

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОВЕРХНОСТИ И ПЛЁНКИ

PACS numbers: 61.80.Ba, 68.37.Hk, 68.47.Gh, 68.55.Nq, 81.65.Mq, 81.65.Rv, 82.80.Pv

Влияние импульсного лазерного излучения на состав поверхностных слоёв титанового сплава ВТ6

М. А. Васильев, С. П. Ченакин, М. М. Нищенко, Л. Ф. Яценко

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 36,
03680, ГСП, Киев, Украина*

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследован состав приповерхностного слоя титанового сплава ВТ6 после импульсной лазерной (Nd:YAG) обработки на воздухе. Полученные данные свидетельствуют об интенсивном окислении поверхности с образованием слоя, содержащего смесь оксидов TiO_2 , Ti_2O_3 , Al_2O_3 , VO_{1+x} и поверхностные карбиды Ti–C, Al–C, V–C. Установлено, что лазерное облучение сплава ВТ6 на воздухе приводит к существенному изменению поверхностного электрохимического потенциала сплава в растворе искусственной слюны, обусловленному повышением коррозионной стойкости модифицированной поверхности.

Методом Рентгенової фотоелектронної спектроскопії досліджено склад приповерхневого шару титанового сплаву ВТ6 після імпульсного лазерного (Nd:YAG) оброблення на повітрі. Одержані дані свідчать про інтенсивне окиснення поверхні з утворенням шару, що містить суміш оксидів TiO_2 , Ti_2O_3 , Al_2O_3 , VO_{1+x} і поверхневі карбідів Ti–C, Al–C, V–C. Встановлено, що лазерне опромінення сплаву ВТ6 на повітрі спричиняє істотну зміну поверхневого електрохімічного потенціалу в розчині штучної слюни, що зумовлено підвищенням корозійної стійкості модифікованої поверхні.

X-ray photoelectron spectroscopy is applied to study the composition of the surface layer of a titanium Ti–6Al–4V alloy after pulsed (Nd:YAG) laser treatment in air. The obtained data provide evidence of intensive oxidation of the surface with formation of a layer containing a mixture of TiO_2 , Ti_2O_3 , Al_2O_3 oxides and surface Ti–C, Al–C, V–C carbides. The laser irradiation of the Ti–6Al–4V alloy in air is revealed to give rise to a significant change of the electrochemical surface potential in a solution of artificial saliva caused by improvement of corrosion resistance of the modified surface.

Ключевые слова: морфология, элементный и фазовый состав, электрохимический поверхностный потенциал, лазерное облучение, титановый

сплав ВТ6.

(Получено 3 декабря 2014 г.; окончат. вариант — 20 мая 2015 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время все больше внимания уделяется процессам обработки материалов высококонцентрированными потоками энергии, в частности, лазерным излучением с различными длинами волн, длительностью импульса и плотностями мощности излучения. С помощью такого воздействия можно целенаправленно изменять поверхностные характеристики твёрдых тел, такие как состав, структуру, микротвёрдость, износостойкость, коррозионную стойкость и другие. В последние годы лазерные технологии эффективно применяются для модификации поверхности и улучшения биосовместимых, механических, трибологических и коррозионных свойств металлических дентальных и ортопедических имплантатов, в частности титановых (сплавы ВТ1-0, ВТ6 и др.) [1–4]. Состояние поверхности металлических имплантатов играет решающую роль в адгезии клеток и их размножении. Установлено, что качественные и количественные показатели остеоинтеграции напрямую зависят от рельефа поверхности имплантата, её химического и фазового состава [5]. Экспериментальные исследования показывают, что наличие наноструктурированной поверхности биоматериала способствует образованию металлооксидных слоёв на поверхности имплантата и обеспечивает высокую степень приживления костных клеток [6, 7]. Благодаря высокой способности титана к пассивированию, представляется возможным, применяя разные способы поверхностной обработки, создавать оксидные покрытия, улучшающие свойства биосовместимости.

