

应用飞秒激光在 NiTi 合金表面制备多孔微结构

梁春永, 杨阳, 王洪水, 杨建军*, 杨贤金*

天津大学材料科学与工程学院, 天津 300072;

南开大学现代光学研究所, 光电信息科学技术教育部重点实验室, 天津 300071;

河北工业大学材料科学与工程学院, 天津 300130

* 联系人, E-mail: jiyang@nankai.edu.cn, xjyang@tju.edu.cn

2007-09-04 收稿, 2007-11-28 接受

国家自然科学基金(批准号: 50471048)和高等学校博士学科点专项科研基金(批准号: 20040056016)资助项目

摘要 通过恒速移动线偏振飞秒激光焦点在镍-钛(NiTi)合金表面制备出了多孔微结构. 实验结果表明, 通过逐步改变入射的激光能量, 在样品表面可以形成羽毛状条纹和簇状多孔等多种不同的新颖微结构. 当激光能量为 400 μJ 时, 实验观测到了规则空间排列的多孔微细结构. X 射线衍射(XRD)分析表明, 样品经不同能量的飞秒激光加工后, 样品表面仍然可以保持其原始的晶体结构, 但表面晶粒已明显被细化. X 射线光电子能谱(XPS)显示, 飞秒激光处理后样品表面的 Ni/Ti 比值也发生了显著变化, 且 Ni 的氧化明显. 当激光能量为 400 μJ 时, 加工表面的成分被证实主要由二氧化钛和少量被氧化的 Ni 组成.

关键词

飞秒激光
镍-钛(NiTi)合金
多孔微结构
晶粒细化

具有近等原子比的 NiTi 合金由于其形状记忆效应、超弹性、高抗疲劳性以及优越的耐磨性而广为人知. 虽然其含有 50% 的 Ni 原子, 而 Ni 会引起人体细胞的过敏和中毒, 但是近年来的体外研究^[1,2]表明, 在 NiTi 合金基体上进行的细胞培养与在纯 Ti 上的结果相似. 由于比不锈钢具有更好的生物相容性^[3], NiTi 合金已成为一种理想的生物硬组织修复和替代材料, 并被广泛地用于牙齿矫形丝、骨内钉、脊柱侧凸外科修复器、静脉过滤器和支架等^[4].

近年来, 许多研究者将他们的注意力集中在如何制备具有类骨结构的多孔 NiTi 合金的研究上^[5-9]. 除了其本身的超弹性、高耐腐蚀性等特点外, 多孔 NiTi 合金还具备一些新的优点, 例如机械性能可调、重量轻等^[10]. 更为特别的是, 材料表面的多孔结构可以诱导骨组织长入, 从而极大地提高种植体固定的安全和可靠性. 传统的制备多孔 NiTi 合金的方法有热等静压法(HIP)^[10]、烧结法(CS)^[11]、高温自蔓延法(SHS)^[12]以及激光融覆法^[13,14]等. 尽管上述这些方法能够制备大块多孔 NiTi, 但在具有良好生物相容性的同时, 其机械强度大幅降低. 事实上, 随着其孔洞的

增加, 多孔 NiTi 合金的机械强度和耐腐蚀性都线性降低^[15]. 激光融覆法提供了一种既能保证基体的机械性能, 又能更方便地制备多孔 NiTi 表面的方法^[13,14], 但是该方法通常需要 TiH_2 作为发泡剂, 这有可能会对其生物活性产生不良影响. 最近, Wong 等人^[16]尝试用 Nd-YAG 激光直接加工 NiTi 合金表面, 发现材料表面的氧化深度增加. 但是在其实验中并未得到多孔的表面结构.

幸运的是, 随着激光技术的发展, 飞秒激光已经成为一种卓越而便捷的材料微纳加工工具, 它可以直接对材料进行刻蚀. 飞秒激光比传统的纳秒脉冲激光更具优势, 由于它可快速产生蒸气和等离子体, 其热导几乎可以忽略, 并且不产生液相^[17-19]. 当前研究表明, 当飞秒激光固定照射到样品表面时, 如金属、半导体以及绝缘体等, 样品表面会形成周期性的条纹状结构^[17-19]. 更重要的是, 利用飞秒激光有望在材料表面直接刻蚀出多孔结构, 这将是一种在不影响材料基体性能的条件下制备表面多孔微结构的新方法.

