

УДК 544.032

М.О. Васильєв<sup>1</sup>, В.С. Філатова<sup>1</sup>, Л.Ф. Яценко<sup>1</sup>, П.О. Гурін<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України

03680, Київ, бульв. Акад. Вернадського, 36

e-mail: iatsenko@imp.kiev.ua

<sup>2</sup> Київська медична академія післядипломної освіти ім. П.Л. Шупика

04112, Київ, вул. Дорогожицька, 9

## ЗМІНА МОРФОЛОГІЇ ТА ХІМІЧНОГО СКЛАДУ ПОВЕРХНІ СПЛАВУ VT-6 ПРИ ОПРОМІНЕННІ Nd:YAG ЛАЗЕРОМ У РІЗНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

У роботі досліджено вплив імпульсного лазерного опромінення (Nd:YAG) при різній густині енергії (48–160 Дж/см<sup>2</sup>) на повітрі та в інертному середовищі (Ar) на фізико-хімічний стан поверхні біосумісного титанового сплаву VT-6. Встановлено утворення різних видів поверхневих структур, зокрема, нерезонансно-періодичні структури, зони з комірчастою структурою та періодичний кільцевий рельєф залежно від режиму та середовища обробки. Хімічний склад поверхні сплаву VT-6 після лазерного впливу на повітрі показав підвищення вмісту кисню.

**Ключові слова:** лазерна обробка, морфологія поверхні, хімічний склад, поверхнево-періодичні структури.

### Вступ

Останніми роками широко застосовується лазерна обробка (ЛО) поверхні металевих матеріалів медичного призначення [1]. Аналіз робіт як вітчизняних, так і закордонних вчених [2–5] у даному напрямку свідчить про перспективність використання лазерного опромінення для модифікації поверхневих шарів матеріалів, зокрема титанових імплантатів.

Основними вимогами до імплантатів є надійність і тривалість роботи з достатнім запасом міцності і мінімальний вплив імплантата та продуктів його розпаду на навколишні тканини й організм у цілому.

Сплави ( $\alpha+\beta$ ) титану порівняно з іншими матеріалами, що використовуються для виготовлення медичних імплантатів, мають кращий комплекс фізико-хімічних і механічних властивостей, зокрема, значну механічну міцність, високу корозійну стійкість (завдяки утворенню пасивуючого оксидного шару), відносно малу питому вагу, низьку теплопровідність, високу біосумісність та біоінертність, практично відсутність ток-

сичності.

Поверхневі шари металевих сплавів при дії лазерного випромінювання піддаються різкому термічному циклу «нагрівання-охолодження» зі швидкостями  $10^5$ – $10^6$  °C/с і вище, що обумовлює протікання в них різних фізико-хімічних процесів, пов'язаних зі зміною морфології поверхні, перекристалізацією, структурно-фазовими перетвореннями, змінами пружно-деформованого стану, перерозподілом легуючих елементів.

Мета даної роботи – дослідити зміну морфології та хімічного складу поверхні сплаву VT-6 після лазерного опромінення з різною густиною енергії в інертному середовищі та на повітрі.

### Методика експерименту

Лазерна обробка проводилася на промисловій установці «Квант-12» з імпульсним твердотільним лазером Nd:YAG при наступних параметрах: довжина хвилі випромінювання  $\lambda = 1,06$  мкм, енергія в імпульсі  $E = 0,4233$  Дж, тривалість імпульсу  $\tau_i = 4,2$  мс та гаусівський розподіл

інтенсивності у сфокусованому пучку  $r_f$  змінювався від 0,029 до 0,053 см. Обробку як на повітрі, так і в інертному середовищі виконували в режимі поодиноких імпульсів при кімнатній температурі та атмосферному тиску.

Для лазерного опромінення використовувалися зразки титанового сплаву ВТ-6, які виготовлялися з прутків діаметром 8 мм та піддавалися нормалізуючому відпалу при  $T=700^\circ\text{C}$  протягом 2 годин, механічному шліфуванню та поліруванню. Зразки опромінювалися при густинях енергії  $q_e=48\text{--}160$  Дж/см<sup>2</sup>. Дані режими обробки забезпечували лазерний відпал та лазерне оплавлення поверхні, не перевищуючи температур випаровування.

Морфологія поверхні зразків до та після лазерної обробки досліджувалась із застосуванням металографічного аналізу та растрового електронного мікроскопа (JEM 2000QXII, фірма Jeol, Японія) з енергодисперсійним аналізатором для хімічного

аналізу. В режимі зйомки поверхні для вивчення топографії прискорююча напруга становила 200 кеВ, струм електронного пучка  $1\cdot 10^{-10}$  А, діаметр електронного пучка 0,03 мкм. Збільшення при цьому складало 100–50000 крат. Хімічний аналіз визначених ділянок проводився при прискорюючій напрузі 20 кеВ.