В связи с большой научной и практической важностью создания биоактивной поверхности титановых имплантатов целью настоящей работы было исследование влияния импульсной лазерной обработки на воздухе на морфологию, химический и фазовый состав поверхности титанового сплава ВТ6.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Облучение поверхности образца титанового сплава ВТ6 (система Ti–6Al–4V) осуществлялось на промышленной лазерной установке «Квант-12» с импульсным твердотельным лазером Nd:YAG ($\lambda = 1,06$ мкм, $\tau \cong 4$ мс). Лазерная обработка (ЛО) выполнялась на воздухе с энергией в импульсе $E = 0,42$ Дж и плотностью энергии излучения $q = 48$ Дж/см². Поверхность образца обрабатывали одиноч-

ТАБЛИЦА. Химический состав исследованного образца сплава ВТ6.

Сплав	Химический состав, % масс.							
	Ti	Al	V	Fe	C	O	H	N
ВТ6	89,1	6,2	4,3	0,12	0,08	0,15	0,014	0,04

ными импульсами со степенью перекрытия лазерных пятен $\cong 50\%$. Исходный химический состав образца титанового сплава ВТ6 приведён в таблице.

Морфологию поверхности сплава изучали на сканирующем электронном микроскопе JSM-6490 LV (JEOL). Шероховатость поверхности определяли с помощью оптического профилометра Bruker Contour GT-K Series.

Для коррозионных испытаний использовали раствор искусственной слюны ($\text{pH} = 7,4$) с составом: H_2O (1 л), KCl (0,038 г), CaCl_2 (0,0194 г), NaHCO_3 (0,021 г), Na_2HPO_4 (0,1 г). Измерение электрохимических поверхностных потенциалов образцов, помещённых в раствор искусственной слюны, выполняли в специальной двух-электродной ячейке, включающей рабочий электрод (образец после ЛО) и электрод сравнения (стандартный хлорсеребряный электрод), по отношению к которому измерялся потенциал.

Состав поверхности сплава исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре JSPM-4610 (JEOL) с использованием немонахроматического $\text{MgK}\alpha$ -излучения ($h\nu = 1253,6$ эВ). Спектрометр калибровался по линии $\text{Au } 4f_{7/2}$ с энергией связи $E_b = 84,0$ эВ. Давление остаточных газов в аналитической камере составляло 10^{-7} Па. Толщина анализируемого слоя $\cong 5$ нм. После вычитания фона типа Ширли спектры остовных уровней разлагали на компоненты путём аппроксимации спектральной кривой смешанными линиями Гаусса–Лоренца методом наименьших квадратов, используя программное обеспечение CasaXPS. По результатам деконволюции спектров определяли энергию связи E_b (точность определения $\cong 0,1$ эВ) и полную ширину на половине максимума («полуширину») пиков. Для количественной оценки состава поверхности образца использовали площади под пиками и стандартные коэффициенты чувствительности.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Морфология поверхности титанового сплава ВТ6 после лазерного облучения на воздухе представлена на рис. 1. Как видно из рисунка, в зоне лазерного воздействия формируется ячеистая структура и столбчатые дендриты, ориентированные радиально на периферии лазерного пятна. Следует отметить, что в области перекрытия зон