本文应用钛蓝宝石飞秒脉冲激光(800 nm, 50 fs)

在NiTi合金表面进行加工. 在不同的激光能量下, 以0.8 mm/s的速度在焦平面上移动样品, 得到了具有羽毛状条纹以及簇状多孔等不同的新颖微结构表面. 采用X射线衍射和X射线光电子能谱分析了不同加工条件下样品的化学成分及结构变化. 结果表明, 激光加工后样品表面的晶体结构保持其原始状态, 但晶粒发生了细化, Ni/Ti比也发生了改变.

1 实验

实验采用的激光器为商业化钛蓝宝石飞秒激光系统(Spectra Physics Inc.), 其中包括一个钛蓝宝石飞秒激光振荡器(Tsunami 3960)和一个啁啾脉冲激光放大器(HP-Spitfire). 该放大器由型号为Evolution-30的半导体倍频激光器进行抽运, 其工作频率为1 kHz. 该激光放大系统最终可以输出脉宽约50 fs、中心波长800 nm的脉冲序列, 单脉冲能量最大可达2 mJ. 脉冲持续时间通过自相关仪(SSA, Positive Light Inc.)进行实时监测. 经放大后的激光束呈线性水平偏振. 根据不同的实验要求, 激光脉冲能量可通过中性衰减片进行调节. 所有飞秒激光的微细加工实验均在1000级的超净室环境中完成.

实验采用尺寸为10 mm×10 mm×2 mm、表面经SiC砂纸机械研磨的NiTi合金片作为样品. 实验中, 首先将样品黏附到载玻片上, 然后再将其固定到由计算机控制的、可实现三轴(x-y-z)精密移动的平移台

(UTM 100 PPE1, New Port Inc.)上, 其步进精度为1 μm. 图1为整个实验装置的示意图. 首先, 激光脉冲通过10×物镜(数值孔径为0.25)在样品表面垂直入射聚焦, 形成直径约为10 μm的光斑. 实验采用的激光加工方法为: 将NiTi样品以0.8 mm/s的速度沿平行于激光偏振方向的y方向进行移动, 利用不同能量的飞秒激光在NiTi基体上划线. 相邻的加工线间距为10 μm. 激光加工后, 样品经超声清洗以去除其表面的沉积物.

实验中, 我们通过扫描电子显微镜(SEM, HITACHI S-4300)观察了加工后样品的表面形貌. 采用X射线衍射(XRD)技术对加工后样品表面的晶体结构进行分析, XRD分析在RIGAKUD/MAX2500衍射仪上进行, 采用Cu Kα射线, 2θ角范围为20°~80°. 激光加工后样品的表面成分用X射线光电子能谱(XPS, Model PHI 5300, Physical Electronics)进行分析, 能谱仪采用铝阳极(13 kV, 1486.6 eV)和石英单色器, 测试角为45°, 测试得到的谱线采用PHI-Multipeak软件对实验峰进行分解, 通过峰面积计算, 获得了加工后样品表面元素百分含量的变化情况.

