

文章编号: 1001-3806(2013)04-0537-04

## 纳秒激光诱导热解碳表面周期结构及参量优化

叶霞<sup>1</sup>, 周明<sup>2</sup>, 王泽<sup>1,2</sup>, 雷卫宁<sup>1</sup>, 陈菊芳<sup>1</sup>, 蔡兰<sup>2</sup>

(1. 江苏理工学院 机械工程学院, 常州 213001; 2. 江苏大学 光子制造科学技术中心, 镇江 212013)

**摘要:** 为了寻求激光加工的最佳工艺参量, 采用纳秒激光在人工心脏瓣膜材料热解碳的表面加工微细结构, 分析脉冲能量、激光扫描次数、脉宽、扫描速率、扫描间距对热解碳消熔规律的影响。根据热解碳的消熔规律构建了 3 种微结构模型; 根据经典超疏水 Cassie 理论, 分析了热解碳表面发生超疏水的条件, 计算出在单位面积上, 经硅烷化的热解碳表面微结构占总面积的百分数小于 20%, 表面就可产生超疏水性。以表面接触角值为实验指标, 采用正交实验法优化出了激光诱导热解碳表面周期性结构的最佳实验方案, 设计了 6 组实验参量, 成功地在热解碳表面构建了凹坑阵列、平行光栅、乳突阵列微结构。结果表明, 6 种微结构表面硅烷化后都具备超疏水性。这对制备具有抗凝血性的人工心脏瓣膜表面具有很大帮助。

**关键词:** 激光技术; 超疏水性; 微结构; 热解碳

**中图分类号:** TN249

**文献标识码:** A

**doi:** 10. 7510/jgjs. issn. 1001-3806. 2013. 04. 027

## Periodical micro-structure and parameter optimization of pyrolytic carbon surface induced by nanosecond laser

YE Xia<sup>1</sup>, ZHOU Ming<sup>2</sup>, WANG Ze<sup>1,2</sup>, LEI Wei-ning<sup>1</sup>, CHEN Ju-fang<sup>1</sup>, CAI Lan<sup>2</sup>

(1. Department of Mechanical Engineering, Jiangsu University of Technology, Changzhou 213001, China; 2. Center for Photon Manufacturing Science and Technology, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

**Abstract:** In order to find the optimal parameters of laser processing, the micro-structures were fabricated on pyrolytic carbon of the artificial heart valves with nanosecond laser. Effects of pulse energy, scanning times, pulse width, scanning speed and scanning gap on the melt rules of the pyrolytic carbon were analyzed. Three kinds of micro-structures were fabricated according to the melt rules of pyrolytic carbon. The conditions of superhydrophobicity were analyzed according to Cassie theory. When the percentage of pyrolytic carbon surface micro-structures to the total area in the unit area is less than 20%, the surface becomes superhydrophobic. Choosing contact angle as test index, the experimental program was optimized according to orthogonal design. Micro-structures of pit array, parallel grating and mastoid were fabricated successfully on the surface of pyrolytic carbon under six kinds of experimental programs. The testing results of contact angle show that the six kinds of micro-structures surfaces have the superhydrophobicity after silanization. The results are helpful for the fabrication of the artificial heart valves of anticoagulant property.

**Key words:** laser technique; superhydrophobicity; micro-structure; pyrolytic carbon

### 引 言

人工心脏瓣膜置换术是目前临床治疗心脏瓣膜疾病最有效的方法之一。机械瓣膜因其较长的使用

寿命而受到广泛的应用, 热解碳则是一种比较理想的机械心脏瓣膜材料。虽然相对于其它人工心脏瓣膜材料而言, 其血液相容性较好, 但长期和心肌组织、血液接触, 仍可能会产生一系列排斥反应, 容易造成溶血、凝血, 因此, 抗凝血性能一直是人工心脏瓣膜研究的一个难题。人工心脏瓣膜的血液相容性固然与材料本身有很大关系, 但其表面性质也会产生很大影响。目前国内外通过对人工心脏瓣膜材料表面覆盖涂层或薄膜进行表面改性从而提高其血液相容性。但人工心脏瓣膜多为曲面, 很难保证其表面涂层或薄膜的均匀性。另外, 涂层与基体之间的