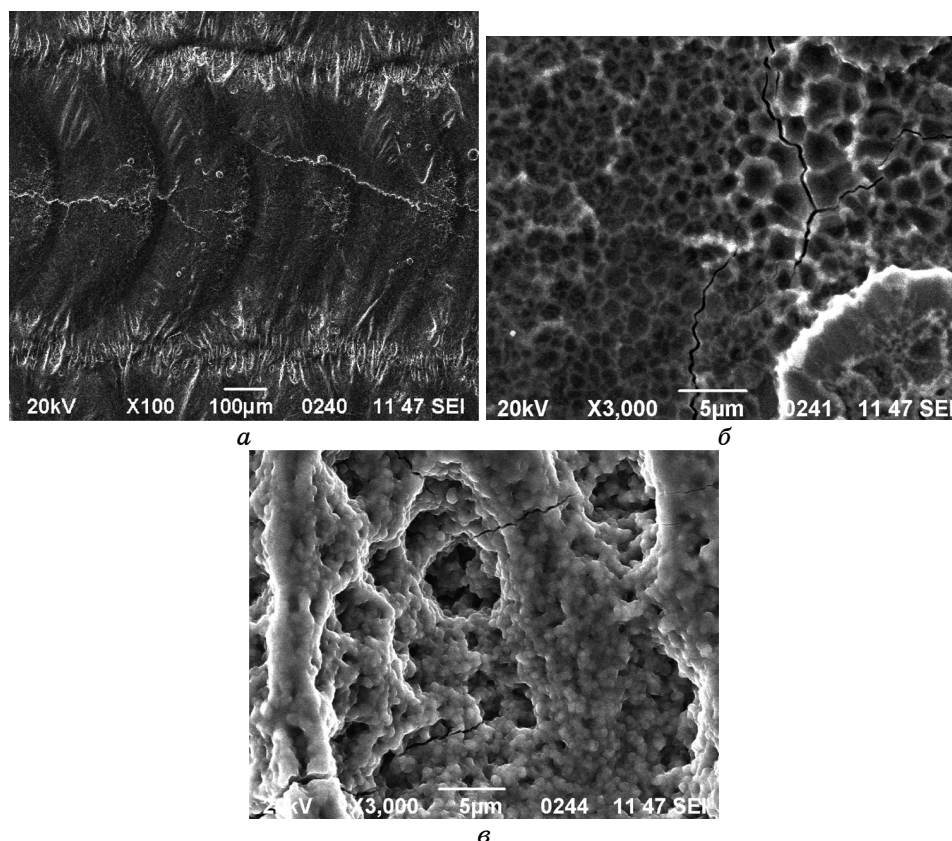


Рис. 1. Морфология поверхности сплава ВТ6 после лазерного облучения на воздухе, $q = 48$ Дж/см²: лазерная дорожка (а), ячеистая структура (б), столбчатые дендриты и застывшие капли металла (в).

лазерного облучения поверхность имела разное окрашивание, что свидетельствует об образовании различных оксидных фаз титана.

Шероховатость поверхности (R_a) образца сплава после лазерного воздействия на воздухе увеличилась с 0,32 до 1 мкм.

Исследование коррозионной стойкости сплава ВТ6 в растворе искусственной слюны показало, что после его лазерной обработки на воздухе имеет место существенное уменьшение по модулю отрицательного значения электрохимического потенциала поверхности (до -41,6 мВ) по сравнению с потенциалом исходного полированного образца (-320 мВ). Отметим, что заметное уменьшение по модулю отрицательного значения электрохимического потенциала (до -50—-75 мВ) наблюдалось и после лазерного облучения сплава на воздухе с большими плотностями энергии излучения (62–300 Дж/см²). Это свидетельствует о формировании нового структурно-

го, фазового и химического состояния поверхности, которое обеспечивает благоприятное коррозионное поведение материала в течение длительного времени (эффект пассивации) [8].

Для получения всесторонней информации об изменениях химического состояния поверхности сплава после лазерного воздействия выполнено сравнительное исследование образцов методом РФЭС. На рисунке 2 представлены РФЭС-спектры основных уровней основных компонентов $Ti2p$ (а), $Al2s$ (б), $V2p_{3/2}$ (в), а также примесей $O1s$ (г) и $C1s$ (д) для сплава ВТ6 в исходном состоянии (1) и после ЛО на воздухе (2). Сравнение спектров показывает, что лазерное облуче-