2 结果与讨论

已有的实验研究表明^[10], 具有多孔结构的NiTi表面有助于提高其生物相容性. 因此, 如何在NiTi合金表面获得多孔结构成为其实现医学应用的一个

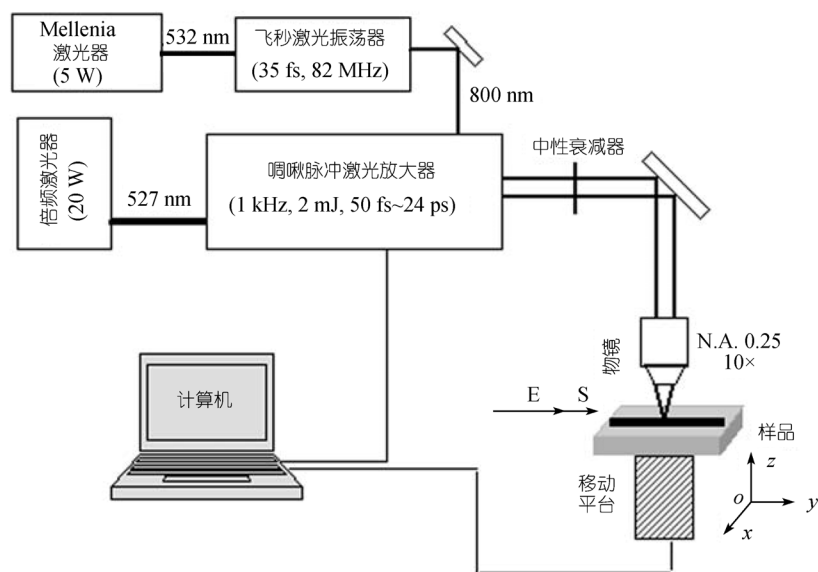


图1 在金属表面制备多孔显微结构的实验设备原理图
E和S分别为激光偏振方向和样品移动方向

关键问题. 图 2 为分别经 $10\ \mu\text{J}$ ((a)和(b)), $100\ \mu\text{J}$ ((c)和(d))及 $400\ \mu\text{J}$ ((e)和(f))飞秒激光加工后, 样品表面形貌的 SEM 照片. 如图 2 所示, 当样品经 $10\ \mu\text{J}$ 飞秒脉冲激光加工后, 在表面形成了羽毛状的微条纹图案以及一些具有微米量级的显微沟槽和孔洞. 这些排列规则的条纹方向与入射激光的电场及样品扫描方向垂直. 这些表面周期性条纹的空间周期约为 $0.8\ \mu\text{m}$, 这与激光焦点移动的步长一致, 因而可以认为, 每一个条纹实际是由单个飞秒激光脉冲直接作用的结果.

随着激光能量的逐步提高, 由激光烧蚀过程所引起的样品表面改性得以加强, 激光加工后样品表面的显微结构也发生相应的变化. 例如, 如图 2(c)所示, 当激光加工能量为 $100\ \mu\text{J}$ 时, 样品表面形成了一种由两组周期性结构组成的独特图案: 一个是垂直于激光扫描方向的高频空间周期排列, 另一个是平行于激光扫

描方向的低频空间周期排列, 在两组周期相互交叠的区域形成一些较深的显微孔洞. 这种情况下, 高频空间排列的显微结构具有约 $630\ \text{nm}$ 的周期, 小于入射激光的波长. 其内在的物理机理非常复杂, 一般可归因于样品表面等离子体局部区域电场增强效应^[20,21]所导致的金属表面的非热烧蚀过程^[22]. 目前, 我们正在针对该现象进行深入的理论研究. 实验研究发现, 当激光能量继续增大至 $400\ \mu\text{J}$ 后, 样品表面形成了规则分布的多孔结构, 并且微孔的周围具有明显的周期性显微条纹结构, 如图 2(e)和(f)所示. 此时, 微孔的直径大于 $1\ \mu\text{m}$, 其深度也相应增加.

为了进一步研究飞秒激光脉冲加工后样品表面结构是否发生变化, 我们在实验中测量了经不同激光能量加工后样品的 XRD 谱, 如图 3 所示. 显然, 经不同能量的飞秒激光加工后, XRD 曲线特征峰的位