### Морфологія поверхні сплаву ВТ-6 після ЛО на повітрі

При лазерному опроміненні сплаву ВТ-6 на повітрі при густині енергії випромінювання 80–160 Дж/см<sup>2</sup> на поверхні «ванни» плавлення формується кратер, широка середня та вузька крайова зони (рис. 1, б). Після лазерного відпалу ( $q_e=48\text{--}62$  Дж/см<sup>2</sup>), на відміну від оплавлення, відсутній кратер, у центрі виявлено структуру середньої зони, тоді як крайова зона стає значно більшою (рис. 1, а).

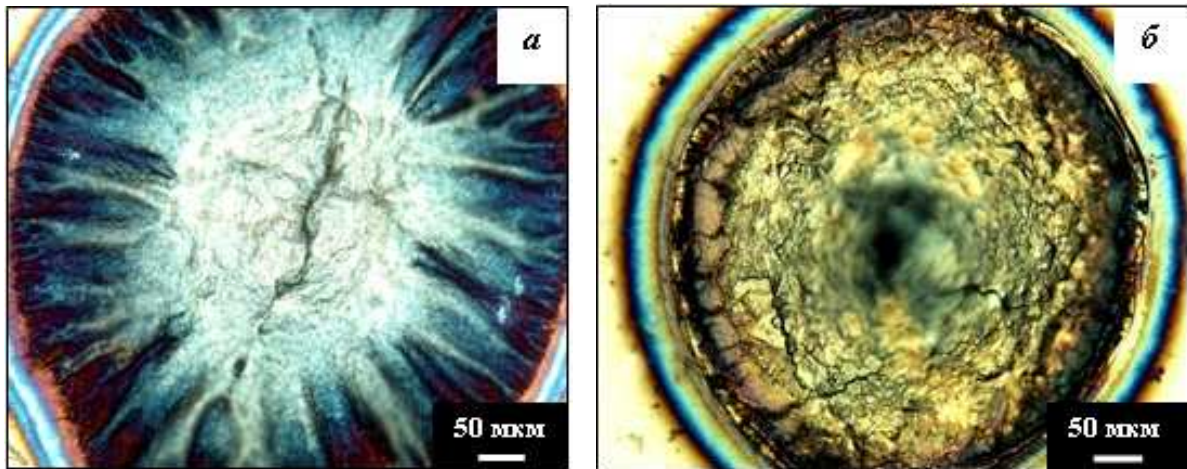


Рис. 1. Морфологія поверхні титанового сплаву ВТ-6 після лазерного впливу на повітрі при густині енергії: а) 48 Дж/см<sup>2</sup>; б) 160 Дж/см<sup>2</sup>.

Виявлено, що при лазерному впливі на повітрі поверхня сплаву ВТ-6 набуває забарвлення, інтенсивність і колір якого залежить від режиму обробки. Опромінена поверхня при  $q_e=48\text{--}62$  Дж/см<sup>2</sup> набуває синього кольору та з підвищенням густини енергії до 160 Дж/см<sup>2</sup> переходить у жовтий колір. Забарвлення поверхні не залежить від кута падіння випромінювання і, відповідно, не пов'язане з інтерференцією, а визначається спектром поглинання світла [6].

Встановлено, що діаметр «ванни» оплавлення залежить від режиму та середовища імпульсної лазерної обробки. На повітрі при густині енергії 160 Дж/см<sup>2</sup> він становить 460 мкм, а при зменшенні  $q_e$  до 48 Дж/см<sup>2</sup> – 600 мкм.

Характерними особливостями морфології поверхні після ЛО при оплавленні є утворення поверхнево-періодичних структур (ППС), як результат самоорганізації. Важливу роль у процесах такої самоорганізації відіграють термохімічні

явища, основою яких є окислювально-відновні реакції [7]. Видно, що один з видів таких структур – нанорозмірні нерезонансно-періодичні структури спостерігається навколо кратера «ванни» при густині енергії 114–160 Дж/см<sup>2</sup> (рис. 2, а, б). Період виявлених структур становить приблизно 400–500 нм, а товщина поперечних елементів – близько 50 нм. У роботах [7–9] появу ППС пов'язують з явищем інтерференції між падаючим і розсіяним променями на поверхневих неоднорідностях або зі збудженими поверхневими хвилями. Період поверхнево-періодичних структурних елементів повинен бути рівний довжині хвилі

лазерного випромінювання і визначається за формулою [7]

$$\Lambda = \frac{\lambda}{(1 \pm \sin \theta)}, \quad (1)$$

де  $\lambda$  – довжина хвилі лазерного випромінювання,  $\theta$  – кут падіння лазерного променя на поверхню.