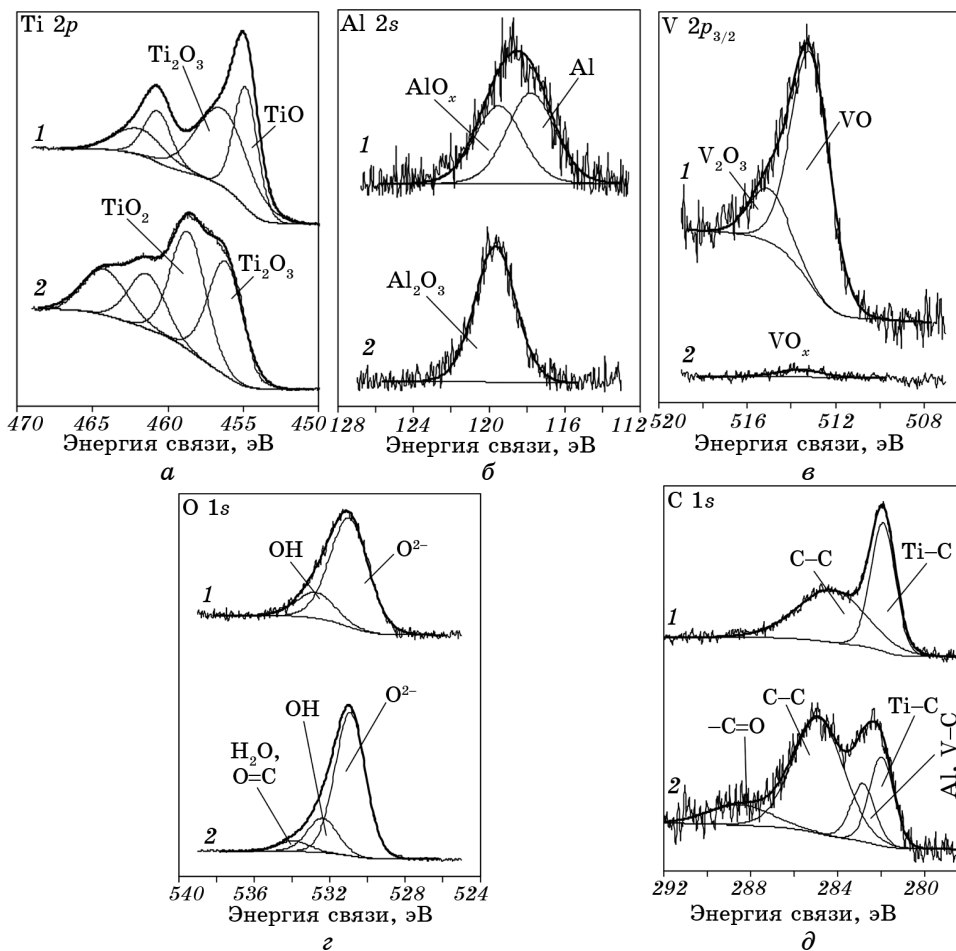


Рис. 2. РФЭС-спектры основных уровней основных компонентов $Ti2p$ (а), $Al2s$ (б), $V2p_{3/2}$ (в) и примесей $O1s$ (г), $C1s$ (д) для образцов титанового сплава ВТ6 в исходном состоянии (1) и после лазерной обработки на воздухе, $q = 48 \text{ Дж/см}^2$ (2).

ние сплава ВТ6 на воздухе приводит к существенным изменениям химического состава и состояния поверхности.

Для идентификации химического состояния поверхности образцов РФЭ-спектры были разложены на компоненты. Спектры титана исходного образца сплава содержали две компоненты (два дублета $Ti2p_{3/2}-Ti2p_{1/2}$) (рис. 2, а). Их энергии связи $E_b(Ti2p_{3/2}) = 454,9$ эВ и $E_b(Ti2p_{1/2}) = 456,4$ эВ свидетельствуют о наличии в поверхностном слое ионов Ti^{2+} и Ti^{3+} , соответственно, то есть поверхность образца покрыта смесью оксидов $TiO + Ti_2O_3$. Значительная ширина компоненты Ti^{3+} по сравнению с Ti^{2+} указывает на некоторый вклад и более высоких состояний окисления (ионов Ti^{4+} или TiO_2).

После лазерного облучения на воздухе форма спектра $Ti2p$ существенно изменяется. Теперь две узких компоненты с энергиями связи фотоэлектронов $Ti2p_{3/2}$ 456,2 и 458,6 эВ свидетельствуют о наличии смеси стехиометрических оксидов Ti_2O_3 и TiO_2 в соотношении 49,5%/50,5%, указывая, таким образом, на активное окисление поверхности. Оценки показывают, что средняя степень окисления Ti на поверхности сплава после ЛО на воздухе увеличивается с +2,56 до +3,51.

