

МОРФОЛОГІЯ ТА КОРОЗІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ГІДРОКСИАПАТИТНОГО ПОКРИВУ НА ТИТАНОВОМУ СПЛАВІ BT6

І. М. ПОГРЕЛЮК¹, О. В. ТКАЧУК¹, Р. В. ПРОСКУРНЯК¹,
О. В. КУЗНЕСЦОВ^{2,3}, Я. М. ГНІЛЦЬКИЙ^{2,3}

¹ Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів;

² ТОВ "Новітано Лаб", Львів;

³ Національний університет "Львівська політехніка"

Досліджено формування гідроксиапатитного покриття на титановому сплаві BT6 під час комбінованого оброблення: азотування та плазмо-електролітного оксидування у лужному електроліті (гідроксиапатит + 1М гідроксиду калію). Встановлено, що таке оброблення сприяє росту гідроксиапатитної фази $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, що можна пояснити збільшенням центрів кристалізації гідроксиапатиту на заздалегідь азотованій поверхні. Виявлено, що гідроксиапатитний покриття на такій поверхні підвищує гідрофільність та поліпшує корозійну тривкість у розчині Рінгера при 37°C.

Ключові слова: титановий сплав BT6, азотування, плазмо-електролітне оксидування, гідроксиапатит, розчин Рінгера.

The formation of hydroxyapatite coating on BT6 titanium alloy under combined treatment: nitriding and plasma-electrolytic oxidation in an alkaline electrolyte (hydroxyapatite + 1M potassium hydroxide) was investigated. It was determined that such treatment promotes the growth of the $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ hydroxyapatite phase, that can be attributed to an increase of the centers of hydroxyapatite crystallization on the pre-nitrided surface. It was shown that the hydroxyapatite coating on pre-nitrided surface provided higher hydrophilicity and better corrosion resistance in Ringer's solution at a temperature of 37°C.

Keywords: BT6 titanium alloy, nitriding, plasma-electrolytic oxidation, hydroxyapatite, Ringer's solution.

Вступ. Поверхнєве модифікування титанових сплавів медичного призначення (наприклад, сплаву BT6) часто застосовують через кращу приживлюваність імпланту з такою поверхнею, ніж із механічно обробленою [1]. Загалом воно спрямоване на створення поверхні, подібної до кісткової [2].

Для дентальних імплантів важливо забезпечити шорсткість (1...2 μm) поверхні зі збереженням гідрофільності [2, 3]. Поверхню вважають гідрофільною під час контакту з водою, коли кут змочування менший за 90°. Крім того, поліпшити змочуваність важливо, щоб досягти необхідного рівня проліферації та адгезії клітин на поверхні імпланта [4].

Титановий сплав BT6, з якого виготовляють зубні імпланти (ISO 5832), піддається корозії у фізіологічних розчинах [5]. Спостережуване під час контакту з клітинами виділення йонів металу та продуктів зносу в навколишні тканини може призводити до їх запальних процесів і деградації імплантів [6]. Щоб забезпечити експлуатаційні вимоги, поверхню імплантів модифікують [7–9].

Плазмо-електролітне оксидування (ПЕО) – анодне окиснення за високої напруги в розчинах електролітів – успішно використовують *in vitro*, зокрема, для формування гідроксиапатитів на поверхні імплантів [10]. ПЕО покриття шорсткий,

пористий і товстий, що забезпечує значну площу для контакту імпланта з кісткою [11, 12], проте недостатньо корозійно тривкий у фізіологічних середовищах. Для зміцнення поверхні титанових сплавів і поліпшення її корозійної тривкості застосовують азотування [13]. Азотовані шари володіють підвищеними механічними та трибологічними характеристиками [14–16]. Нітрид титану біосумісний як з кров'ю, так і з кістковою тканиною [17], тому ефективно захищає поверхню імплантів.

Мета дослідження – вивчити морфологію та корозійно-електрохімічну поведінку поверхневих шарів сплаву ВТ6 після комбінованого оброблення, яке передбачає модифікування поверхні у два етапи, коли на першому формують азотований шар, забезпечуючи корозійну тривкість у фізіологічному середовищі, а на другому – гідроксиапатитний покрив, зумовлюючи надійну остеоінтеграцію.

Методика. Випробовували зразки сплаву ВТ6 (Ti–6Al–4V) з такими розмірами: $a = 10$ mm, $b = 5$ mm, $h = 1$ mm. Гідроксиапатитний покрив формували методом ПЕО у лужному електроліті (гідроксиапатит + 1М гідроксиду калію) за напруги осадження 160 V упродовж 1 min на заздалегідь азотованому сплаві. Хіміко-термічне оброблення (азотування) виконували так: нагрівали у вакуумі 10 mPa до температури 650°C, за якої у робочу камеру напускали азот (10^5 Pa), і охолоджували до 500°C, після чого систему вакуумували.

