

# MOŻLIWOŚĆ WYKORZYSTANIA OBRÓBKI LASEROWEJ W CELU POPRAWY WŁASNOŚCI STOPU Ti6Al4V

MAGDALENA JAŻDŻEWSKA\*, ANDRZEJ ZIELIŃSKI\*,  
ANDRZEJ DZIADON\*\*

\*POLITECHNIKA GDAŃSKA, WYDZIAŁ MECHANICZNY,  
80-952 GDAŃSK, NARUTOWICZA 11/12,

\*\*POLITECHNIKA ŚWIĘTOKRZYSKA,  
WYDZIAŁ MECHATRONIKI I BUDOWY MASZYN,  
25-314 KIELCE, TYŚĄCLECIA PAŃSTWA POLSKIEGO 7  
E-MAIL: MJAJDZEW@MECH.PG.GDA.PL

[Inżynieria Biomateriałów, 58-60,(2006),121-123]

## Wstęp

Niewiele prac poświęcono nadtopianiu laserowemu stopów Ti, chociaż tę obróbkę powierzchniową wykorzystywano dla tytanu. Początkowo stosowano lasery dużych mocy CO<sub>2</sub> lub YAG, pozwalające na otrzymanie grubych, twardych i odpornych na korozję warstw powierzchniowych. W nowszych pracach do nadtopiania stopów Ti-6Al-4V i Ti-6,8Mo-4,5Fe-1,5Al stosowano laser UV krótkoimpulsowy kryptonowo-fluorowy [1-3]. W tym ostatnim przypadku stwierdzono, że bardzo krótkie impulsy lasera, pozwoliły na znaczne nagrzanie w krótkim czasie i następnie szybkie schłodzenie stopu, a tym samym uzyskanie warunków odpowiadających ultraszybkiemu chłodzeniu. Uzyskano gładką i pozbawioną pęknięć, nanokrystaliczną warstwę o strukturze zawierającej znaczną ilość martenzytu.

Prezentowana praca miała na celu stworzenie warunków ultraszybkiego chłodzenia przetopionej warstwy w obecności azotu tak, aby otrzymać twardą i grubą warstwę wierzchnią na stopie Ti6Al4V, najczęściej używanym biostopie Ti, zawierającą struktury martenzytu i azotku tytanu.

## Materiały i metodyka badań

Do badań wykorzystano stop tytanu Ti6Al4V. Skład chemiczny stopu przedstawiono w TABELI 1. Własności mechaniczne wynosily: granica plastyczności  $R_{0,2} = 1010$  MPa, wytrzymałość na rozciąganie  $R_m = 1072$  MPa, wydłużenie  $A_5 = 13\%$ . Mikrotwardość stopu w stanie wyjściowym wynosiła (370-410) HV0,05. Nadtopianie laserowe wykonano za pomocą lasera THRUMPF TLF 6000 Turbo. Zastosowano wiązkę 1x20 mm, moc lasera w zakresie 3-6 kW, oraz dwie

Ti	Fe	V	Al	C	O	N	B	Y	H
Poz.	0,16	4,05	6,40	0,01	0,185	0,005	maks. 0,001	maks. 0,001	0,0035

TABELA 1. Skład chemiczny stopu Ti6Al4V (%mas.)  
TABLE 1. Chemical composition of the Ti6Al4V alloy (wt.%)

# THE POSSIBILITY OF AN USE OF LASER TREATMENT TO IMPROVE THE BEHAVIOR OF THE Ti6Al4V ALLOY

MAGDALENA JAŻDŻEWSKA\*, ANDRZEJ ZIELIŃSKI\*,  
ANDRZEJ DZIADON\*\*

\*GDAŃSK UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,  
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING,  
80-952 GDAŃSK, NARUTOWICZA 11/12,

\*\*KIELCE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,  
FACULTY OF MECHATRONICS AND MACHINE BUILDING  
25-314 KIELCE, TYŚĄCLECIA PAŃSTWA POLSKIEGO 7  
E-MAIL: MJAJDZEW@MECH.PG.GDA.PL

[Engineering of Biomaterials, 58-60,(2006),121-123]

## Introduction

A few works have been devoted to laser melting of Ti alloys, even if this surface treatment has been extensively used for pure titanium. In earlier research the high power CO<sub>2</sub> and YAG lasers have been applied to obtain relatively thick and hard, corrosion resistant layers. The former researchers have used the short pulse Cr-F UV laser for treatment of the Ti-6Al-4V and Ti-6.8Mo-4.5Fe-1.5Al [1-3]. It has been assumed that very short pulses of laser beam would result in substantial heating of the alloy and then in fast cooling in air, so that in conditions corresponding to the ultrafast quenching. The relatively smooth, crack free nanocrystalline surface layer has been obtained containing a significant amount of martensite.