Спектры $Al2s$, полученные для исходного образца (рис. 2, б), отличались значительной шириной и имели «плечо» в области 117 эВ, что указывало на наличие, по крайней мере, двух химических состояний алюминия. Анализ энергий связи компонентов, полученных при разложении спектров, показывает, что Al на поверхности сплава присутствует в элементарном металлическом состоянии ($E_b = 117,5-117,8$ эВ) и в виде тонкой плёнки субстехиометрического оксида AlO_x , или островков Al_2O_3 ($E_b = 119,2-119,5$ эВ), в соотношении 53,8%/46,2%. После ЛО на воздухе наблюдается узкий (полуширина 2,5 эВ) и монокомпонентный спектр $Al2s$ с $E_b = 119,7$ эВ (рис. 2, б), что указывает на исчезновение металлического Al и образование на поверхности обработанного сплава слоя сплошного оксида $\alpha-Al_2O_3$ [9].

Анализ асимметричных спектров $V2p_{3/2}$ (рис. 2, в) показывает, что поверхность исходного образца покрыта смесью оксидов ванадия VO (компонент V^{2+} с $E_b = 513,2$ эВ) и V_2O_3 (компонент V^{3+} с $E_b = 515,1$ эВ) в соотношении 81,3%/18,7%. На поверхности сплава, обработанного лазером на воздухе, ванадия практически нет. Его следы соответствуют состоянию $V^{2+\delta}$ ($E_b = 513,6$ эВ).

Доминирующая компонента ($\cong 81,5\%$) в спектре $O1s$ (рис. 2, г) исходного образца с полушириной $\cong 2,5$ эВ и $E_b = 530,9$ эВ соответствует ионам O^{2-} в смешанном оксиде $Ti_xO_y-Al_2O_3-V_nO_m$ [10]. Небольшая дополнительная компонента с $E_b = 532,4$ эВ указывает на наличие ионов гидроксильной группы (связи $Ti-OH$, $Al-OH$).

Спектр $C1s$ исходного образца имеет сложную форму (рис. 2, д). Интенсивный пик с $E_b = 281,9$ эВ свидетельствует об образовании на

поверхности необработанного сплава связей Ti–C или карбида титана [11]. Широкая компонента с $E_b \cong 284,3$ эВ, составляющая 54–66% от общей интенсивности пика C1s, содержит вклады от загрязнений углеводородами (группы C–C/C–H), сегрегированного графитизированного углерода и кислородных связей (группы C–O).

После лазерного облучения на воздухе относительная интенсивность пика, соответствующего углеводородным загрязнениям (связи C–C), увеличивается, а в спектре C1s появляется дополнительная компонента с $E_b = 288,5$ эВ, характерная для карбонильных (C=O) и/или карбоксильных (O–C=O) групп. Соответственно, в спектре O1s обработанного лазером сплава (рис. 2, з) наблюдается компонента с $E_b = 533,9$ эВ, содержащая вклады от O–C=O-группы и адсорбированных паров воды. Кроме того, после обработки на воздухе, помимо пика с $E_b = 281,9$ эВ (связи Ti–C), появляется дополнительная C1s-компонента с $E_b = 282,8$ эВ (рис. 2, д), которую можно связать с образованием карбидов алюминия [12] и ванадия [13]. Ввиду незначительной поверхностной концентрации V (1,5–0,04 ат.%) в образце (рис. 3) преимущественный вклад в эту компонен-

