激光是制造微纳米表面结构的最佳选择之一,在改变材料表面亲水性方面具有极佳的效果。

本文采用飞秒激光器对医用锆基块体非晶合金表面进行扫描加工,检测了材料表面形貌、水滴接触角和化学成分变化,对样品润湿性的转变机理进行了探讨分析,并比较了飞秒激光加工前后表面耐腐蚀性的变化,为锆基非晶合金在医疗植入物领域的应用提供一定的技术基础。

2 试验方法

2.1 试样材料准备及试验内容

将本研究选用的锆基块体非晶合金($Zr_{61}Ti_2Cu_{25}Al_{12}$)和常用的植入物材料的性能作对比,见表 1,可知 $Zr_{61}Ti_2Cu_{25}Al_{12}$ 具有低杨氏模量、高抗拉强度和良好的抗腐蚀性能。试验前通过线切割的方式将试验材料加工成尺寸为 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 2\text{ mm}$ 的方块,并依次使用 600#, 800#, 1200# 的碳化硅砂纸进行加水打磨,然后在自动抛光机上抛光(抛光膏采用粒度为 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的水溶性金刚石),直至样品表面光滑,在超声清洗机中分别用丙酮、乙醇、蒸馏水清洗样品 15 min,清洗完成使用干燥机干燥后保存于密封袋中。

飞秒激光加工设备采用中国科学技术大学微纳米工程实验室搭建的飞秒激光加工平台,包括型号为 Chameleon VISION-S 飞秒激光振荡器和 Legend Elite-1k-HE 钛宝石再生放大系统,其中飞秒激光波长为 800 nm ,脉冲重复频率为 1 kHz ,脉宽为 104 fs ,聚焦光斑直径约为 $30\text{ }\mu\text{m}$ 。将样品置于加工台后调整焦面于试样表面,激光功率为 50 mW ,扫描速度为 2 mm/s ,扫描间距为 $100\text{ }\mu\text{m}$,加工出了 $4\text{ mm}\times 4\text{ mm}$ 区域。

表 1 $Zr_{61}Ti_2Cu_{25}Al_{12}$ 与现有常用植入物材料的性能对比

Table 1 Performance comparison between $Zr_{61}Ti_2Cu_{25}Al_{12}$ and existing commonly used implant materials

| Material | Elastic strain limit / % | Density / ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) | Fracture toughness / ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{-1/2}$) | Young's modulus / GPa | Vickers hardness / GPa | Yielding strength / MPa |
|-----------------------------|--------------------------|---|---|-----------------------|------------------------|-------------------------|
| $Zr_{61}Ti_2Cu_{25}Al_{12}$ | 2 | 6.43 | 130 | 83 | 4.90 | 1600 |
| Ti6Al4V | 0.7 | 4.38 | 83 | 110 | 3.62 | 860 |
| 316L SS | 0.3 | 7.93 | 100 | 210 | 3.34 | 460-690 |

2.2 性能表征

使用型号为 SU8200 的扫描电镜(SEM)对样品表面形貌进行表征,使用型号为 CA100C 的接触角测量仪,测量激光作用前后非晶合金表面水滴接触角。然后利用型号为 ESCALAB 250Xi X 射线光电子能谱仪(XPS)检测分析化学组分变化;最后用型