Проте, в деяких випадках можливе формування ППС з періодом, відмінним від  $\lambda$ . Поверхневими неоднорідностями можуть виступати виявлені мікротріщини, які виникли в результаті дії швидкого нагрівання та швидкої кристалізації ( $10^4$ – $10^6$  °C/c).

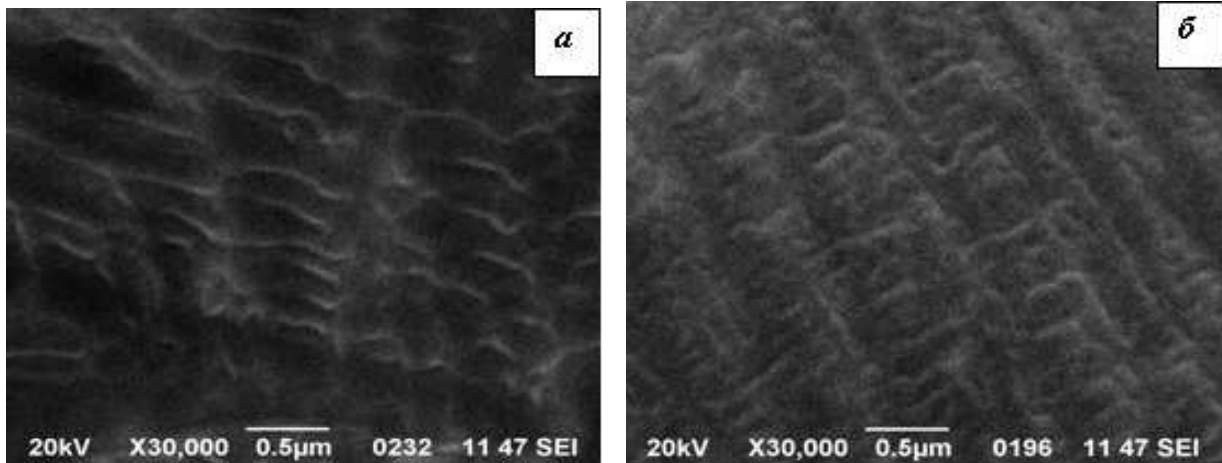


Рис. 2. Нанорозмірні нерезонансно-періодичні структури при густині енергії ( $q_e$ ): а) 114 Дж/см<sup>2</sup>; б) 160 Дж/см<sup>2</sup>.

Морфологія середньої зони «ванни» характеризується ділянкою деревоподібних дендритів, які переходять у комірчасту структуру в вигляді комірок Бенара. Слід зазначити, що такі структури спостерігаються для режимів лазерного оплавлення (рис. 3) і лазерного відпалу (рис. 4).

Ширина зони з комірчастою структурою змінюється від 7 до 20 мкм при зменшенні густини енергії випромінювання. Середній розмір комірок при  $q_e=80$ – $160$  Дж/см<sup>2</sup> становить 660–780 нм, а товщина стінок комірок – 140–180 нм. Проте, при лазерному відпалі з  $q_e=48$ – $62$  Дж/см<sup>2</sup> утворені комірчасті

структури відрізняються розмірами, характером розташування на поверхні «ванни» та впорядкованістю, яка виражена чіткіше, на відміну від режимів при оплавленні. Середній розмір комірок становить 450–515 нм, а товщина стінок при цьому – 50–65 нм (рис. 4).

Формування комірчастої структури в бінарних сплавах відбувається за рахунок дифузійного розподілу компонентів сплаву на границі розплав-кристал [10] або на основі концентраційно-капілярної та термокапілярної конвекції, що пов'язана з градієнтом температури і концентрації по нормалі від фронту кристалізації в розплав [8].