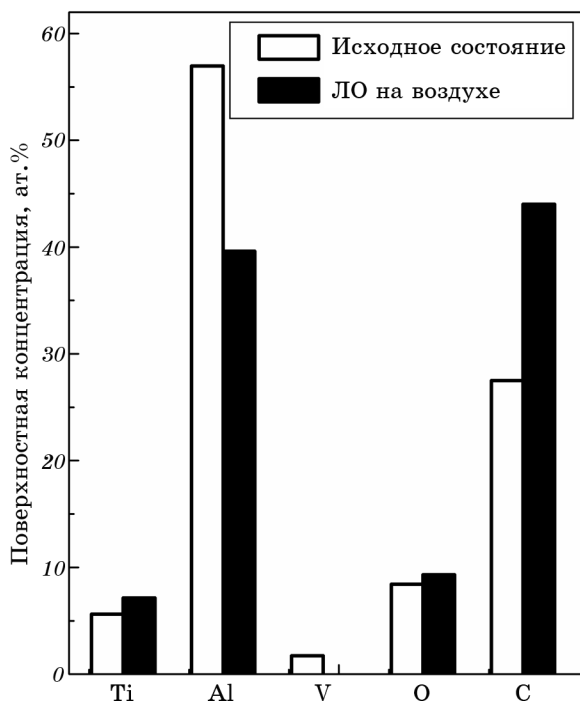


Рис. 3. Поверхностная атомная концентрация основных (Ti, V, Al) и примесных (O, C) компонентов титанового сплава ВТ6 в исходном состоянии и после лазерной обработки на воздухе, $q = 48$ Дж/см².

ту, очевидно, вносит карбид алюминия. Таким образом, лазерное облучение стимулирует образование карбидов на поверхности сплава, хотя относительное содержание карбида титана при этом несколько уменьшается. Следует отметить, что TiC, образованный при ЛО, может давать некоторый вклад в компоненту, соответствующую оксиду TiO, в спектре $Ti2p$, поскольку энергии связи для TiO и TiC близки ($E_b Ti2p_{3/2} (TiC) \cong 455$ эВ [10]).

По данным количественного РФЭС-анализа поверхность исходного сплава ВТ6, по сравнению с его объёмом, сильно обогащена Al, концентрация которого достигает $\cong 57$ ат.%. Как видно из рис. 3, после лазерной обработки сплава на воздухе общее содержание легирующих элементов Al и V на поверхности существенно уменьшается, а содержание Ti несколько возрастает (от 5,7 до 7,2 ат.%). Заметно увеличивается концентрация углерода (от 27,4 до 43,9 ат.%) и несколько возрастает концентрация кислорода (с 8,3 до 9,3 ат.%), что свидетельствует о стимулировании процессов окисления сплава в процессе лазерного облучения.

Очевидно, тепловое воздействие лазерного излучения на металл и систему металл-оксид является основным фактором, который определяет характер формирования элементного и фазового состава поверхности, который, в свою очередь, определяет коррозионную стойкость облучённого сплава.

4. ВЫВОДЫ

1. Импульсная лазерная (Nd:YAG) обработка титанового сплава ВТ6 на воздухе с плотностью энергии излучения $q = 48$ Дж/см² приводит к интенсивному окислению поверхности зоны лазерного воздействия с формированием плёнки смеси оксидов TiO₂, Ti₂O₃, Al₂O₃, VO_{1+x} и образованию поверхностных карбидов Ti-C, Al-C, V-C.

2. Сплав ВТ6, обработанный лазером на воздухе, демонстрирует заметное повышение коррозионной стойкости в растворе искусственной слюны, что обусловлено, очевидно, наличием на поверхности слоя с модифицированным химическим и фазовым составом.

3. Полученные результаты показывают, что лазерная обработка сплава ВТ6 на воздухе представляется перспективной, поскольку приводит к формированию развитой морфологии поверхности, характеризующейся ячеистой структурой, увеличению шероховатости и образованию инертного оксидного слоя, которые необходимы для улучшения биосовместимости металлических имплантатов, в частности, усиления адгезии живых клеток различных масштабов.