基金项目: 江苏省自然科学基金资助项目 (BK2010203); 江苏省光子制造科学与技术重点实验室开放基金资助项目 (GZ201109; GZ080010)

作者简介: 叶霞 (1973-), 女, 博士, 副教授, 现主要从事仿生机械设计与制造方面的研究。

E-mail: yexia@jstu.edu.cn

收稿日期: 2012-10-31; 收到修改稿日期: 2012-12-19

结合力也在很大程度上影响了其使用寿命<sup>[1-7]</sup>。利用激光诱导固体材料表面周期性微结构,产生具有超疏水性的功能表面,为改善热解碳的血液相容性提供了新的思路。因此,作者利用纳秒激光诱导热解碳表面周期性结构,制备具有超疏水性和抗凝血性的人工心脏瓣膜。

## 1 实验

激光诱导热解碳表面周期性微结构,制备具有超疏水性的功能表面。实验内容包括:热解碳消融规律实验、微结构加工参量优化、微结构和疏水性能测试。

### 1.1 热解碳消融实验

实验中所使用的样品为人工心脏瓣膜材料热解碳,半导体侧面抽运激光器中心波长为 1064nm,脉宽 10ns ~ 500ns,脉冲频率 1.0kHz,激光光斑直径 100 $\mu$ m。激光经光路传输系统和聚焦物镜后入射到材料表面,入射激光与材料的表面法线方向平行。通过调整激光器工作脉冲能量、脉宽、激光扫描次数和扫描速率来改变激光与热解碳作用的热效应,分析激光参量对热解碳消融的影响规律。

### 1.2 微结构图案设计

根据经典超疏水 Cassie 理论,分析超疏水发生的条件,并建立了平行光栅、圆形凹坑、乳突 3 种微结构模型。采用正交实验,确定微结构图案构建的工艺方案。通过改变脉冲能量、扫描间距和扫描速度,在热解碳表面构建平行光栅、圆形凹坑、乳突 3 种微结构。

### 1.3 微结构表面性能与结构表征

影响固体表面的疏水性因素有化学成分,微结构的形貌和尺度。激光诱导热解碳表面后,采用扫描电镜(scanning electron microscopy, SEM)进行表面微结构的形貌表征,在室温下,采用接触角测量仪(OCA20)对硅烷化处理过的光滑表面和微结构表面进行接触角测量,水滴大小为 1 $\mu$ L,每个样品表面各取 5 个点测量,取其平均值作为测量结果。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 热解碳消融规律

激光照射在热解碳表面,材料表面吸收激光能量,在照射区域内产生热激发过程,表面温度上升,产生变态、熔融、烧蚀、蒸发,从而形成图案。图 1 是不同加工参量下,热解碳消融的 SEM 图,反映了脉冲能量、脉宽、扫描次数对热解碳消融的影响规律。

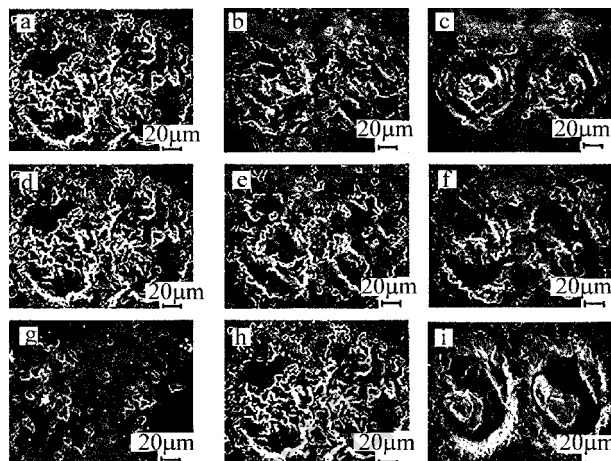


Fig. 1 SEM images of the effects of pulse energy, pulse width, scanning times on pyrolytic carbon melt