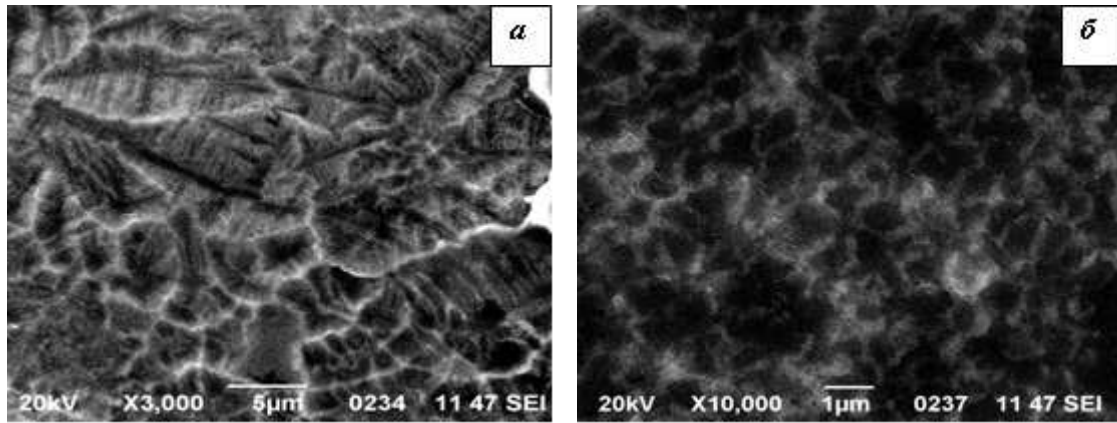


Рис. 3. Деревоподібні дендрити (а) та комірчаста структура (б) при  $q_e$  114 Дж/см<sup>2</sup>.

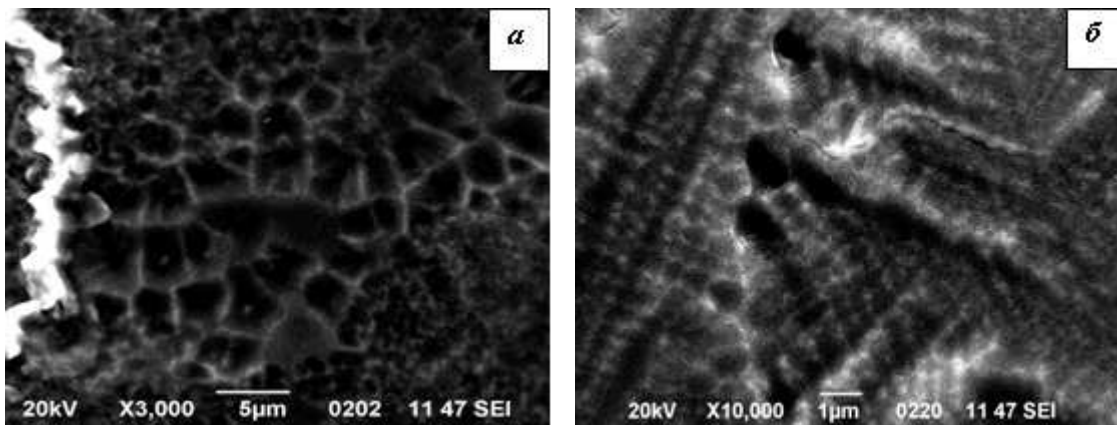


Рис. 4. Комірчасті структури Бенара при густині енергії ( $q_e$ ): а) 48 Дж/см<sup>2</sup>; б) 62 Дж/см<sup>2</sup>.

Аналіз крайової зони «ванни» показав, що при всіх режимах лазерної обробки ( $q_e=48-160$  Дж/см<sup>2</sup>) спостерігається утворення щільних стовпчастих дендритів, орієнтованих радіально (рис. 5). Ці дендрити складаються зі смуг завширшки 3–5 мкм та застиглих крапель металу з середнім розміром 180–350 нм.

Зона стовпчастого дендритного рельєфу при відпалі має більшу протяжність (70–100 мкм), порівняно з крайовою зоною дендритів (20–30 мкм), що утворилася при оплавленні (рис. 5, а, б). Зона дендритів формується за рахунок направленої відводу тепла.

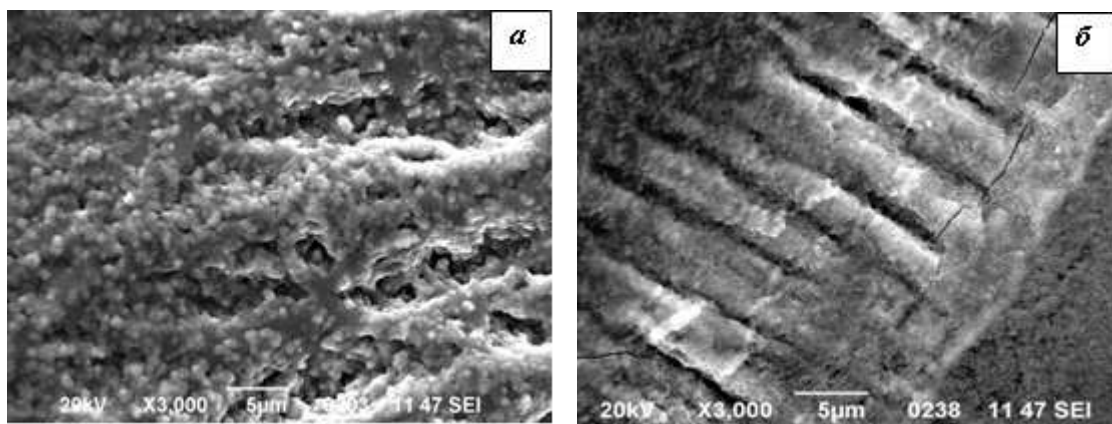


Рис. 5. Стовпчасті дендрити при густині енергії ( $q_e$ ): а) 48 Дж/см<sup>2</sup>; б) 114 Дж/см<sup>2</sup>.