号为 CS150H 的电化学工作站测试了样品的耐腐蚀性能。

3 结果及分析

3.1 表面形貌

由图 1 可以发现,加工后的样品表面出现了线性

排列的凹坑,而未加工部分在激光瞬时高温下产生细密的纹理。凹坑内部在激光作用下很快融化并重新凝固堆叠形成一层一层的“脊”状物,“脊”的表面有许

多的絮状物,如图 1(c)所示,文献[13]中认为这是材料在激光作用下与空气发生氧化烧蚀的结果。

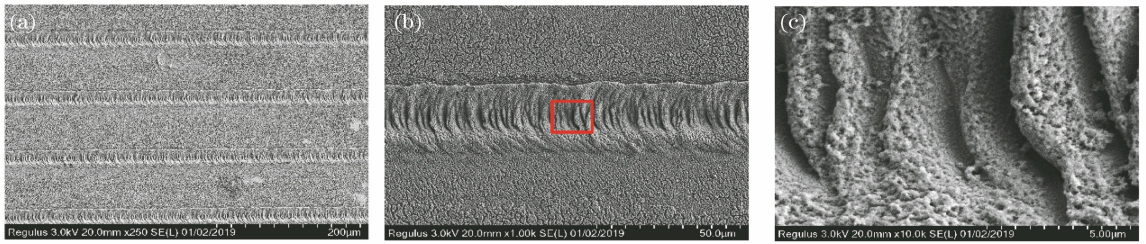


图 1 功率为 50 mW,扫描速度为 2 mm/s,间距为 100 μm 下直线结构表面的 SEM 图。(a)直线结构表面;(b)(c)局部放大图

Fig. 1 SEM images of the surface of a linear structure prepared under a power of 50 mW, a scanning speed of 2 mm/s, and a spacing of 100 μm . (a) Linear structure surface; (b)(c) partial enlargement

3.2 亲水性

图 2(a)是未加工样品表面的水滴接触角图像,经测量水滴接触角为 68.7° ,表现出有利于人体的亲水特性。相关研究证明:非晶态合金是亚稳态结构,表面原子键合状态弱,原子比同成分晶体中的原子更为活泼,因此具有较高的表面能^[14]。作为医用金属植入体时,非晶合金基体比晶态基体对水的润湿性能更加优良,适合人体环境。当液滴与加工后的样品表面接触时,表面微观粗糙度较大,液滴底面与凹槽之间会形成复合界面而让液滴处于 Cassie 状态,该状态很不稳定,容易向 Wenzel 状态转变^[15]。图 2(b)为飞秒激光加工后液滴稳定时测量出的水滴接触角图像,经测量水滴接触角为 5.2° ,这说明经过一定参数下的飞秒激光表面处理后,锆基非晶合金表面表现出更优的亲水性。

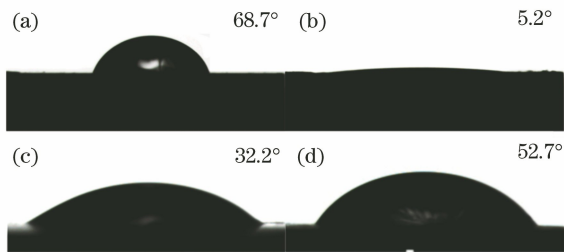


图 2 加工前后和加工 3 个月后加工前后的水滴接触角测量图像。(a)未加工抛光表面;(b)直线结构表面;(c)3 个月未加工表面;(d)3 个月后直线结构表面

Fig. 2 Measurement images of contact angle of water droplets before, directly after fabrication, and three months after fabrication. (a) Unpolished surface; (b) linear structure surface; (c) unpolished surface after 3 months; (d) surface of the linear structure after 3 months

为了观察非晶合金表面接触角的长久变化,经过 3 个月室内密封袋保存后,对样品表面的接触角进行了观测,结果如图 2(c)(d)所示。可以发现,飞秒激光加工后的表面的接触角显著增大,由 5.2° 增加到 52.7° ,而未处理的非晶合金表面的接触角则由 68.7° 减小到 32.2° 。

3.3 表面化学成分

材料表面的化学成分及形貌结构是影响材料表面润湿性的主要因素。观察上述激光直线扫描加工样品发现,3 个月后的微观形貌几乎没有发生变化,故推断使接触角出现差异的原因可能是由表面化学成分的变化引起的。使用 XPS 测试刚加工好的样品表面和封装 3 个月后的样品直线结构表面,对其表面元素作定性定量分析,进而探讨样品在室内普通封装 3 个月后表面润湿性发生较大差异的因素。测试参数使用单色化 Al 靶 X 射线源,基于高分辨率为 0.48 eV 的化学态作分析,灵敏度为 10^6 s^{-1} ,分析区域为 $700 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$,能量范围为 $0 \sim 1200 \text{ eV}$,成像空间分辨率小于 $3 \mu\text{m}$,利用 C 1s 284.8 eV 对能量进行校正。对材料表面成分进行定性分析和价态分析,如图 3 所示,纵坐标为相对光电流强度,横坐标为电子结合能。