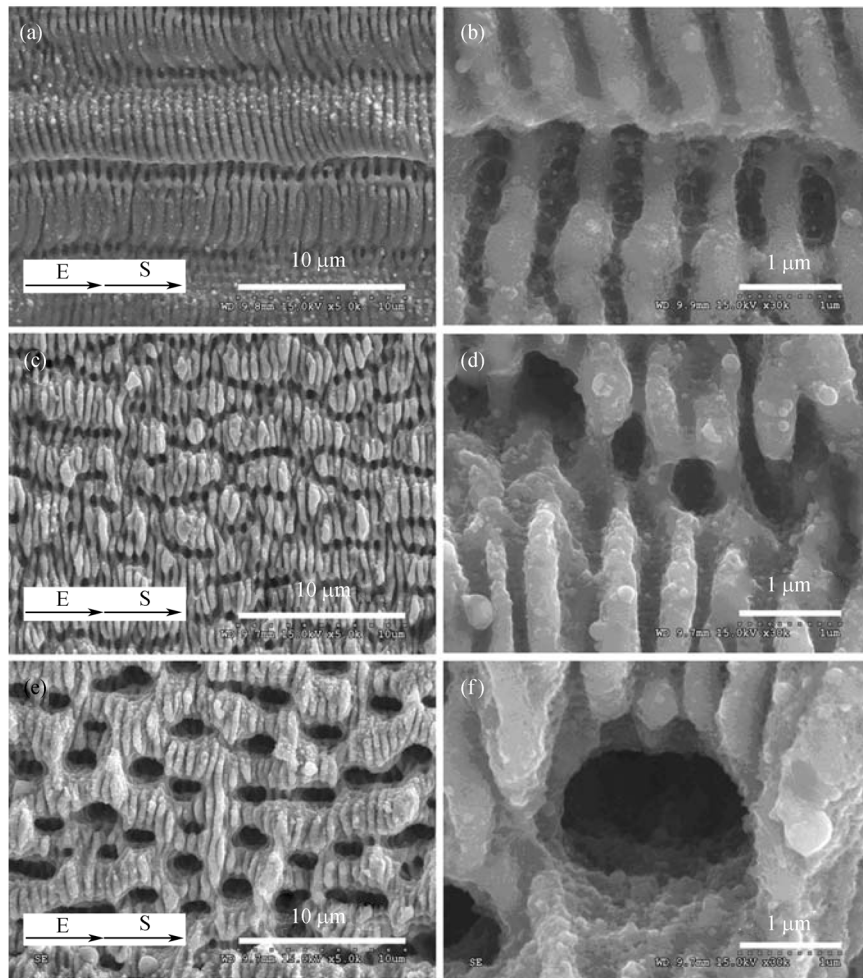


图 2 不同能量激光加工后 NiTi 合金表面不同的多孔显微结构

激光加工能量分别为 $10\ \mu\text{J}$ (a), $100\ \mu\text{J}$ (c)和 $400\ \mu\text{J}$ (e); (b), (d)和(f)分别为(a), (c)和(e)对应的放大照片

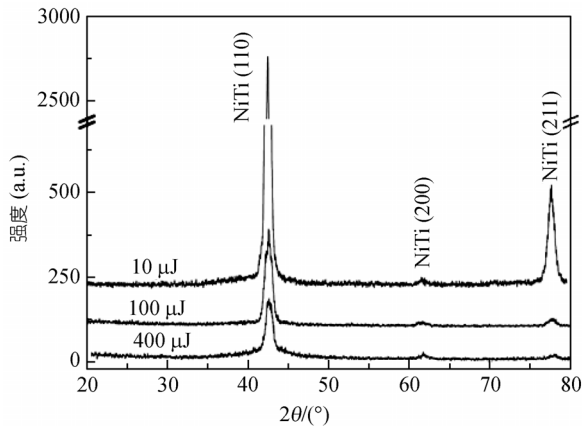


图3 能量为 10 μJ, 100 μJ 和 400 μJ 飞秒激光加工后 NiTi 合金表面的 XRD 图谱

置并没有发生偏移, 说明经飞秒激光加工后的 NiTi 合金表面的晶体结构没有发生变化. 但是随着激光能量的增加, NiTi 合金特征峰的强度显著降低, 而相应的半峰宽(FWHM)却增加, 说明经过激光加工后, 样品表面的晶粒被细化. 实际上, 在飞秒激光加工过程中, 样品表面将经历加热、熔融甚至汽化, 然后快速冷却一系列过程. 由于冷却速度非常快, 在冷却过程中样品表面形成的晶核没有足够的时间继续生长, 从而保持了细小的晶粒.

图4和5分别为经不同能量飞秒激光加工后的 NiTi 样品表面 Ti 和 Ni 元素的 XPS 2p 曲线. 各元素的原子含量和化合价见表1. 应当说明, 测量的谱线通过线性方法对背底和散射进行了修正. 从图中我们可以发现, 样品表面的 Ti 元素全部为 Ti⁴⁺态(相应的 2p_{3/2} 峰位为 459.2 eV, 2p_{1/2} 峰位为 465.0 eV), 相应的化合物为 TiO₂. 飞秒激光加工后样品表面的 Ni 元素也发生了显著氧化, 且 Ni/Ti 比值变化较大. 当激光能量为 10 μJ 时, 样品表面的 Ni³⁺/Ni 为 1.70, Ni/Ti 为 0.376. 当激光能量增加为 100 μJ 时, Ni³⁺/Ni 达到 5.06, Ni/Ti 也增加至 0.857. 当激光能量继续增加至 400 μJ 时, Ni³⁺/Ni 又有所降低(4.65), Ni/Ti 也降低到 0.368.

对于脉宽为 50 fs 的激光脉冲, 高的激光能量将在样品表面引起热蚀蚀现象, 并伴随明显的熔融特征^[22], 在此过程中将形成多种氧化产物, 如图4和5所示. 同时, 在这一热过程中 Ni 和 Ti 被蒸发, 而 Ti 的蒸发速度要大于 Ni. 蒸发过程与 Ni 和 Ti 不同的氧化能力^[16]共同作用的结果, 造成不同飞秒激光加工后样品表面的 Ni/Ti 值显著变化.