### Морфологія поверхні сплаву ВТ-6 після ЛО в інертному середовищі (Ar)

Після лазерного опромінення в інертному середовищі було виявлено періодичний кільцевий рельєф та кратер у центрі «ванни» при густині енергії випромінювання 80–160 Дж/см<sup>2</sup>, при зменшенні  $q_e$  до 48–62 Дж/см<sup>2</sup> кільцевий рельєф та кратер не спостерігаються (рис. 6, а, б).

Діаметр «ванни» розплаву змінюється від 460 мкм до 620 мкм при зменшенні густини енергії випромінювання.

Аналіз періодичного кільцевого рельєфу показав, що утворені структури поширюються практично на всій площі «ванни» оплавлення, окрім центру, і чіткіші кільця виявлено на периферії «ванни». При цьому період кільцевої структури не є сталою величиною і змінюється від центру ванни (8–9 мкм) до крайової зони (4–5 мкм). Зі збільшенням густини енергії більш виразніше спостерігаються кільцеві структури.

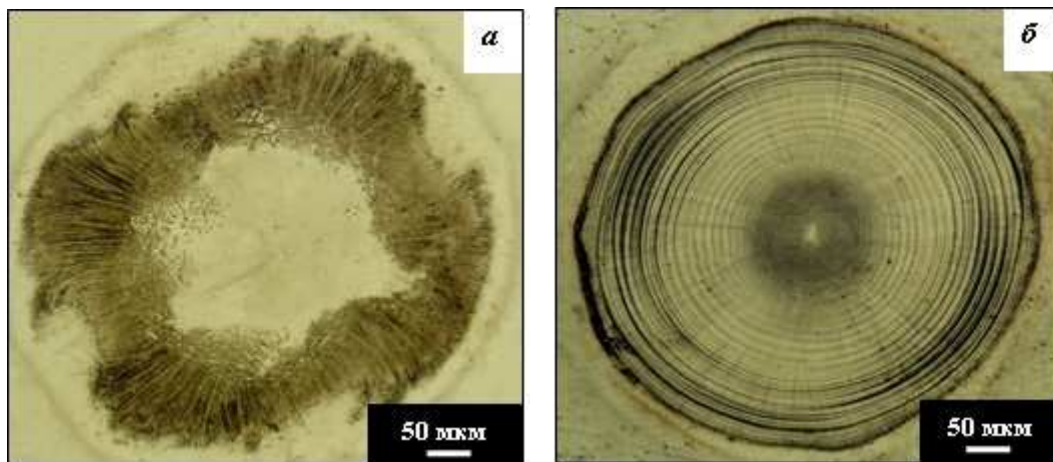


Рис. 6. Морфологія поверхні титанового сплаву ВТ-6 після лазерного впливу в інертному середовищі при густині енергії ( $q_e$ ): а) 48 Дж/см<sup>2</sup>; б) 160 Дж/см<sup>2</sup>.

Періодичний кільцевий рельєф є одним з видів ППС. Механізм формування такого типу структур однозначно ще не визначений, однак пов'язаний з тим, що при лазерному нагріванні на поверхні «ванни» розплаву можливе поширення капілярних хвиль, обумовлених дією сил віддачі при поверхневому випаровуванні. Швидка кристалізація такої ванни здатна призводити до фіксації концентричної системи кілець [11]. Також динамічні ефекти викликають появу на поверхні «ванни» системи кілець з поверхневим профілем, що формується при швидкому затвердінні розплаву. Профіль є симетричним відносно центра зони нагрівання. Ще одна точка зору щодо утворення виявленого кільцевого рельєфу ґрунтується на теорії вакансійно-деформаційної нестійкості, згідно до якої на

поверхні сплаву утворюються періодичні поля деформації і концентрації вакансій [12].

Важливу роль у процесах формування структури відіграє швидкість і напрямок затвердіння оплавленого шару. З деяким наближенням процес затвердіння можна вважати одновимірним, оскільки глибина проплавлення значно менша від діаметра оплавленої зони.

Особливістю морфології поверхні «ванни» при лазерному оплавленні і лазерному відпалі сплаву ВТ-6 є утворення тонкопластинчастої структури мартенситу. Товщина пластинок  $\alpha$ -мартенситу складає 50–120 нм (рис. 7, а, б). Тобто процес структуроутворення при ЛО відбувся за рахунок поліморфного  $\alpha+\beta_0 \rightarrow \beta$  перетворення при високих швидкостях нагрівання за бездифузійним механізмом.