由 XPS 图谱中可以分析出 Zr、Cu、C、O、Na 等元素主要存在于未加工表面,Na 元素可能来源于实验过程中的污染物。图 4 进一步对 O 1s、C 1s、Zr 3d、Cu 2p、Al 2p 及 Ti 2p 的能谱进行了分峰分析,给出材料表面各元素价态及氧化物组分。结合光电电子能谱分析手册对元素原子的价态进行分析,由图 4(a)可以看出 O 1s 有两个峰,较低结合能的是钝化层氧化锆中的氧元素,较高结合能的为材料吸附环境中的氧元素。通过图 4(c)可以看出 Zr 3d 有两个峰,分

别为处于 182.4 eV 的 5/2 峰位和 184.7 eV 的 3/2 的峰位,故锆元素的价态为+4,氧化物可能为 ZrO_2 。

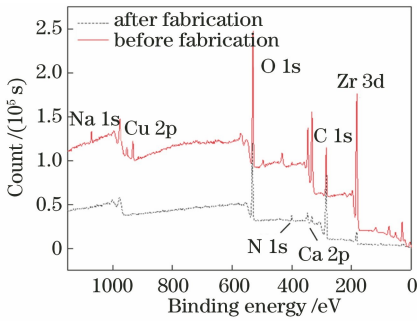


图 3 未加工表面和加工后直线结构表面 XPS 全谱图

Fig. 3 XPS spectrum of raw surface and linear structure surface after processing

通过图 4(d)可以看出 Cu 元素的导带与满带部分重叠,即仅有一部分能带被电子充满,由此推测其存在形式可能是金属态。由图 4(e)可发现, Cu 3p

峰位重叠,使得强度更高的 Al 2p峰位被 Al 2s峰取代,生成了极少量的氧化物。在 $Zr_{61}Ti_2Cu_{25}Al_{12}$ 非晶合金中, Zr 和 Al 对氧的亲合力都很高,但氧偏向于 Zr 位,且 Zr 的含量远远高于 Al 的含量,所以在非晶合金表面中锆的氧化物优先生成。各组元素在结晶时分布不均匀使得 Cu 的氧化被抑制,在氧化物-非晶合金结合面处以金属态的形式靠近^[16]。从图 4(f)可以看出, Ti 与 Cu 一样,仅有一部分能带被电子充满,其存在形式可能是金属态。经由上述分析可知,非晶合金在密封袋密封一段时间后,表面与空气缓慢氧化生成一层钝化膜,经 XPS 检测分析可知其成分主要是氧化锆。氧化锆层化学性质不活泼,硬度高,可以阻挡植入物在人体内析出 Cu 等有害离子^[17]。锆基非晶合金提高了表面的耐腐蚀性,增加了植入物在人体内的存放时间,将其作为医疗领域新型的金属植入物具有很广阔的应用前景。