Авторы статьи выражают благодарность д-ру физ.-мат. наук, проф. В. Л. Карбовскому за помощь в выполнении исследований методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Васильев, М. М. Нищенко, П. А. Гурин, *Успехи физики металлов*, **11**: 209 (2010).
2. М. Е. Khosroshahi, M. Mahmoodi, and J. Tavakoli, *Appl. Surf. Sci.*, **253**: 8772 (2007).
3. M. Trtica, B. Gakovic, D. Batani, T. Desai, P. Panjan, and B. Radak, *Appl. Surf. Sci.*, **253**: 2551 (2006).
4. М. А. Васильев, В. И. Беда, П. А. Гурин, *Физиологический отклик на состояние поверхности металлических дентальных имплантатов* (Львов: ГалДент: 2010).
5. В. В. Савич, Д. И. Сарока, М. Г. Киселёв, М. В. Макаренко, *Модификация поверхности титановых имплантатов и её влияние на их физико-химические и биомеханические параметры в биологических средах* (Минск: Беларуская навука: 2012).
6. И. В. Родионов, К. Г. Бутовский, *Инженерная физика*, № 1: 17 (2009).
7. Y. Ji-Hyun, C. Bernard, F. Variola, and S. F. Zalza, *Surf. Sci.*, **600**: 4613 (2006).
8. В. І. Біда, П. О. Гурин, М. О. Васильев, В. С. Філатова, *Зб. наук. праць співробіт. НМАПО ім. П. Л. Шупика*, **21**, № 2: 87 (2012).
9. O. Böse, E. Kemnitz, A. Lippitz, and W. E. S. Unger, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **358**: 175 (1997).
10. М. А. Vasylyev, S. P. Chenakin, and L. F. Yatsenko, *Acta Mater.*, **60**: 6223 (2012).
11. L. Zhang and R. V. Koka, *Mater. Chem. Phys.*, **57**: 23 (1998).
12. C. Hinnen, D. Imbert, J. M. Siffre, and P. Marcus, *Appl. Surf. Sci.*, **78**, No. 3: 219 (1994).
13. J. G. Choi, *Appl. Surf. Sci.*, **148**: 64 (1999).

REFERENCES

1. M. A. Vasylyev, M. M. Nishchenko, and P. A. Gurin, *Uspehi Fiziki Metallov*, **11**: 209 (2010) (in Russian).
2. M. E. Khosroshahi, M. Mahmoodi, and J. Tavakoli, *Appl. Surf. Sci.*, **253**: 8772 (2007).
3. M. Trtica, B. Gakovic, D. Batani, T. Desai, P. Panjan, and B. Radak, *Appl. Surf. Sci.*, **253**: 2551 (2006).
4. M. A. Vasylyev, V. I. Beda, and P. A. Gurin, *Fiziologicheskii Otklik na Sostoyanie Poverkhnosti Metallicheskih Dental'nykh Implantatov* (Lviv: GalDent: 2010) (in Russian).
5. V. V. Savich, D. I. Saroka, M. G. Kiselev, and M. V. Makarenko, *Modifikatsiya Poverkhnosti Titanovykh Implantatov i Ee Vliyanie na Ikh Fiziko-Khimicheskie i Biomekhanicheskie Parametry v Biologicheskikh Sredakh* (Minsk: Belaruskaya Navuka: 2012) (in Russian).
6. I. V. Rodionov and K. G. Butovskiy, *Inzhenernaya Fizika*, No. 1: 17 (2009) (in Russian).
7. Y. Ji-Hyun, C. Bernard, F. Variola, and S. F. Zalza, *Surf. Sci.*, **600**: 4613 (2006).

8. V. I. Bida, P. O. Huryn, M. O. Vasyl'yev, and V. S. Filatova, *Zb. Nauk. Prats' Spivrobot. NMAPO im. P. L. Shupyka*, **21**, No. 2: 87 (2012) (in Ukrainian).
9. O. Böse, E. Kemnitz, A. Lippitz, and W. E. S. Unger, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **358**: 175 (1997).
10. M. A. Vasylyev, S. P. Chenakin, and L. F. Yatsenko, *Acta Mater.*, **60**: 6223 (2012).
11. L. Zhang and R. V. Koka, *Mater. Chem. Phys.*, **57**: 23 (1998).
12. C. Hinnen, D. Imbert, J. M. Siffre, and P. Marcus, *Appl. Surf. Sci.*, **78**, No. 3: 219 (1994).
13. J. G. Choi, *Appl. Surf. Sci.*, **148**: 64 (1999).