Детальний аналіз опроміненої поверхні сплаву ВТ-6 показав, що при густині енергії  $q_e$  від 48 до 80 Дж/см<sup>2</sup> відбувається формування комірчастої структури в середній зоні та стовпчастих дендритів на краю «ванни». На рис. 8 наведено зображення комірчастої струк-

тури (а, в, з) та стовпчастих дендритів (б) при лазерному відпалі сплаву ВТ-6. Середній розмір комірок складає 500–700 нм, товщина стінок комірок – 60–75 нм. Розмір застиглих крапель металу в стовпчастих дендритах (рис. 8, б) становить 70–180 нм.

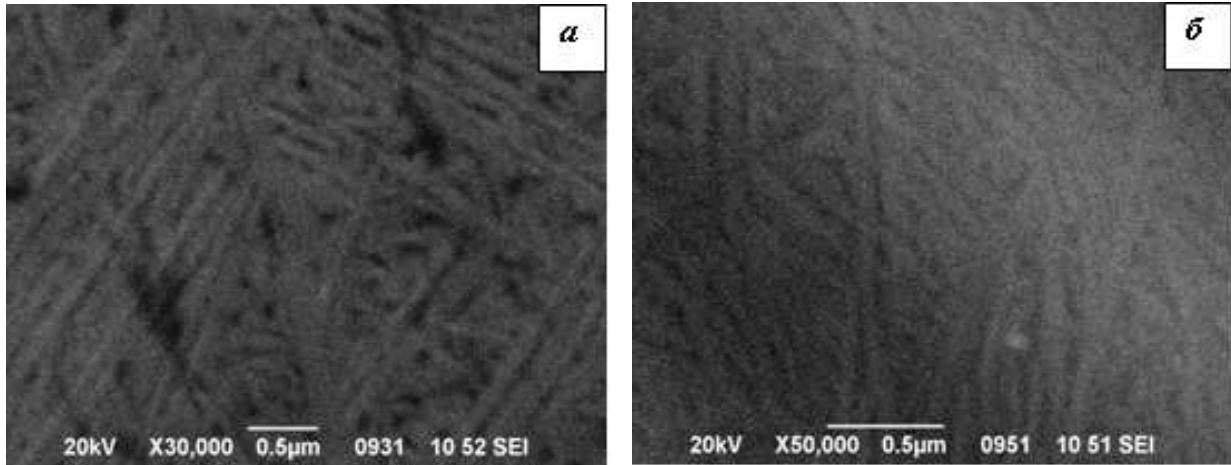


Рис. 7. Мікроструктура тонкопластинчастого мартенситу при густині енергії ( $q_e$ ): а) 48 Дж/см<sup>2</sup>; б) 160 Дж/см<sup>2</sup>.