The present research has been aimed at creating of conditions of ultrafast quenching of melted layer in presence of nitrogen in such a way as to obtain the hard and thick surface layer of the Ti6Al4V alloy, the most frequently used Ti bioalloy, containing martensite and titanium nitride structures.

## Experimental

In the research the Ti6Al4V alloy was used. Chemical composition of investigated alloy is shown in TABLE 1. The mechanical properties were: yield stress 1010 MPa, tensile strength 1072 MPa, relative elongation 13%. The microhardness of material reached 370-410 HV0.05. Laser melting was done by the THRUMPF TLF 6000 Turbo laser. The laser beam dimension 1x20 mm, power 3 – 6 kW, and scan rate 0.5 or 1 m/min were used in this process. During of the laser melting specimens were immersed in liquid nitrogen.

## Research results and discussion

Detailed examinations of cross-sections showed very complex structure of the melted layer and microhardness gradually decreasing from the surface. The laser treatment parameters influenced the structure of layer, surface roughness and appearance of cracks.

The more distinct differences in thickness appeared rather as an effect of scan rate than of laser power. At the same laser power value the specimens scanned at

prędkości skanowania: 0,5 i 1 m/min. Podczas nadtopiania laserowego próbka była zanurzona w ciekłym azocie.

## Wyniki badań i dyskusja

Szczegółowe badania przekrojów próbek pokazały bardzo złożoną strukturę nadtopianych warstw i mikrotwardość stopniowo zmniejszającą się z odległością od powierzchni. Parametry obróbki laserowej wpływały na strukturę warstwy, chropowatość powierzchni i występowanie pęknięć. Wyraźne różnice w grubości warstwy nadtopionej zależały raczej od prędkości skanowania niż od mocy lasera. Przy tych samych mocach, próbki skanowane z mniejszą prędkością wykazywały wyższą grubość warstwy nadtopionej. Przykładowe mikrostruktury przekrojów i mikrotwardości warstwy nadtopianej przedstawiono na RYS.1.

Warstwy zawierały zarówno strefę nadtopiania, jak i strefę wpływu ciepła. Grubość warstwy nadtopionej mieściła się między 250  $\mu\text{m}$  w próbce (a) i 470  $\mu\text{m}$  w próbce (e). Warstwa nadtopiana była mniejsza dla mocy lasera 5 kW niż dla 6 kW, przy obu prędkościach skanowania 1 m/min i 0.5 m/min. Największą grubość uzyskano w próbce nadtopianej wiązką o mocy 5 kW i prędkości skanowania 0.5 m/min. W mikrostrukturze tej próbki głównie rozwinęła się złota strefa azotku tytanu oraz srebrna strefa zawierająca fazę martenzytyczną nasyconą przypuszczalnie azotem. Siatkę pęknięć zaobserwowano we wszystkich próbkach. Pęknięcia czasami przebiegały w poprzek całej warstwy, czasami zatrzymywały się w głębszej strefie, zwykle kończyły się w warstwie dyfuzyjnej.

RYS.1 (e) przedstawia typowy przełom (SEM) strefy przypowierzchniowej warstwy nadtopianej laserowo. Zaobserwowano kruchy transkryształiczny przełom, jak to podano w [4]. Otrzymane wyniki wskazują, że obróbka stopu laserem dużej mocy w warunkach kriogenicznych prowadzi do przetopienia warstwy i przekształcenia jej w bardzo rozdrobioną strukturę, z powstawaniem azotku tytanu i martenzytycznej struktury nasyconej azotem, prawdopodobnie pokrytej tlenkami tytanu i wanadu. Wszystkie te procesy powodują istotny wzrost twardości warstwy wierzchniej. Zatem proces ten jest podobny do sukcesywnego nadtopiania, azotowania i hartowania.

## Wnioski

Nadtopianie laserem dużej mocy stopu Ti6Al4V w warunkach kriogenicznych prowadzi do powstania grubej, twardej i chropowatej warstwy wierzchniej. Struktura otrzymanej warstwy jest bardzo złożona i składa się z dominujących stref azotku tytanu oraz martenzytu przypuszczalnie nasyconego azotem. Korzystnym efektem jest pojawienie się w warstwach nadtopionych azotku tytanu. Innym ważnym rezultatem jest utworzenie struktury drobnoziarnistej. Pojawienie się siatki pęknięć wywołane jest przypuszczalnie przez silne naprężenia ściskające, tworzenie się struktury martenzytycznej i podwyższenie wrażliwości na kruche pęknięcie danego stopu.

Grubość warstwy nadtopionej i jej struktura zależą od energii wiązki lasera, tzn. od mocy lasera i od prędkości skanowania.

a lower rate demonstrated higher thickness. The views of cross-sections and microhardness of specimens melted at different parameters are shown in FIG.1.

