

WPLYW CZĘSTOTLIWOŚCI PRACY LASERA NA TEKSTURĘ I NAPRĘŻENIA WŁASNE W WARSTWACH Z HAp OSADZANYCH Z WYKORZYSTANIEM LASERA ArF

W. MRÓZ*, R. MAJOR**, A. PROKOPIUK*, T. WIERZCHOŃ***,
J. BONARSKI**, K. HABERKO****, B. MAJOR**

*INSTYTUT OPTOELEKTRONIKI, WOJSKOWA AKADEMIA TECHNICZNA,
WARSZAWA

**INSTYTUT METALURGII I INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ
POLSKIEJ AKADEMII NAUK W KRAKOWIE

***WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ, POLITECHNIKA WARSZAW-
SKA, WARSZAWA

****WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I CERAMIKI;
AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA, KRAKÓW

[*Inżynieria Biomateriałów, 38-43, (2004), 63-65*]

Wstęp

W chirurgii kostnej wykorzystuje się aktualnie coraz szerszej wiele rodzajów materiałów o właściwościach specjalnych. Duża grupa badań ukierunkowana jest na materiały resorbowalne. Ceramika fosforanu wapnia (CaP) kształtuje główny nieorganiczny składnik kości i z tego powodu jest dobrym kandydatem jako materiał do rekonstrukcji kości, używany jako wypełniacz do implantów i rusztowanie w inżynierii tkankowej [1, 2]. Ponadto, ceramiki CaP są znane jako materiały tworzące silne i ciągłe połączenia z kością. Jednakże nawet najbardziej biogodny materiał jakim jest hydroksyapatyt, posiada wady wynikające z kruchości i małej szybkości rozpadu [3]. Implanty poddawane obciążeniom, nie mogą być całkowicie wykonane z hydroksyapatytu, ze względu na jego wysoką kruchość. W celu wykorzystania zalety HAp jaką są wysokie właściwości bioaktywne, a pomimo jego wad wynikających z kruchości, używany może być jako warstwa na podłożu metalowe [4, 5]. Celem badań była analiza wpływu częstotliwości pracy lasera na warunki krystalizacji powłoki HAp i rozwijaną w niej teksturę krystalograficzną oraz generowany poziom naprężeń własnych.

Część doświadczalna

Warstwy hydroksyapatytu naniesione zostały laserem excimerowym ArF ($\lambda = 193 \text{ nm}$). Jako podłożo zastosowano stop tytanu Ti6Al4V, stosując jego podgrzewanie do temperatury $650 \pm 70^\circ\text{C}$. Warunki osadzania: HAp na Ti6Al4V z H_2O ; $p = 2 \cdot 10^{-1} \text{ mba}$; 5Hz, HAp na Ti6Al4V z H_2O ; $p = 2 \cdot 10^{-1} \text{ mba}$; 20Hz, HAp na Ti6Al4V z H_2O ; $p = 2 \cdot 10^{-1} \text{ mba}$; 50Hz. Warstwy nanoszono przy zmiennej częstotliwości pracy lasera, zachowując stałość innych parametrów.

W oparciu o wyniki rentgenowskiej analizy fazowej i obserwacje mikroskopem sił atomowych (AFM) stwierdzono, że wszystkie warstwy posiadały charakter krystaliczny. Jest

INFLUENCE OF LASER FREQUENCY ON THE TEXTURE AND RESIDUAL STRESS IN THE HAp LAYERS DEPOSITED BY ArF LASER

W. MRÓZ*, R. MAJOR**, A. PROKOPIUK*, T. WIERZCHOŃ***,
J. BONARSKI**, K. HABERKO****, B. MAJOR**

*INSTITUTE OF OPTOELECTRONIC,
MILITARY UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, WARSAW, POLAND

**INSTITUTE OF METALLURGY AND MATERIALS SCIENCE,
POLISH ACADEMY OF SCIENCES, CRACOW, POLAND

***MATERIALS ENGINEERING FACULTY,
WARSAW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, WARSAW, POLAND

****FACULTY OF MATERIAL SCIENCE AND CERAMICS,
AGH-UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY, CRACOW,
POLAND

[*Engineering of Biomaterials, 38-43, (2004), 63-65*]