a— $E = 215 \mu\text{J}$  b— $E = 145 \mu\text{J}$  c— $E = 80 \mu\text{J}$  d— $b = 500 \text{ns}$   
e— $b = 200 \text{ns}$  f— $b = 50 \text{ns}$  g— $n = 3$  h— $n = 7$  j— $n = 10$

其中图 1a ~ 图 1c 是当扫描次数  $n$  (7 次)、脉宽  $b$  (500ns)、激光扫描速率  $v$  (100 $\mu$ m/s) 一定时,改变脉冲能量  $E$  (依次为 215 $\mu$ J, 145 $\mu$ J, 80 $\mu$ J) 得到的热解碳消融 SEM 图。可以看出,当脉冲能量为 215 $\mu$ J 时,光斑作用面积大,热解碳消融量大;脉冲能量为 80 $\mu$ J 时,光斑作用面积小,热解碳消融量小。因此脉冲能量大时激光加工的区域增大,反之较小。图 1d ~ 图 1f 是在给定加工次数 (7 次)、脉冲能量 (215 $\mu$ J)、激光扫描速率 (100 $\mu$ m/s),改变脉宽 (依次为 500ns, 200ns, 50ns) 时的热解碳消融 SEM 图。比较可看出,脉宽为 500ns 时热解碳消融量大,气化现象明显,而脉宽为 50ns 时热解碳消融量变小,气化现象不明显,这是因为脉宽大时,高电平作用时间较长,激光的热激发效应时间长,因此热解碳消融量大。图 1g ~ 图 1i 为脉冲能量 (215 $\mu$ J)、激光扫描速率 (100 $\mu$ m/s)、脉宽 (500ns) 不变时,改变扫描次数 (依次为 3 次, 7 次, 10 次) 的热解碳消融 SEM 图。由图中可以看出,当扫描次数为 3 次时,热解碳消融量很少,当扫描次数增加到 7 次时,热解碳消融量增加,当扫描次数增加到 10 次,热解碳表层材料则完全气化,形成了凹坑形的图案。因此,随着扫描次数增加,热解碳消融量增加,这是因为伴随着扫描次数增加,能量累积效应增加,导致热解碳气化增强<sup>[8]</sup>。

为了研究激光扫描速率、扫描间距对热解碳消融的影响规律,设定脉冲能量 (215 $\mu$ J)、扫描次数 (5 次) 不变,不同扫描速率和间距下的热解碳消融的 SEM 图如图 2 所示,其中水平方向的箭头是指扫描速率变化规律,垂直方向的箭头是指扫描间距变化规律。图 2a ~ 图 2c 扫描速率依次为 100 $\mu$ m/s, 150 $\mu$ m/s,

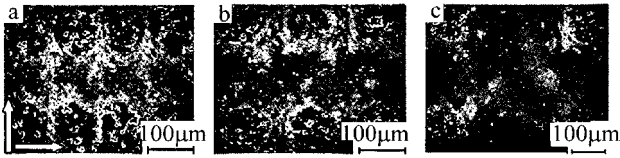


Fig. 2 Effects of scanning speed and scanning gap on pyrolytic carbon melt  
a— $v = 100 \mu\text{m/s}$ ,  $d = 0.1 \text{ mm}$  b— $v = 150 \mu\text{m/s}$ ,  $d = 0.2 \text{ mm}$  c— $v = 300 \mu\text{m/s}$ ,  $d = 0.3 \text{ mm}$