Мікроструктуру та хімічний склад поверхневих шарів сплаву після оброблення вивчали за допомогою сканувального електронного мікроскопа EVO-40XVP зі системою мікрорентгеноспектрального аналізу INCA Energy 350. Їх фазовий склад визначали дифрактометром ДРОН-3.0, а шорсткість поверхні – профілометром типу 170621.

Поляризаційні дослідження обробленого сплаву здійснювали в розчині Рінгера (g/l: 9,00 NaCl; 0,24 CaCl₂; 0,43 KCl; 0,20 NaHCO₃) на потенціостаті IPC-pro. Використовували триелектродну комірку з допоміжним платиновим і насиченим Ag/AgCl порівняльним електродами. Поверхню робочого електрода покривали епоксидною смолою, залишаючи непокритою ділянку розміром 1 cm². Поляризаційні криві знімали у діапазоні потенціалів –1,0...2,5 V зі швидкістю розгортки 10 mV/s.

Контактні кути змочування вимірювали оптичним тензиометром Attension Theta Flex компанії Biolin Scientifin і визначали змочуваність $\gamma_L \cdot \cos\theta = \gamma_S - \gamma_{SL}$, де θ – крайовий кут змочування; γ_S та γ_L – поверхневі натяги твердого тіла та рідини, відповідно; γ_{SL} – міжфазний натяг рідина–тверде тіло.

Для визначення змочування поверхонь та їх вільної енергії (БЕП) використовували дистильовану воду та α -бромнафталін, відповідно. Усі вимірювання виконували 5 разів, результати будь-яких неправильно виміряних точок і значні відхилення відкидали, а значення кута контакту усереднювали. БЕП розраховували за рівнянням OWRK/Фоукса [18].

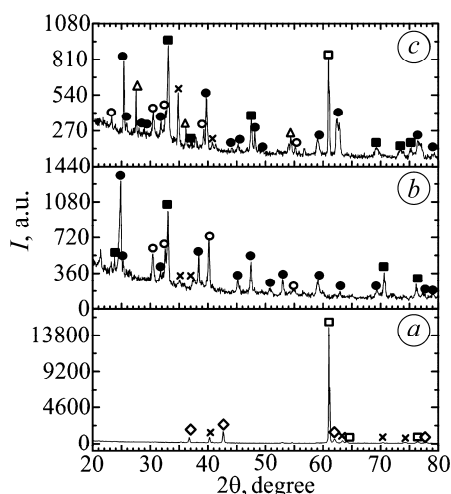
Результати та їх обговорення. Після азотування на поверхні сплаву формується нітридна плівка із фаз TiN і Ti₂N. Присутність на дифрактограмі, знятій з поверхні азотованих зразків, рефлексів α -Ti (рис. 1a) свідчить про формування тонкої нітридної плівки (1...2 μ m), в якій домінує нітрид Ti₂N. Шорсткість Ra азотованої поверхні становить 0,60 μ m.

Згідно з рентгенівським фазовим аналізом, у ПЕО покриві, сформованому на поверхні сплаву без попереднього оброблення, присутні фази гідроксиапатиту Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, титанату кальцію CaTiO₃ та дикальційфосфату безводного CaHPO₄ (рис. 1b). Морфологія поверхні (рис. 2a) свідчить про рівномірний розподіл пор у ньому. Згідно з мікрорентгеноспектральним аналізом, вміст кальцію становить 13,90 at.%, а фосфору – 8,22 at.%. Таким чином, співвідношення Ca/P

дорівнює 1,69, яке близьке до біологічного гідроксиапатиту (1,67). Шорсткість поверхні $Ra = 1,33 \mu\text{m}$.

Рис. 1. Дифрактограми, зняті з поверхні титанового сплаву ВТ6 після азотування (а), ПЕО (b) та азотування+ПЕО (c):
● – $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$; ○ – CaHPO_4 ;
■ – CaTiO_3 ; × – $\alpha\text{-Ti}$; ◇ – TiN ; □ – Ti_2N ; △ – TiO_2 .

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of BT6 titanium alloy after nitriding (a); plasma electrolytic oxidation (PEO) (b) and nitriding+PEO (c):
● – $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$;
○ – CaHPO_4 ; ■ – CaTiO_3 ; × – $\alpha\text{-Ti}$;
◇ – TiN ; □ – Ti_2N ; △ – TiO_2 .