The layer thickness measurements comprised both melting zone and heat-affected zone. The melted layer thickness comprised between 250  $\mu\text{m}$  in specimen (a) to 470  $\mu\text{m}$  in specimen (e). The melted layer was thicker at laser power 5 kW than 6 kW at both 1 m/min and 0.5 m/min scan rate. The thickest was layer obtained at 5 kW and 0.5 m/min. In this specimen the mostly developed gold zone of titanium nitride and silver zone containing titanium martensite, likely saturated with nitrogen were observed.

The network of cracks was observed for all specimens. The cracks sometimes propagated across entire layer, sometimes

stopped in deeper zones, usually finished in diffusion area.

FIG.1 (e) shows typical fracture surface of the melted layers. The brittle transcrystalline fracture has been observed as before [4].

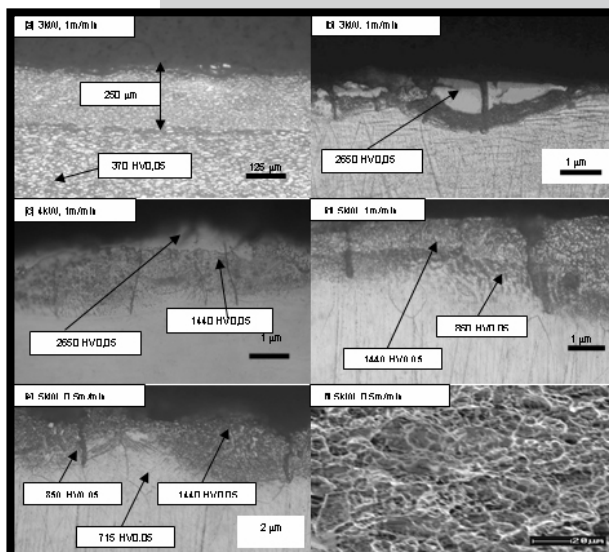
The obtained results confirm that used laser treatment at cryogenic conditions is able to melt the layer and to transform it in very small grain structure, with creation of titanium nitride and titanium martensite structure saturated with nitrogen, also covered

with titanium and vanadium oxides. All these processes cause substantial hardness of the surface layer. Thus, this process is per analogy similar to the subsequent processes of surface melting, nitriding and quenching.

## Conclusions

The melting of the Ti6Al4V alloy with high power laser at cryogenic conditions gives the thick, hard and rough surface layer. The structure of obtained melted layer is very complex and is composed of zones with dominant structures, among others, titanium nitride and titanium martensite saturated with nitrogen. The creation of titanium nitride is a positive effect caused by nitriding of surface zone. Another important effect is creation of small grain surface layer. The appearance of network of cracks is likely a result of high compressive stresses, formation of martensite structure and high sensitivity of the alloy to brittle fracture.

The thickness of melted layer and its structure depend on laser beam energy, i.e. laser beam power and scan rate.



**RYS.1. Przykładowe mikrostruktury przekrojów i mikrotwardość warstwy nadtopionej (a-e) oraz przełom (SEM) strefy przypowierzchniowej warstwy nadtopianej (f).**

**FIG.1. Examples of microstructures in cross-sections and of microhardness of specimens melted at different parameters (a-e), and fracture surface of melted layer (f).**

## Piśmiennictwo

- [1] T.M. Yue, T.M. Cheung, H.C. Man, The effects of laser surface treatment on the corrosion properties of Ti-6Al-4V alloy in Hank's solution, *Journal Materials Science Letters* 19 (2000) 205-208.
- [2] T.M. Yue, J.K. Yu, Z. Mei, H.C. Man, Excimer laser surface treatment of Ti-6Al-4V alloy for corrosion resistance enhancement, *Materials Letters* 52 (2002) 206-212.

## References

- [3] F. Guillemot, E. Prima et al., Ultraviolet laser surface treatment for biomedical applications of  $\beta$  titanium alloys: morphological and structural characterization, *Applied Physics A* 77 (2003) 899-904.
- [4] H. Badekas, C. Panagopoulos, S. Economou, Laser surface-treatment of titanium, *Journal of Materials Processing Technology* 44 (1994) 54-60.