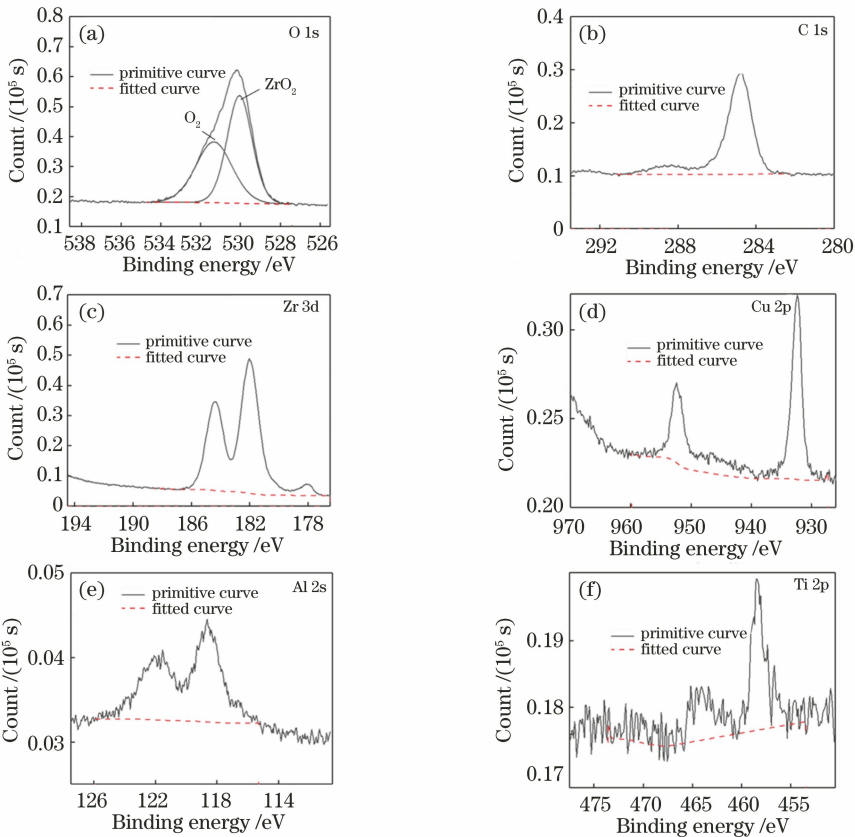


图 4 未加工抛光表面不同元素的 XPS 谱图及分峰示意图。(a) O 1s;(b) C 1s;(c) Zr 3d;(d) Cu 2p;(e) Al 2p;(f) Ti 2p

Fig. 4 XPS spectrum and its peak distribution of different elements on unpolished surface. (a) O 1s; (b) C 1s; (c) Zr 3d; (d) Cu 2p; (e) Al 2p; (f) Ti 2p

图 5 给出 3 个月后直线结构表面不同元素的 XPS 谱图及其分峰示意图。由图 5 可知,密封 3 个月后样品表面主要由 O、C、Zr 等元素组成。N 元素的来源主要是材料表面吸附空气中的含氮化合物,

Ca 元素可能是由样品清洗过程中引入的^[18]。图 5(a)中 O 1s 分为两个峰,可以判断两个峰与羟基(-OH)和羧基(-COOH)有关,位置分别处于 531.94 eV 和 533.98 eV。而羟基(-OH)和羧基