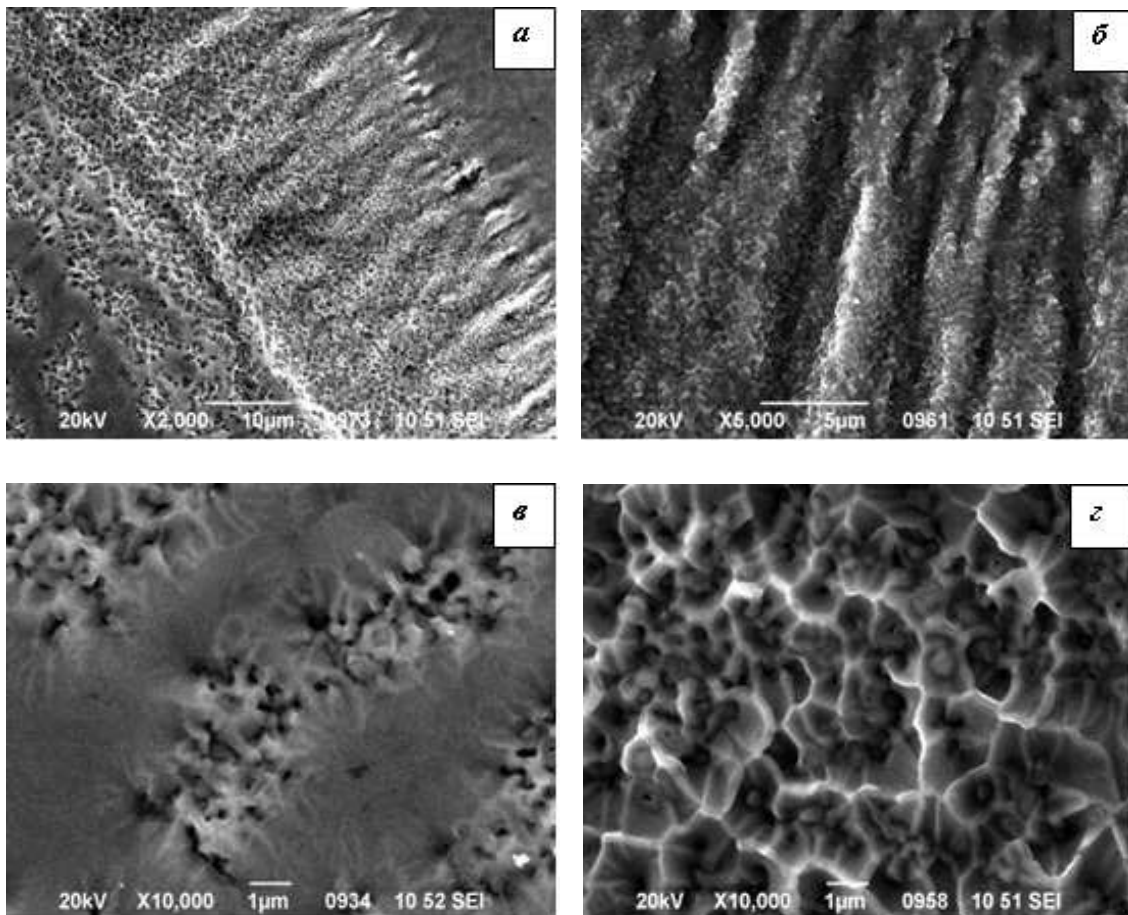


Рис. 8. Еволюція структур середньої та крайової зони «ванни» при густині енергії 48–80 Дж/см<sup>2</sup>.

### Хімічний склад поверхні титанового сплаву ВТ-6 після ЛО

При лазерному опроміненні титанового сплаву ВТ-6 при густинах енергії 48–160 Дж/см<sup>2</sup> було проведено детальний хімічний аналіз поверхні «ванни» за допомогою растрового електронного мікроскопа JEM 2000QXII з енергодисперсійним аналізатором.

Таким чином, порівняно з вихідним станом поверхні титанового сплаву ВТ-6 (Al 6,18 мас.%, V 4,76 мас.%, Ti 89,05 мас.%) при обробці на повітрі спостерігається зниження вмісту основних елементів (Al, V та Ti) сплаву. Водночас виявлено підвищення вмісту кисню (до 53 ат.%) від центру до крайової зони «ванни» при збільшенні густини енергії випромінювання, що свідчить про утворення окисного шару титану на поверхні. Така неоднорідність хімічного складу по площі «ванни» розплаву зумовлена також, ймовірно, різними швидкостями перекристалізації та поверхневою сегрегацією елементів сплаву під дією лазерного опромінювання.

Однак, при режимах обробки в інертному середовищі хімічний склад поверхні сплаву якісно не змінюється,

зафіксовано лише незначне збільшення (до 9–10 ат.%) вмісту Al.

### Висновки

1. Встановлено, що після лазерного (Nd:YAG) опромінення поверхні титанового сплаву ВТ-6 на повітрі відбувається формування поверхнево-періодичних структур: нерезонансно-періодичні структури, комірочки Бенара та дендритний рельєф.
2. Лазерне опромінення в інертному середовищі (Ar) характеризується іншим типом рельєфу – періодичні кільцеві структури при густинах енергії 80–160 Дж/см<sup>2</sup>; також виявлено комірчасті структури та стовпчастий дендритний рельєф при зменшенні густини енергії до 48 Дж/см<sup>2</sup>.
3. В результаті лазерного опромінення на повітрі відбувається сегрегація основних елементів сплаву та окислення поверхні, на відміну від обробки в інертному середовищі, де зміни хімічного складу не виявлено.
4. Характерною особливістю утворених структур такого типу є формування оптимального поверхневого рельєфу для ортопедичних та стоматологічних титанових імплантатів, що має наукову і практичну цінність.

### СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Васильев М.А., Беда В.И., Гурин П.А. Физиологический отклик на состояние поверхности металлических дентальных имплантатов. – Львов: ГалДент, 2010. – 118 с.
2. Васильев М.А., Нищенко М.М., Гурин П.А. Лазерная модификация поверхности титановых имплантатов // Успехи физики металлов. – 2010. – Т.11. – №2. – С. 209 – 247.
3. Trtica M., Gakovic B., Batani D. Surface modification of a titanium implant by a picosecond Nd: YAG laser operating at 1064 and 532 nm // Applied Surface Science. – 2006. – № 253. – P. 2551–2556.
4. Tavakoli J. Characterization of Nd:YAG laser radiation effects on Ti6Al4V physic-chemical properties: an in vivo study // Applied Surface Science. – 2007. – Vol. 20. – № 1. – P. 101–111.
5. Milovanovic Dubravka S., Bojan B. Radar et al. Surface morphology modification of titanium based implant induced by 40 picosecond laser pulses at 266 nm // Journal of Alloy and Compounds. – 2010. – № 501. – P. 89–92.