## BADANIE IN VITRO KOMPOZYTÓW: POLISULFON – JEDNOŚCIENNE NANOROGI WĘGLOWE

A.FRACZEK\*, M.BLAZEWICZ\*, E.ZACZYNSKA\*\*, A.CZARNY,  
L.BACAKOVA\*\*\*

\*AGH, WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I CERAMIKI, KATEDRA  
BIOMATERIAŁÓW,

AL. MICKIEWICZA 30, 30-059 KRAKÓW

\*\*INSTYTUT IMMUNOLOGII I TERAPII DOŚWIADCZALNEJ PAN WE  
WROCLAWIU, R. WEIGLA 12,

53-114 WROCLAW

\*\*\*CZESKA AKADEMIA NAUK, INSTYTUT FIZJOLOGII,

VIDENSKA 10983, 142 20 PRAGA

E-MAIL: AFRACZEK@OP.PL

**Słowa kluczowe:** jednościenne nanorogi węglowe  
(SWNH), nanokompozyty, biogodność, inżynieria  
tkankowa

[*Inżynieria Biomateriałów*, 58-60,(2006),123-127]

### Wprowadzenie

Nanorurki/nanorogi węglowe są nową odmianą węgla mającą potencjalne zastosowanie w wielu obszarach techniki i medycyny. Te formy węgla posiadają interesujące własności elektryczne, mechaniczne oraz chemiczne. Z powodu tych właściwości nanoformy węglowe (nanorurki, nanowłókna, nanorogi) są coraz bardziej poszukiwane w inżynierii biomedycznej, chemii medycznej, a także stosowane do konstrukcji nowych typów materiałów implantacyjnych [1-5]. Nanorurki/nanorogi mogą być wypełniane DNA bądź peptydami i mieć zastosowanie w terapii genowej, a także do uwalniania leków w terapii molekularnej. Nanorurki węglowe mogą być także używane do produkcji nanorobotów, które z łatwością można wprowadzić do wnętrza komórki w celu leczenia chorób [9]. Ponadto, nanorurki mogą znaleźć również zastosowanie w miejscowym uwalnianiu leków [10,11]. Jest również znane, że nanorurki/nanorogi wpływają na mechaniczne, elektryczne własności osnów polimerowych, a także mogą być stosowane jako czynnik modyfikujący własności powierzchniowe takie jak chropowatość i zwilżalność. Próbuje się również zastosować materiały w skali nano jako składowe złożonych biomateriałów kompozytowych, zdolnych do pobudzenia przylegania komórek, ich rozpuszczania, a także zastosowania ich w regeneracji tkanek twardych. Poprzez kombinacje biogodnych polimerów z różnymi nanododatkami, próbuje skonstruować się najbardziej optymalny biomateriał zastępujący naturalną tkankę. Celem tych badań była ocena biogodności w warunkach in vitro materiałów kompozytowych wykonanych z jednościennej nanorogów węglowych (SWNH) oraz polisulfonu (PSU), a także oszacowanie ich potencjalnego zastosowania w inżynierii tkankowej.

## IN VITRO ASSESSMENT OF SINGLE WALL CARBON NANOHORNS – MODIFIED POLYSULFONE

A.FRACZEK\*, M.BLAZEWICZ\*, E.ZACZYNSKA\*\*, A.CZARNY,  
L.BACAKOVA\*\*\*

\*\*\* AGH-UST, DEPARTMENT OF BIOMATERIALS,  
AL. MICKIEWICZA 30, 30-059 CRACOW

\*\*INSTITUTE OF IMMUNOLOGY AND EXPERIMENTAL THERAPY, POLISH  
ACADEMY OF SCIENCES,

R. WEIGLA 12, 53-114 WROCLAW

\*\*\*ACADEMY OF SCIENCES OF CZECH REPUBLIC, INSTITUTE OF  
PHYSIOLOGY,

142 20 PRAGUE, VIDENSKA 10983

E-MAIL: AFRACZEK@OP.PL

**Key words:** single wall carbon nanohorn (SWNH),  
nanocomposites, biocompatibility, tissue engineering  
[*Engineering of Biomaterials*, 58-60,(2006),123-127]

### Introduction

Carbon nanotubes/nanohorns are a new type carbon considered as potential material for application in many areas of Technique and Medicine. Such a form of carbon has interesting set of properties including mechanical, electrical, and chemical ones. Due to these properties the carbon nanoforms (nanotubes, nanofibers, nanohorns) are more and more explored in biomedical engineering, medical chemistry, and construction the new type implant materials [1-5]. Nanotubes/nanohorns can be filled with DNA or peptide molecules and have high potential in gene or peptide storage, in delivery system and in molecular therapy of diseases [7,8]. Carbon nanotubes can also be used to fabricate nanomotors, which likely enter inside the cell to treat disease [9]. Moreover, nanotubes are considered to be used in the drugs delivery system [10,11]. It is known that carbon nanotubes/nanohorns influence the mechanical and electrical properties of polymer matrix and may be used as a constituent for modification of the surface properties like roughness and wettability. Nano-sized materials are attempted as components of complex composite biomaterials able to promote and stabilize cell attachments and spreading in selective way and for regenerating hard tissues. By combining the biocompatible polymer matrices with different nano-sized components, a closer approach to the optimal artificial materials designed as bioartificial tissue substitutes.

The aim of this study was in vitro assessment of biocompatibility of composite samples made of single wall carbon nanohorns (SWNH)/polysulfone (PSU) composite and evaluation of its potential for tissue engineering.