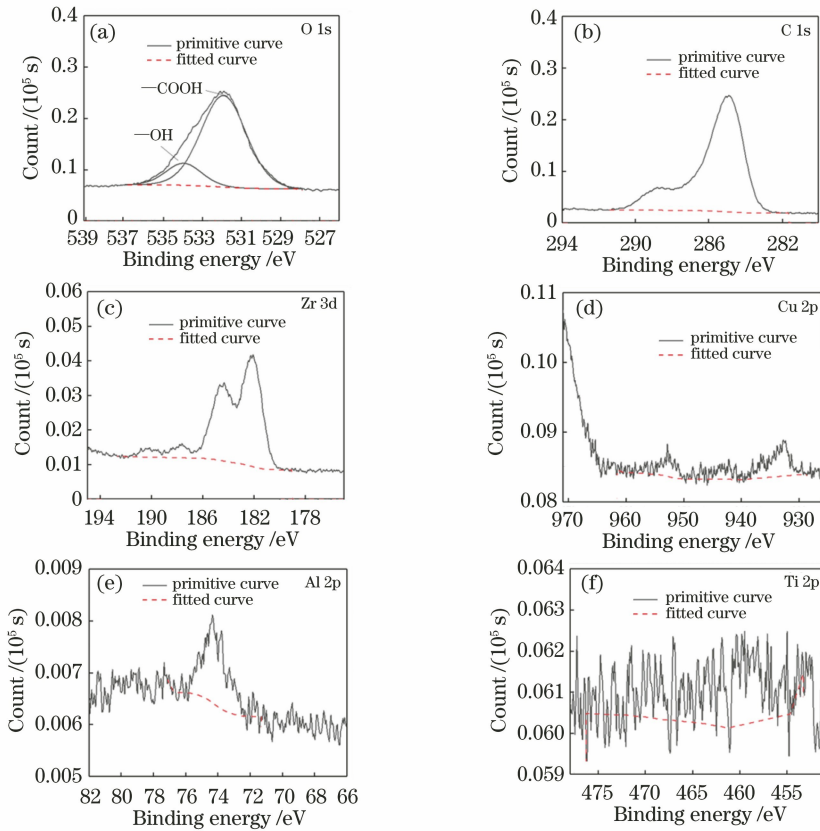


图5 3个月后直线结构表面不同元素的XPS谱图及其分峰示意图。(a) O 1s;(b) C 1s;
(c) Zr 3d;(d) Cu 2p;(e) Al 2p;(f) Ti 2p

Fig. 5 XPS spectrum and its peak distribution diagram of different elements on the surface of linear structure after 3 months. (a) O 1s; (b) C 1s; (c) Zr 3d; (d) Cu 2p; (e) Al 2p; (f) Ti 2p

(-COOH)都是极性基团,其含量对表面润湿性有着很大的影响,使得非晶合金表面表现为亲水性。

由图5(b)发现,碳氢化合物(C—C(H))、醚键碳(C—O单键)和羧基碳(—C=O)归属于284.8 eV的主峰、286.02 eV的峰和288.75 eV的峰,这三个组成了C 1s中的三个峰。其中,碳氢化合物(C—C(H))是非极性的,在材料表面表现为疏水,而醚键碳(C—O单键)和羧基碳(—C=O)是高极性分子,表现为亲水。经由分析可得,样品在室内密封一段时间后,其表面的粗糙结构和氧化物吸附空气中的水分及各种疏水污染物,从而使C含量不断增加,高极性分子随之增加,表面疏水物质增多,故一段时间后再检测时接触角明显增大。由图5(c)~(f)可以观察到极少量的氧化物和金属态单质,这是由于XPS只能检测到样品表面的成分,无法检测到更深层次的成分。

经过以上分析,对国内外相关研究进行整合^[19-20],总结了锆基非晶合金润湿性的变化机理:锆基非晶合金表面被空气缓慢氧化,形成一层钝化层,

主要由 ZrO_2 组成,其表面能较高,表现为亲水性。飞秒激光加工后在表面产生瞬时高温,氧化锆吸收高温带来的能量,最外层价电子吸收能量转移到表面形成氧空位,氧空位吸附环境中的水,被表面极性分子解离生成羟基(-OH)。Ti和OH之间的化学键使得表面具有稳定的亲水性,再加上激光加工的粗糙表面形貌,使得样品表面亲水性较未加工之前有了明显的提高。但在密封一段时间后,环境氧取代氧空位,意味着Ti和O之间的化学键取代了Ti和OH之间的化学键,空气中的疏水污染物被样品表面微观结构及氧化物所吸附,非极性基团一直增加,使得接触角逐渐增大,亲水性有所下降。

3.4 耐腐蚀性

对飞秒激光加工前后的试样进行电化学腐蚀试验,其动电位扫描极化曲线如图6所示,其中 E 表示电极电压, I 表示通过电极的电流密度。加工前和加工后试样的开路电压分别为-0.96 V、-0.93 V。根据开路电压值衡量腐蚀难易程度^[21],通过比较可知激光加工试样的开路电压高,说明锆

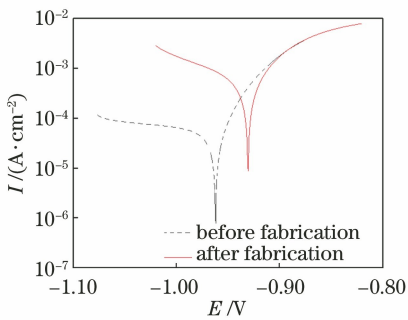


图6 加工前后动电位极化曲线图

Fig. 6 Potential polarization curve before and after processing

基非晶合金经过飞秒激光表面处理后更不易被腐蚀,具有更好的稳定性,有望在人体内留存的时间更长。

4 结 论

为提高医用锆基块体非晶合金的生物相容性,对由飞秒激光加工前后的锆基块体非晶合金进行研究,通过检测分析样品表面的微观形貌、表面化学成分和耐腐蚀性,可得以下结论:

1) 飞秒激光器对锆基块体非晶合金($Zr_{61}Ti_2Cu_{25}Al_{12}$)表面进行改性后,通过表面接触角测量,发现材料表面亲水性明显提高。出现这种情况是因为飞秒激光加工后样品表面产生瞬时高温,氧化锆吸收高温带来的能量,最外层价电子吸收能量转移到表面形成氧空位,氧空位吸附环境中的水,被表面活性分子解离生成羟基($-OH$)。Ti和OH之间的化学键使表面具有稳定的亲水性,再加上激光加工的粗糙表面形貌,使得样品表面亲水性较未加工之前有明显提高。

2) 未加工样品经过打磨抛光后,表面氧化层被消耗。用密封袋封装3个月后,样品表面发生氧化反应重新生成氧化膜,导致亲水性上升^[22]。而激光加工后样品在室内被封装一段时间后,环境氧取代氧空位,Ti和O之间的化学键取代了Ti和OH之间的化学键,C—H等非极性基团一直增加。空气中的极性污染物被样品表面微观结构及氧化物所吸附,使样品表面自由能下降,接触角增大,亲水性有所下降。经激光加工后的超亲水特性需长时间有效,如何保持超亲水特性长时间有效还需进一步实验探索。

3) 经过激光加工后的锆基非晶合金,其开路电压比未加工的非晶合金更高,证明其耐腐蚀性能更强,作为植入物可以在人体内的存留时间更长。

参 考 文 献

- [1] Asgharzadeh Shirazi H, Ayatollahi M R, Asnafi A. To reduce the maximum stress and the stress shielding effect around a dental implant-bone interface using radial functionally graded biomaterials [J]. *Computer Methods in Biomechanics and Biomedical Engineering*, 2017, 20(7): 750-759.
- [2] Li H F, Zheng Y F. Recent advances in bulk metallic glasses for biomedical applications [J]. *Acta Biomaterialia*, 2016, 36: 1-20.
- [3] Schulze C, Weinmann M, Schweigel C, et al. Mechanical properties of a newly additive manufactured implant material based on Ti-42Nb [J]. *Materials*, 2018, 11(1): 124.
- [4] Ida H, Seiryu M, Takeshita N, et al. Biosafety, stability, and osteogenic activity of novel implants made of $Zr_{70}Ni_{16}Cu_6Al_8$ bulk metallic glass for biomedical application [J]. *Acta Biomaterialia*, 2018, 74: 505-517.
- [5] Yu Z, Zhang W J, Hu J. Micromachining of titanium alloy implant by picosecond laser surface texturing and alloy biocompatibility [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2017, 44(1): 0102014.
虞宙, 张文杰, 胡俊. 皮秒激光对医用钛合金植入物表面微加工及生物相容性的研究 [J]. *中国激光*, 2017, 44(1): 0102014.
- [6] Huang R, Wang Q P, Zhang L, et al. Effect of surface microroughening of titanium alloy on osteoblast adhesion and proliferation behavior [J]. *Materials Review*, 2017, 31(13): 156-159.
黄润, 王庆平, 张兰, 等. 钛合金表面微粗糙化对成骨细胞黏附及增殖行为的影响 [J]. *材料导报*, 2017, 31(13): 156-159.
- [7] Chen J C, Ko C L, Lin D J, et al. *In vivo* studies of titanium implant surface treatment by sandblasted, acid-etched and further anchored with ceramic of tetracalcium phosphate on osseointegration [J]. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 2019, 55(3): 799-806.
- [8] Feng A L, Han Y. Research progress of surface modification of biomedical magnesium [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2011, 30(8): 1778-1784.
冯爱玲, 憨勇. 生物医用镁的表面处理技术研究进展 [J]. *化工进展*, 2011, 30(8): 1778-1784.
- [9] Shao M Z, Cui C J, Yang H B. Surface oxidation as the modification technique of NiTi shape memory