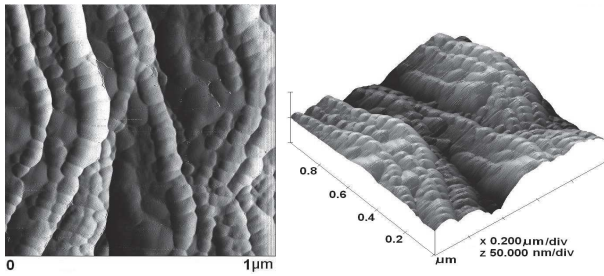
Introduction

Many kinds of special materials are currently used in bone surgery. Recently, biodegradable materials for bone tissue have been developed to respond the requirement. Calcium phosphate (CaP) ceramics form the major inorganic constituent of bone, and are therefore an obvious candidate to be used as a bone-bonding biomaterial. Indeed, CaP ceramics are known to form a strong and continuous interface with bone and exhibits bioactive properties [1, 2]. Even hydroxyapatite (HAp), the same as the main inorganic component of bone, has disadvantage. Major drawback of CaPs is their limited fracture toughness and brittleness, thus load bearing implants cannot be entirely made of HAp [3]. However, to take profit of the HAp bioactive properties in spite of its brittleness as a bulk material, it can be applied as coating on the surface of metallic implants [4, 5]. The goal of this work was to study contribution of laser frequency on crystallinity of the deposited layer as well as crystallographic texture and level of residual stress.

Experimental

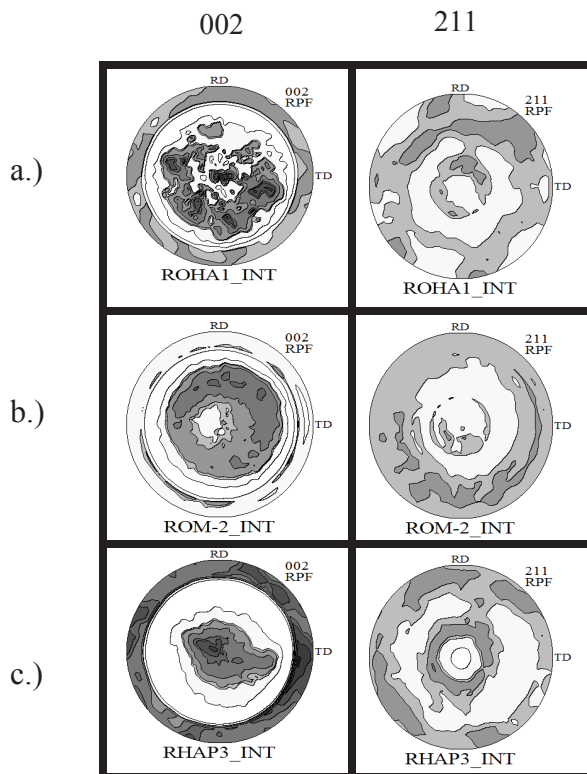
Hydroxyapatite (HAp) layers were deposited by means of the ArF laser ($\lambda = 193 \text{ nm}$) on Ti6Al4V alloy used as a substrate heated to $650 \pm 70^\circ\text{C}$. Three different laser frequency were applied for the hydroxyapatite deposition: HAp on Ti6Al4V with H_2O ; $p = 2 \cdot 10^{-1} \text{ mba}$; 5Hz, HAp on Ti6Al4V with H_2O ; $p = 2 \cdot 10^{-1} \text{ mba}$; 20Hz, HAp on Ti6Al4V with H_2O ; $p = 2 \cdot 10^{-1} \text{ mba}$; 50Hz (all samples were deposited with H_2O ; $p = 2 \cdot 10^{-1} \text{ mbar}$). On basis of the X-ray phase analysis and atomic force microscopy (AFM), it was observed that deposition in H_2O atmosphere the in the reactive chamber led to crystallized structure of the layers (FIG. 1).

The texture character as well as residual stress distribution could inform about the crystallite packing and its homogeneity in the layer which strongly influence on biocompatibility. The ring shape of the pole figures proves the axial character of the crystallographic texture. The ideal, central axial orientation type (001) was calculated and it was revealed



RYS. 1. Topografia powierzchni AFM przedstawiająca krystaliczną warstwę HAp osadzoną z częstotliwością 5 Hz.