300  $\mu\text{m/s}$ , 扫描间距依次为 0.1 mm, 0.2 mm, 0.3 mm。由图中可看出, 扫描速率增加, 激光光斑作用点之间的距离增加, 扫描间距增加, 光斑作用点间距增加。因此, 扫描速率和扫描间距会影响加工的模式, 如果扫描速率或扫描间距很小, 光斑作用点间距变小, 光斑作用点相互重合, 那么构建的模式就是线状结构。如果扫描速率和扫描间距较大, 光斑作用点间距大, 光斑作用点不重合, 那么构建的模式就变成点阵列结构。

## 2.2 热解碳产生超疏水的条件

综合考虑以上分析的热解碳消融规律, 同时参考自然界具有超疏水性生物表面微结构的形状, 现设计了 3 种周期性图案如图 3 所示。图 3a 为平行光栅阵列、图 3b 为凹坑阵列、图 3c 为乳突阵列。Cassie 理论认为液滴在粗糙表面上的接触是一种复合接触。表面结构疏水性较强时, 液滴并不能填满粗糙表面上的凹槽, 液滴下将有截留的空气存在, 表观上的固-液接触面实际上由固-液接触面和气-液接触面共同组成, 超疏水发生的条件如下式所示:

$$\cos\theta_1 = -1 + f_1(1 + \cos\theta_2) \quad (1)$$

式中,  $\theta_1$  为表观接触角;  $f_1$  为液体与固体实际接触面积所占的比例;  $\theta_2$  为液体和固体的接触角。

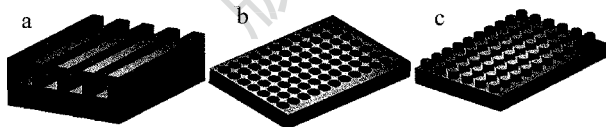


Fig. 3 Designs of the micro-structures

a—parallel grating structure b—pit array structure c—mastoid structure

通常意义上的超疏水, 是指水与固体的接触角大于  $150^\circ$ , 光滑热解碳表面硅烷化处理后, 表观接触角为  $110^\circ$ 。根据(1)式可推出热解碳产生超疏水的条件如下式所示:

$$f_1 \leq \frac{\cos\theta_1 + 1}{1 + \cos\theta_2} = \frac{\cos 150^\circ + 1}{1 + \cos 110^\circ} = 20 \quad (2)$$

微结构凸起的固体部分与水的接触面积占总面积比例小于 20%<sup>[9]</sup>。

## 2.3 激光参量设计

由第 2.1 节中的分析可以看出, 改变任一激光参量, 都会影响热解碳表面的微结构形貌和尺寸。为了在减少实验次数的前提下得到参量的最优组合, 采用正交试验设计法对激光参量进行了优化。根据热解碳的消融规律, 选择了 4 个有关的因素: 脉冲能量、扫描间距、扫描速率及扫描次数。这 4 个因素各选 3 个水平, 列成因素水平表, 如表 1 所示, 此时脉宽为 500 ns。通过测量表观接触角, 可以衡量其表面疏水性能的高低。实验分析结果如表 2 所示。表中,  $T_i$  ( $i = 1 \sim 3$ ) 为表观接触角第  $i$  组实验数据求和,  $t_i$  ( $i = 1 \sim 3$ ) 为表观接触角第  $i$  组实验数据平均值, 加方框值为其最大值,  $R$  为表观接触角极差。从表 2 可直观看出, 脉冲能量为  $80 \mu\text{J}$ , 扫描间距为 0.06 mm, 扫描次数为 20 次, 扫描速率为  $80 \mu\text{m/s}$  是最好的实验参量。同时, 通过计算极差值可看出, 脉冲能量对热解碳表面疏水性影响最大, 其次是扫描间距、扫描速率和扫描次数, 对热解碳表面疏水性能的影响相对较小。

Table 1 Factor levels

	pulse energy/ $\mu\text{J}$	scanning gap/mm	scanning times	scanning speed/ $(\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$
1	115	0.08	20	80
2	80	0.06	25	60
3	50	0.04	30	40