6. Бармина Е.В., Стратакис Э., Шафаев Г.А. Генерация наноструктур при лазерной абляции металлов в жидкостях: новые результаты // Квантовая электроника. – 2010. – №11. – С. 1012–1018.
7. Либенсон М.Н. Поверхностные электромагнитные волны в оптике // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – № 11. – С. 103-110.
8. Астапчик С.А., Береза Н.А. Формирование периодических структур при направленной кристаллизации, лазерной обработке и осаждении. – Минск: Белорусская наука, 2009. – 240 с.
9. Weck A., Crawford T.H.R., Wilkinson D.S. Ripple formation during deep hole drilling in copper with ultrashort laser pulses // Applied Physics A. – 2008. – №89. – P.1001 – 1006.
10. Галенко П.К., Харанжевский Е.В., Данилов Д.А. Структура и механические свойства конструкционной стали при лазерной высокоскоростной перекристаллизации // ФММ. – 2002. – Т. 94. – № 2. – С. 100–110.
11. Улов А.А., Самуров И.Ю., Лашин А.М., Гуськов А.Г. Моделирование теплофизических процессов импульсного лазерного воздействия на металлы. М.: Наука, 1991. – 240 с.
12. Емельянов В.И., Макин В.С., Уварова И.Ф. Образование упорядоченных вакансионно-деформационных структур на поверхности металла при лазерном облучении // Физика и химия обработки материалов. – 1990. – № 2. – С. 12-19.

Стаття надійшла до редакції 28.05.2011

М.А. Vasylyev<sup>1</sup>, V.S. Filatova<sup>1</sup>, L.F. Iatsenko<sup>1</sup>, P.A. Gurin<sup>2</sup>

<sup>1</sup> G.V. Kurdyumov Institute of Metal Physics, Ukr. Nat. Acad. Sci.

Vernadsky Str., 36, Kyiv, 03142

e-mail: iatsenko@imp.kiev.ua

<sup>2</sup> P.L. Shupik Kyiv Medical Academy of Postgraduate Education

Dorogzhitska Str., 9, Kyiv, 04112

## CHANGE OF MORPHOLOGY AND CHEMICAL COMPOSITION OF THE SURFACE OF Ti-AL-V ALLOYS UNDER IRRADIATION BY Nd:YAG LASER IN DIFFERENT ENVIRONMENT

Influence of pulse laser irradiation (Nd:YAG) at different energy density (48-160 J/cm<sup>2</sup>) in air and in inert atmosphere (Ar) on physical and chemical state of the biocompatible Ti-Al-V titanium alloy surface is studied. Formation of different types of surface structures in particular, non-resonance periodic structure, areas of cell structure and periodic annular relief is revealed depending on the treatment condition and environment. The chemical composition of the surface Ti-Al-V alloy after laser irradiation in air showed increased content of oxygen.

**Key words:** laser processing, surface morphology, chemical composition, surface-periodic structure.



М.О. Васильев<sup>1</sup>, В.С. Филатова<sup>1</sup>, Л.Ф. Яценко<sup>1</sup>, П.А. Гурин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины

03680, Киев, бул. Акад. Вернадского, 36

<sup>2</sup>Киевская медицинская академия последипломного образования им. П.Л. Шупика

04112, Киев, ул. Дорогожицкая, 9

## ИЗМЕНЕНИЕ МОРФОЛОГИИ И ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВА VT-6 ПРИ ОБЛУЧЕНИИ Nd:YAG ЛАЗЕРА В РАЗНЫХ СРЕДАХ

В работе исследовано влияние импульсного лазерного облучения (Nd: YAG) при разной плотности энергии ( $48-160 \text{ Дж/см}^2$ ) на воздухе и в инертной среде (Ar) на физико-химическое состояние поверхности биосовместимого титанового сплава VT-6. Установлено образование различных видов поверхностных структур, в частности, нерезонансные периодические структуры, зоны с ячеистой структурой и периодический кольцевой рельеф в зависимости от режима и среды обработки. Химический состав поверхности сплава VT-6 после лазерного воздействия на воздухе показал повышение содержания кислорода.

**Ключевые слова:** лазерная обработка, морфология поверхности, химический состав, поверхностно-периодические структуры.