- alloys for medical application: a technological review [J]. *Materials Review*, 2018, 32(7): 1181-1186.
- 明增, 崔春娟, 杨洪波. 医用 NiTi 形状记忆合金表面氧化改性研究进展[J]. *材料导报*, 2018, 32(7): 1181-1186.
- [10] Sun G F, Tao F, Jiang B, et al. Microstructure and biomedical properties of laser alloyed Cu-Co alloys on medical stainless steel [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2018, 45(12): 1202008.
- 孙桂芳, 陶丰, 姜波, 等. 医用不锈钢激光合金化铜钴合金的组织及其生物学性能[J]. *中国激光*, 2018, 45(12): 1202008.
- [11] Lu L B, Wang H P, Guan Y C, et al. Laser microfabrication of biomedical devices [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2017, 44(1): 0102005.
- 卢立斌, 王海鹏, 管迎春, 等. 激光微加工技术制备生物医用器械的现状与进展[J]. *中国激光*, 2017, 44(1): 0102005.
- [12] Miyauchi T, Yamada M, Yamamoto A, et al. The enhanced characteristics of osteoblast adhesion to photofunctionalized nanoscale TiO₂ layers on biomaterials surfaces [J]. *Biomaterials*, 2010, 31(14): 3827-3839.
- [13] Yang Q B, Chen Z P, Yang T, et al. Surface wettability of different micro-textured YG6 processed by femtosecond lasers [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2018, 55(9): 091404.
- 杨奇彪, 陈中培, 杨涛, 等. 飞秒激光加工 YG6 不同微织构表面浸润性研究[J]. *激光与光电子学进展*, 2018, 55(9): 091404.
- [14] Ma G F. *Metallic glass and wettability of surface* [M]. Shenyang: Northeastern University Press, 2010.
- 马国峰. 非晶态合金及表面润湿性[M]. 沈阳: 东北大学出版社, 2010.
- [15] Qiu Y J, Li J Z, Li C Y, et al. High-throughput digital capillary microarray [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2019, 27(6): 1237-1244.
- 邱亚军, 李金泽, 李传宇, 等. 高通量数字化毛细管微阵列芯片[J]. *光学精密工程*, 2019, 27(6): 1237-1244.
- [16] Inoue A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys [J]. *Acta Materialia*, 2000, 48(1): 279-306.
- [17] Li J, Shi L L, Zhu Z D, et al. Zr₆₁ Ti₂ Cu₂₅ Al₁₂ metallic glass for potential use in dental implants: biocompatibility assessment by *in vitro* cellular responses [J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2013, 33(4): 2113-2121.
- [18] Wang C Y. *Research of surface bioactivation on titanium substrate implant* [D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2015.
- 王晨玥. 钛基植入体材料表面生物活化处理研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2015.
- [19] Liu J, Xue X Y. XPS study on oxidation scale of Ti-42Al-8Nb TiAl alloys [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2016, 45(10): 2635-2641.
- 刘杰, 薛祥义. Ti-42Al-8Nb 合金氧化膜的 XPS 研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2016, 45(10): 2635-2641.
- [20] Velayi E, Norouzbeigi R. Annealing temperature dependent reversible wettability switching of micro/nano structured ZnO superhydrophobic surfaces [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 441: 156-164.
- [21] Liao C H, Zhou J, Shen H. Electrochemical corrosion behaviors before and after laser polishing of additive manufactured TC4 titanium alloy [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2020, 47(1): 0102003.
- 廖聪豪, 周静, 沈洪. 增材制造 TC4 钛合金在激光抛光前后的电化学腐蚀性能[J]. *中国激光*, 2020, 47(1): 0102003.
- [22] Wu H. *Room temperature plasticity and tribological behavior of Zr-based bulk metallic glass* [D]. Changsha: Central South University, 2011.
- 吴宏. Zr 基块体非晶合金室温塑性变形与摩擦磨损行为研究[D]. 长沙: 中南大学, 2011.