Table 2 Experimental results

	pulse energy/ $\mu\text{J}$	scanning gap/mm	scanning times	scanning speed/ $(\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$	contact angle/ $(^\circ)$
$T_1$	115	0.08	10	80	150
$T_2$	115	0.06	15	60	140
$T_3$	115	0.04	20	40	125
$t_1$	80	0.08	15	40	148
$t_2$	80	0.06	20	80	153
$t_3$	80	0.04	10	60	142
$t_1$	50	0.08	20	60	116
$t_2$	50	0.06	15	40	130
$t_3$	50	0.04	10	80	120
$T_1$	415	414	423	423	
$T_2$	443	423	418	398	
$T_3$	336	387	394	403	
$t_1$	138.3	138	141	141	
$t_2$	147.6	141	139.3	132.6	
$t_3$	112	129	131.3	134.3	
$R$	35.6	12	9.7	8.4	

根据以上实验结果, 现将扫描次数和扫描速率分别设为定值 20 次、 $80 \mu\text{m/s}$ , 脉冲能量和扫描间距分别以  $80 \mu\text{J}$ , 0.06 mm 为参考值, 设定 6 组激光加工参量

在热解碳材料表面加工微细结构。6组参量分别为:(I)脉冲能量  $80\mu\text{J}$ ,扫描间距  $0.06\text{mm}$ ; (II)脉冲能量  $115\mu\text{J}$ ,扫描间距  $0.04\text{mm}$ ; (III)脉冲能量  $80\mu\text{J}$ ,扫描间距  $0.04\text{mm}$ ; (IV)脉冲能量  $115\mu\text{J}$ ,扫描间距  $0.03\text{mm}$ ; (V)脉冲能量  $100\mu\text{J}$ ,线宽  $0.04\text{mm}$ ; (VI)脉冲能量  $100\mu\text{J}$ ,扫描间距  $0.05\text{mm}$ 。

#### 2.4 微结构的形貌与超水性

图4是选定的6组工艺参量加工的微结构SEM图,图4a为I组工艺方案的微结构SEM照片,可看出微结构图案呈周期性凹坑阵列,凹坑中心是激光热效应最强的位置,围绕凹坑的中心,周围的热解碳材料会存在温度梯度,导致热解碳消融的不均匀,在凹坑周围产生了凹凸不平的结构,增加了表面的粗糙度。

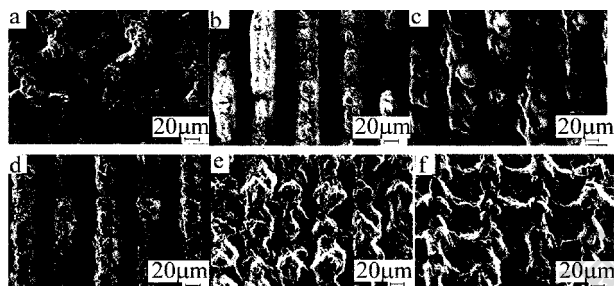


Fig. 4 SEM images of pyrolytic carbon surface micro-structure  
a—pit array b~d—parallel grating e~f—mastoid structure

图4b~图4d分别为II组、III组、IV组工艺方案的微结构SEM照片,可看出微结构图案均呈周期性平行光栅结构,由于存在温度梯度,形成了的平行光栅表面也是非光滑的,有更小的微凸凹结构增加了表面的粗糙度。图4e和图4f分别为V组、VI组工艺方案的微结构SEM照片,可看出微结构图案均呈均匀分布的乳突结构,单个乳突都是非光滑的,增加了表面的粗糙度。在室温下,采用接触角测量仪(OCA20)对硅烷化处理过的6种微结构表面进行接触角测量,接触角依次为  $153^\circ, 153^\circ, 161^\circ, 158^\circ, 152^\circ, 154^\circ$ 。根据热解碳产生超疏水的条件可知,表面固体部分与水的接触面积占总面积比例小于20%。根据图4可看出,6种微结构凸起部分占总面积比例大于20%,能产生超疏水是因为每种微结构表面是非光滑的,又分布着更小的结构,使实际的表面固体部分与水的接触面积占总面积比例小于20%,但从平面图上很难反映出来<sup>[10]</sup>。