FIG. 1. AFM image presenting the crystalline layer deposited at 5 Hz.



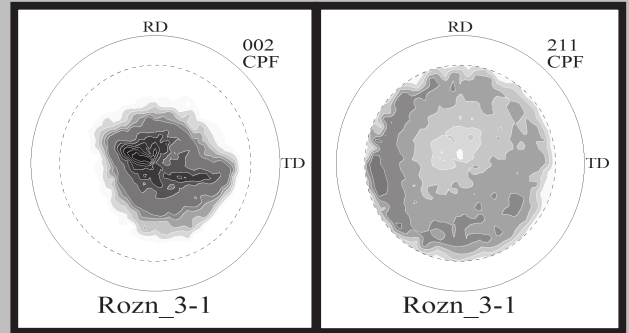
RYS. 2. Figury biegunowe tekstury: a.) częstotliwość 50Hz, b.) częstotliwość 20Hz, c.) częstotliwość 5Hz.

FIG. 2. Texture pole figures: a.) laser frequency 50Hz, b.) laser frequency 20Hz, c.) laser frequency 5Hz.

to istotne, gdyż struktura krystaliczna w odróżnieniu od amorficznej posiada dobrą biogodność. Wytworzona atmosfera pary wodnej w komorze reakcyjnej sprzyjała otrzymaniu krystalicznych warstw hydroksyapatytowych (RYS. 1).

Badaniami informującymi o rozłożeniu krystalitów w warstwie jest analiza tekstury. Kołowy charakter figury biegunowej świadczy o osiowości tekstury osadzonej warstwy. Najsilniejszą teksturę zaobserwowano dla najniższej częstotliwości. Jest to tekstura osiowa typu (001). Stwierdzono, że wraz ze wzrostem częstotliwości charakter osiowy jest coraz słabszy (RYS. 2).

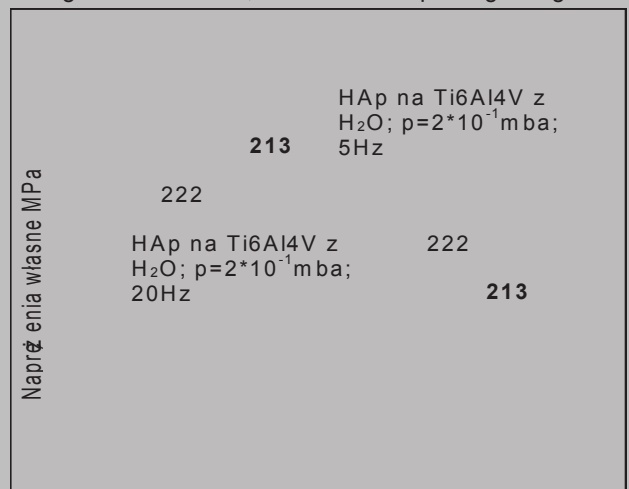
W celu określenia miejsc największych zmian na figurach biegunowych, wykonano różnicowe figury biegunowe



RYS. 3. Różnicowe figury biegunowe; porównanie figury dla 5 Hz i 50 Hz.

FIG. 3. Differential pole figures; subtraction of the pole figure for 5 Hz and 50 Hz.

that with the lowering of the laser frequency, the orientation was more pronounced (Fig. 2). To observe the area of the changes in orientation, the differential pole figures gained



by subtracted intensities of pole figures type 002 and 211 (FIG. 3) were performed for 5Hz and 50Hz laser frequency. Presented results show the area which are responsible for the texture orientation weakening.

Residual stress is generated in all physico-chemical processes. First type is called macro residual stress and its influence on the lattice parameter change from a_0 to a_1 . X-ray investigations allow to estimate micro-residual stress so called second and third type. They play a main role in the a_1 level fluctuation. On basis of the pole figures examination, correlation between laser frequency and texture as well as macro type of the residual stress was observed, especially in the layer deposited with the lowest laser frequency. The stress decreased with the laser frequency increase. Position pole figures which inform about the macro stress distribution revealed the axial character and weakening towards the high frequency. To examine the values of the residual stress, $\sin^2\psi$ method was used. The examination was performed for the 20 and 5 Hz deposition conditions. The results shown below (FIG. 4). The change of the stress character was observed.

typu 002 i 211 przez odjęcie intensywności z figury najslabiej wykształconej (50Hz) od najsilniej (5Hz) (Rys. 3). Prezentowane wyniki wskazują obszary odpowiedzialne za osłabienie tekstury wraz ze wzrostem częstotliwości.

