

ЗМІНА ФІЗИКО-ХІМІЧНОГО СТАНУ ПОВЕРХНІ СТОМАТОЛОГІЧНИХ СПЛАВІВ ПІСЛЯ ЛАЗЕРНОЇ ОБРОБКИ

М.О.Васильєв, П.А.Гурін, В.С.Філатова

Інститут металофізики ім. Г.В.Курдюмова НАН України,
вул.Вернадського, 36, Київ, 03142
e-mail:vasil@imp.kiev.ua

З огляду на клінічну актуальність нових підходів до різкого зменшення ефектів несприйняття металевих зубних протезів, виконано роботу з дослідження впливу імпульсного лазера на склад і поверхневі потенціали стоматологічного сплаву на основі Co-Cr-Mo. У роботі режими лазерної обробки зразків сплаву підбиралися емпірично на основі орієнтовних розрахунків температурних величин і результатів фізико-хімічного контролю стану поверхні методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії, а також виміру поверхневих потенціалів у розчині штучної слини. Встановлено істотне зниження поверхневих потенціалів при випробуванні у штучній слині після лазерної обробки, що обумовлено формуванням однорідного моноксидного шару складу Cr_2O_3 .

В останні роки виник новий напрямок, пов'язаний із застосуванням лазерної технології для обробки поверхні біосумісних металевих матеріалів з метою оптимізації її топографічних і фізико-хімічних властивостей. Можна виділити дві групи досліджень, що проводяться у даному напрямку. До першої групи належать роботи, пов'язані з дослідженням впливу дії лазера на склад і рельєф поверхні матеріалу [1–3]. Об'єктами досліджень у даних роботах були титанові імплантати. Мета лазерної обробки полягала у збільшенні терміну служби таких конструкцій. У роботі [1] проводили порівняння рельєфу і концентрації поверхневих домішок на титанових зразках після механічної обробки, плазмового напилювання шару титану, обробки оксидом алюмінію, а також після впливу лазерного опромінення. Шорсткість поверхні після лазерної обробки була в діапазоні 0,5–4 нм; вміст домішок був мінімальним у порівнянні з іншими засобами обробки. Автори даної роботи вважають, що за допомогою лазерної технології можна забезпечити

оптимальні характеристики поверхні титанових імплантатів.

У дослідженні [2] титанові імплантати гвинтоподібної форми було встановлено в щелепу кролика після різних типів поверхневих обробок, що включала механічне шліфування, обробку струменем піску, покриття оксидом титану, лазерну обробку з низькою і високою інтенсивністю. Встановлено, що після інтенсивного режиму лазерної обробки потрібне більше зусилля для видалення імплантату за рахунок створення специфічної мікроморфології і високої чистоти поверхні матеріалу. Аналогічний висновок зроблено і в роботі [3], в якій гвинти для зубних титанових імплантатів оброблялися шляхом механічного шліфування і порошком оксиду алюмінію під тиском, а потім імпульсним лазером при наступних режимах: величина імпульсу 30 нс, довжина хвилі світла 1064 нм, енергія лазерного променя 0,5–3 Дж. Під дією лазера поверхня зразка нагрівалася вище від температури плавлення металу, а потім відбувалася надшвидка кристалізація. Ос-

тання призводила до формування однорідної субмікронної топографії поверхні. При цьому не спостерігалася сегрегація домішок, що знаходяться в об'ємі матеріалу. Експерименти на тваринах підтвердили перспективи лазерної обробки зубних імплантатів з метою поліпшення їхньої біологічної сумісності.

Інша група робіт, пов'язана з застосуванням лазерної технології в стоматологічній ортопедії, стосується дослідження корозійних властивостей металевих матеріалів [4, 5]. Автори [4] обробляли лазером поверхню сплаву NiTi з ефектом пам'яті форми. Використовувалося випромінювання YAG:Nd лазера при різній потужності (500–1500 Вт), різному діаметрі пучка (1–3 мм) і швидкості сканування (50–93 мм/с). Корозійні випробування проводились в 3,5% розчині NaCl. Після лазерного переплавлення поверхні і кристалізації на повітрі чи в аргоні визначалось відношення концентрацій титану і нікелю. Встановлено, що лазерний вплив веде до істотного підвищення корозійної стійкості, що обумовлено утворенням оксидного шару TiO₂ при обробці на повітрі, чи підвищенням відношення концентрацій Ti/Ni у випадку обробки в аргоні.