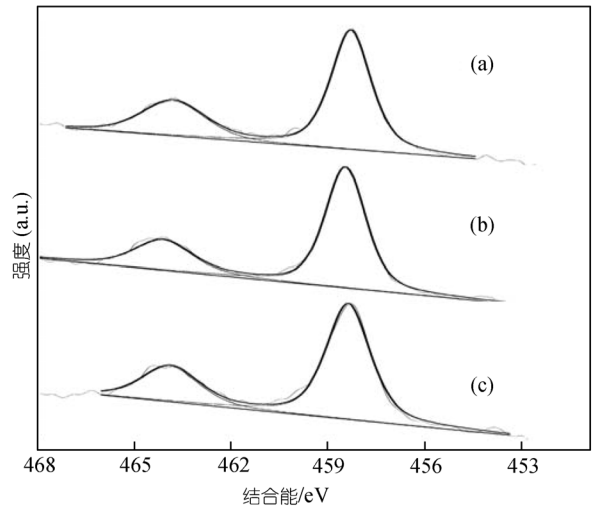


图4 不同能量飞秒激光加工 NiTi 合金表面 Ti 元素的 XPS 2p 图谱
激光加工能量分别为 10 μJ(a), 100 μJ(b), 400 μJ(c)

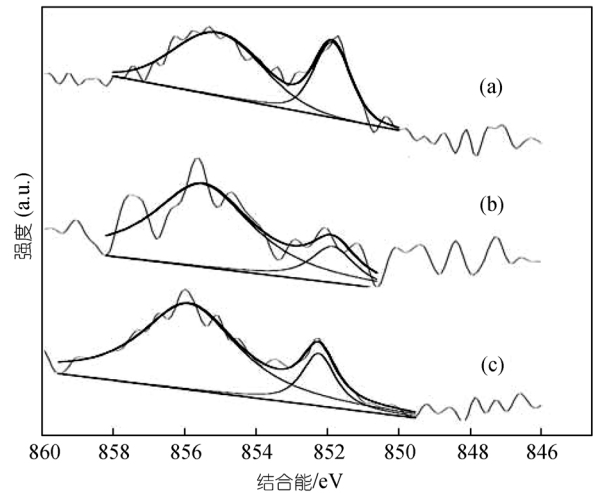


图5 不同能量飞秒激光加工 NiTi 合金表面 Ni 元素的 XPS 2p 图谱
激光加工能量分别为 10 μJ(a), 100 μJ(b), 400 μJ(c)

表1 飞秒激光加工后 NiTi 合金表面元素的原子百分比

激光能量/μJ	C1s	O1s	Ti2p	Ni2p	Ni/Ti	Ni ³⁺ /Ni
10	55.83	34.51	7.02	2.64	0.376	1.70
100	72.72	24.94	1.26	1.08	0.857	5.06
400	62.68	33.07	3.10	1.14	0.368	4.65

3 结论

本文采用飞秒激光在 NiTi 合金表面制备出了多种微孔显微结构, 得出如下结论:

() 随着飞秒激光能量的提高, 样品表面的微孔增大而条纹缩短. 当激光能量增加至 400 μJ , 形成了周期性多孔结构表面.

() 经不同能量的飞秒激光加工后, 样品表面的晶粒被细化, 而样品表面的晶体结构仍保持其原

始状态.

() 经不同能量的飞秒激光加工后, 样品表面的 Ni/Ti 比发生显著变化, 且 Ni 明显地被氧化. 当激光能量为 400 μJ 时, 样品表面由二氧化钛和少量氧化态的 Ni 组成.