### 3 结论

采用纳秒激光对人工心脏瓣膜材料热解碳的表

面进行了微加工,由实验结果可知,脉冲能量是影响热解碳消融的面积的主要因素,扫描次数和脉宽主要影响热解碳消熔量,扫描速率和扫描间距则主要影响热解碳消熔后的图案。根据热解碳的消熔规律构建了平行光栅、凹坑阵列、乳突阵列3种微结构模型,并依据经典超疏水 Cassie 理论,分析出热解碳表面发生超疏水的条件。同时,以表面接触角值为实验指标,采用正交实验法优化出了在中心波长为  $1064\text{nm}$ 、脉宽  $500\text{ns}$ 、脉冲频率  $1.0\text{kHz}$ 、激光光斑直径  $100\mu\text{m}$  时,最佳实验方案脉冲能量为  $80\mu\text{J}$ ,扫描间距为  $0.06\text{mm}$ ,扫描次数为 20 次,扫描速率为  $80\mu\text{m/s}$ ,并设计了6组实验参量,成功地在热解碳表面构建了具备超疏水性的凹坑阵列、平行光栅、乳突阵列微结构。

#### 参考文献

- [1] YACOB M H, TAKKENBERG J M. Will heart valve tissue engineering change the world[J]. *Nature Clinical Practice Cardiovascular Medicine*, 2005, 2(2): 60-61.
- [2] DOHMEN P M, COSTA F, LOPES S V. Results of decellularized porcine heart valve implanted into the juvenile sheep model[J]. *Heart Surgery Forum*, 2005, 8(2): E10-E104.
- [3] ALI N, KOUSAR Y, GRACIO J. Human microvascular endothelial cell seeding on Cr-DLC thin films for heart valve application[J]. *Thin Solid Films*, 2006, 515(1): 59-65.
- [4] LENG Y X, CHEN J Y, YANG P. The microstructure and mechanical properties of TiN and  $\text{TiO}_2/\text{TiN}$  duplex films synthesized by plasma immersion ion implantation and deposition on artificial heart valve[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2006, 201(3/4): 1012-1016.
- [5] HE Ch, LENG Y X, SUN H. Fabrication and properties of TiN/Ti multilayer deposited on the surface of titanium alloy artificial heart valve ring[J]. *Materials for Mechanical Engineering*, 2010, 34(7): 38-41 (in Chinese).
- [6] JOZWIK K, KARCZEWSKA A. The new generation Ti6Al4V artificial heart valve with nanocrystalline artificial heart valve with nanocrystalline diamond coating on the ring and with Derlin disc after long-term mechanical fatigue examination[J]. *Diamond & Related Materials*, 2007, 16(4/7): 1004-1009.
- [7] HUANG N, YANG P, LENG Y X. Hemocompatibility of titanium oxide films[J]. *Biomaterials*, 2003, 24(3): 2177-2187.
- [8] LI Y F, YU Zh J, YU Y F. Fabrication of super-hydrophobic surfaces on aluminum alloy[J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2008, 22(1): 6-10 (in Chinese).
- [9] YE X, ZHOU M, LI J. Microstructure of superhydrophobic surfaces from natural to artificial[J]. *Nanotechnology and Precision Engineering*, 2009, 7(5): 381-386 (in Chinese).
- [10] ZHOU Sh F, ZENG X Y. Microstructure characteristics of Fe-based WC composite coatings prepared by laser induction hybrid rapid cladding[J]. *Journal of Chinese Lasers*, 2010, 37(5): 1380-1385 (in Chinese).