У роботі [5] досліджувались корозійні властивості сплаву Co-Cr-Mo після імпульсної обробки YAG:Nd лазером. Корозійним середовищем служив розчин 0,1 Н H₂SO₄ + 0,05 Н NaCl. Основні параметри лазерної обробки: енергія випромінювання 375 мДж, тривалість імпульсу 10 нс, частота 20 Гц, щільність потоку $2,2 \times 10^8$ Вт/см². Потенціостатичні дослідження показали істотне збільшення корозійної стійкості, наприклад, струм корозії знизився до величини 2,612 мкА в порівнянні з вихідним значенням 31,71 мкА. При цьому потенціал корозії змінився від 2,00 до 0,127 мВ. Причини зміни корозійних характеристик у даній роботі не розглядаються.

Слід зазначити, що роботи, спрямовані на поліпшення фізико-хімічних властивостей поверхні стоматологічних сплавів за допомогою лазерної обробки, пере-

бувають на початковій стадії свого розвитку. У зв'язку з перспективністю даного напрямку необхідні подальші систематичні дослідження з залученням широкого класу оброблюваних матеріалів і пошуку оптимальних режимів лазерного впливу. Важливе значення при цьому набуває використання сучасних поверхнево-чутливих методик діагностики фізико-хімічного стану поверхні матеріалів на атомно-молекулярному рівні.

Нами лазерна обробка використовувалася з метою підвищення корозійного опору стоматологічного сплаву Co-Cr-Mo (КХС) за рахунок формування на його поверхні більш досконалого оксидного шару з високою пасивуючою здатністю. Дослідження фізико-хімічного стану поверхні здійснювалися з застосуванням методу рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС).

Зразки сплаву перед лазерним впливом піддавалися механічній обробці і на завершальній стадії – електрополіруванню. Лазерна обробка проводилася на промисловій установці «Квант-12» з імпульсним твердотільним лазером YAG:Nd. Принцип дії такого лазера полягає в генерації потужного світлового потоку, що забезпечує нагрівання поверхні матеріалу до температури плавлення і протікання термохімічної реакції окислювання поверхні на повітрі.

Вимір поверхневих потенціалів проводився за методикою [8]. Величини потенціалів отримані відносно хлоросрібного електрода порівняння ЭВЛ-1М2.

Відомо, що при лазерному нагріванні металів, що знаходяться в середовищі кисню чи повітря, на їх поверхні формуються оксидні шари, які ростуть навіть при дії дуже коротких імпульсів лазерного випромінювання (порядку 100 нс). При тривалості імпульсів в 1 мс товщина плівки оксиду досягає 0,02–0,1 мкм, а вплив неперервного лазера призводить до утворення оксидних плівок товщиною в десятки мікрометрів [6]. Поверхневе ізометричне окислювання металів, як відомо, проходить у кілька стадій, вклю-

чаючи адсорбцію кисню на поверхні, зв'язування ним вільних електронів металу чи оксиду, що утворюється, дифузію і електроперенос іонів металу і кисню по дефектах продуктів реакції до міжзеренних границь, а також власне хімічну реакцію окислювання. Основним фактором, що визначає кінетику окислювання металу, є тепловий вплив лазерного випромінювання на метал і систему метал – оксид.

Режими лазерної обробки сплаву підбиралися емпірично на основі орієнтовних розрахунків температурних величин і результатів фізико-хімічного контролю стану поверхні методом РФЕС, а також виміру поверхневих потенціалів у розчині модельної слини. Лазерна обробка проводилася при енергії випромінювання 0,68 Дж. Шляхом зміни діаметра лазерного променя забезпечувалася різна щільність потужності, що характеризує величину енергії випромінювання на одиницю площі оброблюваної поверхні. Використовувалися такі значення цього параметра лазерного режиму обробки: 394(1), 258(2), 176(3) Дж/см².