Reakcją materiału na zmiany wymiarowe w strukturze sieci w procesach fizyko-chemicznych są naprężenia własne. W oparciu o pomiary zmiany odległości międzypłaszczyznowych materiału metodą rentgenowską można określić wartość naprężeń własnych. Naprężenia pierwszego typu są to naprężenia makro, które mają silny wpływ na zmianę parametru sieci z wartości a_0 do a_1 . Badania pozwalają także na oszacowanie mikro naprężeń własnych, tak zwanych naprężeń drugiego rodzaju. One wpływają na fluktuacje w obrębie zmienionego naprężeniami makro, parametru sieci. Na podstawie pozycyjnych figur biegunowych, stwierdzono silny udział naprężeń własnych w warstwie, zwłaszcza nanoszonej przy najniższej częstotliwości lasera. Ich charakter jest osiowy i coraz słabszy wraz ze zwiększaniem częstotliwości. W celu określenia wartości naprężeń własnych zastosowano rentgenowską metodę $\sin^2\psi$. W badaniu porównano warstwy naniesione przy częstotliwości 20 i 5Hz. Wyniki przedstawiono poniżej (RYS. 4). Zaobserwowano, że zmiana częstotliwości lasera przy nanoszeniu warstw może mieć wpływ nawet na zmianę charakteru naprężeń własnych.

Podsumowanie

W pracy przedstawiono zależność częstotliwości pracy lasera na zmiany tekstury i wartości naprężeń własnych w naniesionej warstwie. Stwierdzono, że we wszystkich przypadkach zaszła pełna krystalizacja warstw, co wynika z zastosowania odpowiedniej atmosfery (H_2O) w komorze reakcyjnej. Krystaliczna warstwa w zastosowaniach biomedycznych jest bardzo istotna, gdyż im bardziej materiał posiada budowę krystaliczną, tym lepsza jest jego biogodność. Badania tekstury wykazały silny wpływ częstotliwości lasera na teksturę krystalograficzną jak również wartość i charakter naprężeń własnych.

Podziękowanie

Praca finansowana w ramach projektu badawczego: PBZ-KBN-082/T08/2002/

Concluding remarks

The influence of a laser frequency on deposition of HAP layers was examined. The crystalline character of HAP structure due to water atmosphere application and proper substrate temperature was stated. Crystallized layers are very important from the biocompatibility point of view. The more the layers are crystallized the better is their biocompatibility. Texture examination showed high influence of the laser frequency on the crystallographic texture as well as residual stress distribution.

Acknowledgement

The work was supported by the State Committee for Scientific Research of Poland under Project: PBZ-KBN-082/T08/2002/

Piśmiennictwo

References

- [1] Fernandez-Pradas J.M., Cleries L., Sardin G., Morenza J.L.; Characterization of calcium phosphate coatings deposited by Nd:YAG laser ablation at 355 nm: influence of thickness, *Biomaterials*, 23 (2002) 1989-1994.
- [2] Suchanek W., Yoshimura M.; Processing and properties of hydroxyapatite-based biomaterials for use as hard tissue replacement implants. *J. Mater. Res.*, 13 (1998) 94-117.
- [3] Masanori Kikuchi, Hiroko N. Matsumoto, Takeki Yamada, Yoshihisa Koyama, Kazuo Takakuda, Junzo Tanaka; Glutaraldehyde cross-linked hydroxyapatite/collagen self-organized nanocomposites; *Biomaterials*, 25 (2004) 63-69.
- [4] Koeneman J., Lemons J., Ducheyne P., Lacefield W., Magee F., Calahan T., Kay J. Workshop on characterization of calcium phosphate materials. *J. Appl Biomater.*, 1 (1990) 79-90.
- [5] Sobiecki J.R., Mróz W., Wierchoń T.: Wytwarzanie powłok hydroksyapatytu metodą PLD na azotowanych stopach tytanu: *Inżynieria Biomateriałów*, 34 (2004) 6-8.