参考文献

- Mohammed E S, Martha E S, Helge F B. On the properties of two binary NiTi shape memory alloys: Effects of surface finish on the corrosion behaviour and in vitro biocompatibility. *Biomaterials*, 2002, 23(14): 2887—2894 [\[DOI\]](#)
- Bogdanski D, Epple M, Esenwein S A, et al. Biocompatibility of calcium phosphate-coated and of geometrically structured nickel-titanium (NiTi) by in vitro testing methods. *Mater Sci Eng A*, 2004, 378(1-2): 527—531 [\[DOI\]](#)
- Ma J, Wong H, Kong L B, et al. Biomimetic processing of nanocrystallite bioactive apatite coating on titanium. *Nanotechnology*, 2003, 14(6): 619—623 [\[DOI\]](#)
- Campbell A A. Bioceramics for implant coatings. *Mater Today*, 2003, 6(11): 26—30 [\[DOI\]](#)
- McNeese M D, Lagoudas D C, Pollock T C. Processing of TiNi from elemental powders by hot isostatic pressing. *Mater Sci Eng A*, 2000, 280(2): 334—348 [\[DOI\]](#)
- Li B Y, Rong L J, Li Y Y, et al. Synthesis of porous Ni-Ti shape-memory alloys by self-propagating high-temperature synthesis: Reaction mechanism and anisotropy in pore structure. *Acta Mater*, 2000, 48(15): 3895—3904 [\[DOI\]](#)
- Bram M, Ahmad-Khanlou A, Heckmann A, et al. Powder metallurgical fabrication processes for NiTi shape memory alloy parts. *Mater Sci Eng A*, 2002, 337(1-2): 254—263 [\[DOI\]](#)
- Yuan B, Chung C Y, Zhu M. Microstructure and martensitic transformation behavior of porous NiTi shape memory alloy prepared by hot isostatic pressing processing. *Mater Sci Eng A*, 2004, 382(1-2): 181—187 [\[DOI\]](#)
- Chu C L, Chung C Y, Lin P H, et al. Fabrication of porous NiTi shape memory alloy for hard tissue implants by combustion synthesis. *Mater Sci Eng A*, 2004, 366(1): 114—119 [\[DOI\]](#)
- 李丙运, 戎利建, 李依依. 多孔 NiTi 合金的微观结构及超弹性能. *中国科学 E 辑: 技术科学*, 1999, 29(1): 11—15
- Zhu S L, Yang X J, Fu D H, et al. Stress-strain behavior of porous NiTi alloys prepared by powders sintering. *Mater Sci Eng A*, 2005, 408(1-2): 264—268 [\[DOI\]](#)
- Goh C W, Gu Y W, Lim C S, et al. Influence of nanocrystalline NiTi reaction agent on self-propagating high-temperature synthesized porous NiTi. *Intermetallics*, 2007, 15(4): 461—467 [\[DOI\]](#)
- Yang Y Q, Man H C. Laser spray cladding of porous NiTi coatings on NiTi substrates. *Surf Coat Tech*, 2007, 201(16-17): 6928—6932 [\[DOI\]](#)
- Man H C, Zhang S, Cheng F T, et al. Laser fabrication of porous surface layer on NiTi shape memory alloy. *Mater Sci Eng A*, 2005, 404(1-2): 173—178 [\[DOI\]](#)
- Bobet J, Chevalier B. Reactive mechanical grinding applied to a (Ti plus Ni) mixture and to a TiNi compound. *Intermetallics*, 2002, 10(6): 597—601 [\[DOI\]](#)
- Wong M H, Cheng F T, Pang G K H, et al. Characterization of oxide film formed on NiTi by laser oxidation. *Mater Sci Eng A*, 2007, 448(1-2): 97—103 [\[DOI\]](#)
- Tsukamoto M, Asuka K, Nakano H, et al. Periodic microstructures produced by femtosecond laser irradiation on titanium plate. *Vacuum*, 2006, 80(11-12): 1346—1350 [\[DOI\]](#)
- Borowieca A, Haugen H K. Subwavelength ripple formation on the surfaces of compound semiconductors irradiated with femtosecond laser pulses. *Appl Phys Lett*, 2003, 82(25): 4462—4464 [\[DOI\]](#)
- Nikolay N N, Tomoya M, Minoru O. Enhanced near field mediated nanohole fabrication on silicon substrate by femtosecond laser pulse. *Appl Surf Sci*, 2007, 253(15): 6558—6562 [\[DOI\]](#)
- Rajeev P, Gertsvolf M, Hnatovsky C, et al. Transient nanoplasmonics inside dielectrics. *J Phys B*, 2007, 40: S273—S282 [\[DOI\]](#)
- 徐妙华, 李玉同, 远晓辉, 等. 飞秒激光与固体靶相互作用中产生表面电子的实验研究. *中国科学 G 辑: 物理 力学 天文学*, 2006, 36(2): 158—163
- Yang J J, Zhao Y B, Zhu X N. Transition between nonthermal and thermal ablation of metallic targets under the strike of high-fluence ultrashort laser pulses. *Appl Phys Lett*, 2006, 88: 094101 [\[DOI\]](#)