Таблиця 1.
Максимальні значення поверхневих потенціалів після лазерної обробки і електрополірування

Сплав	Режим обробки	Потенціал, мВ	Потенціал, мВ
		Лазер	Електрополірування
КХС	1	-15,2	-280,6
	2	-3,3	
	3	-25,1	

У таблиці 1 наведено усереднені дані п'яти вимірів потенціалів поверхні сплаву після електрополірування і різних режимів лазерної обробки (1–3). Як видно з даних, наведених у цій таблиці, лазерна обробка веде до істотного зниження величини потенціалів. Це свідчить про формування під лазерним впливом нового фізико-хімічного стану поверхні сплаву,

що забезпечує більш високий ефект пасивації в штучному середовищі. З метою одержання кількісних характеристик даного стану поверхні було використано метод РФЕС, що дозволяє одержувати інформацію про хімічний і фазовий склад найтоншого поверхневого шару (до 5 нм) [7]. У таблиці 2 наведено склад поверхневого шару до і після лазерного впливу. Як видно з цих даних, лазерне нагрівання (режим 2) веде до істотного підвищення вмісту хрому і кисню, що і визначає фізико-хімічний стан обробленої поверхні. При фазовому аналізі метод РФЕС показав наявність тільки оксиду хрому складу Cr₂O₃. Саме цей оксид і забезпечує низькі поверхневі потенціали, оскільки, як відомо, він має високу здатність до пасивації [8].

Таблиця 2.
Склад сплаву КХС, мас. %

Елемент	До лазерної обробки		Поверхня після лазерної обробки
	об'єм	поверхня	
Со	60,51	1,40	0
Cr	28,43	3,65	28,41
O	-	26,17	61,52
C	-	67,30	8,60
Mo	4,98	0,78	0
Ni	4,05	0,70	0

Таким чином лазерна обробка видається перспективною як з погляду забезпечення більш високої якості мікроморфології поверхні матеріалу, так і з погляду підвищення його корозійної стійкості. Для розуміння природи зміни властивостей поверхні під дією лазерної обробки необхідне застосування сучасних поверхнево чутливих аналітичних методів, що забезпечують одержання кількісної інформації на атомно-молекулярному рівні. З огляду на клінічну актуальність нових підходів до різкого змен-

шення ефектів несприйняття металевих зубних протезів, вперше виконано роботу з дослідження впливу імпульсного YAG:Nd лазера на склад і поверхневі потенціали стоматологічного сплаву КХС. З залученням методу рентгенівської фото-

електронної спектроскопії встановлено істотне зниження поверхневих потенціалів при випробуванні у штучній слині після лазерної обробки, що обумовлено формуванням однорідного монооксидного шару складу Cr_2O_3 .

Література

1. F.Gaggl, G.Schultes, W.D.Muller *et al*, Biomaterials 21, 1067 (2000).
2. A.Joob-Fancsaly, T.Divinyi, A.Fazekas *et al*, Fogorv. Sz. 93, 169 (2000).
3. G.Peto, A.Karacs, Z.Paszti *et al*, Appl. Surface Science 186, 7 (2002).
4. N.C. Man, Z.D.Cui, T.M.Yue, Scripta Materialia 45, 1447 (2001).
5. B.S.Yilbas, M.Khaled, M.A.Gondal, Opt. Laser Engin. 36, 268 (2001).
6. А. М. Бонч-Бруевич, М. Н. Либенсон, Изв. АН СССР. Сер. Физ. 46, 1104 (1982).
7. В.Т.Черепин, М.А.Васильев, Методы и приборы для анализа поверхности материалов. Справочник (Наукова думка, Киев, 1982).
8. Я.М.Колотыркин, Металл и коррозия (Металлургия, Москва, 1985).

CHANGE OF THE SURFACE PHYSICO-CHEMICAL STATE OF Co-Cr-Mo DENTAL ALLOY BY LASER TREATMENT

M.A.Vasylyev, P.A.Gurin, V.S.Filatova

G.V.Kurdyumov Institute of Metal Physics, Ukr. Nat. Acad. Sci.,
Vernadsky St. 36, Kyiv, 03142
e-mail: vasil@imp.kiev.ua

Taking into account the clinical urgency of the new approaches to essential decreasing of intolerance effects of metal tooth prostheses, the pulse laser effect on the structure and surface potentials of the Co-Cr-Mo-based dental alloy was studied. The laser processing modes were chosen empirically on the basis of tentative calculations of the temperature values and results of the alloy surface physico-chemical examination by X-ray photoelectron spectroscopy as well as by measurement of the surface potentials in the artificial saliva solution. An essential decrease of the surface potentials under the action of the artificial saliva after laser treatment was shown, which is explained by the formation of a homogeneous Cr_2O_3 oxide layer.