Методом ПЕО на поверхню азотованого сплаву ВТ6 осаджували гідроксиапатит. Фазовий склад поверхневих шарів після такого оброблення такий (рис. 1с): $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, CaHPO_4 ; CaTiO_3 ; TiO_2 ; Ti_2N ; $\alpha\text{-Ti}$. Комбіноване оброблення сприяє росту гідроксиапатитної фази $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ у покритті, яку ідентифікували за рефlekсами (102), (210) і (211). Це, очевидно, викликано збільшенням центрів кристалізації гідроксиапатиту на такий поверхні внаслідок підвищеної кількості вакансій. Хімічний склад поверхні: 11,14 at.% Ca і 6,98 at.% P. Співвідношення цих елементів становить 1,59. Гідроксиапатитний покриття рівномірний, пористий, містить характерні сфероліти (рис. 2b). Тріщини на поверхні можуть вказувати на гідродинамічний вплив – результат кавітації через різке підвищення температури та тиску в мікропорах під час запалювання в них розрядів, коли формували ПЕО покриття, що призводить до розтріскування. За цих умов шорсткість поверхні $Ra = 1,03 \mu\text{m}$.

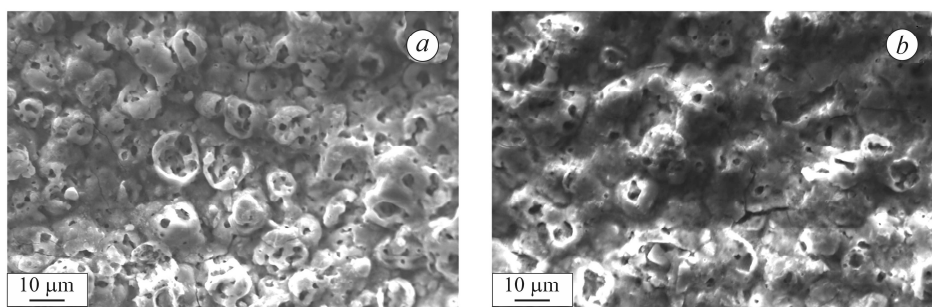


Рис. 2. Поверхня титанового сплаву ВТ6 після ПЕО (а) та азотування+ПЕО (b).

Fig. 2. Surface of BT6 titanium alloy after plasma-electrolytic oxidation (PEO) (a) and nitriding+PEO (b).

Кути змочування води на сплаві з гідроксиапатитними покриттями, сформованими після ПЕО та азотування+ПЕО, подано на рис. 3, а результати вимірювань змочування – в таблиці. Встановили, що кут змочування є значно меншим, а ВЕП більша за комбінованого оброблення сплаву.

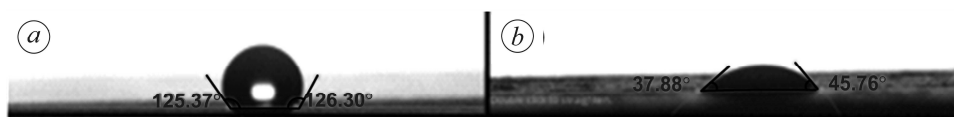


Рис. 3. Кути змочування води на поверхні титанового сплаву BT6 з гідроксиапатитними покриттями після ПЕО (а) та азотування+ПЕО (b).

Fig. 3. Wetting angles of water on surface of BT6 titanium alloy with hydroxyapatite coatings after PEO (a) and nitriding+PEO (b).

Результати вимірювань кута змочування води та ВЕП

Сплав BT6 з гідроксиапатитними покриттями	Середній кут змочування води, grad	ВЕП, mN/m
ПЕО	125,93	35,65
Азотування + ПЕО	44,59	56,65

Різницю у змочуваності поверхні гідроксиапатитного покриття можна пояснити зміною його хімічного складу [19]. Під час ПЕО титану відбуваються адсорбція кисню та його дифузія від поверхні в глибину зразка [20]. Внаслідок зміни кисневих вакансій могли випадково утворитися дірки, які, переміщаючись до поверхні, взаємодіяли зі зв'язками Ti–O, впливаючи так на їх розрив і зміну ступеня окиснення титану від Ti^{4+} до Ti^{3+} . Відповідно, йони у приповерхневому шарі зразка замінюють вакансії кисню, формуючи дірки між ненасиченими йонами титану і спотворюючи їх координаційну поверхню. Через сусідні кисневі вакансії йони титану утворюють додаткові зв'язки з навколишніми йонами –ОН, а групи гідроксиапатиту взаємодіють з молекулами води [21], що призводить до водневого зв'язку між –ОН та H_2O , а також до збільшення сил Ван-дер-Ваальса [22]. Можна припустити, що посилення змочування за комбінованого оброблення сплаву спричинено адсорбцією кисню у вже дефектну його структуру після ПЕО з подібною тенденцією дифузії [23]. Крім того, значну різницю у змочуванні можна пояснити тим, що після азотування+ПЕО поверхня значно розвинутіша та шорсткіша (див. рис. 2b) [24]. Передбачали, що нано- та мікропори води можуть захопити повітря, внаслідок чого збільшується гідрофобність, що узгоджується з моделлю Кессьє–Бакстера [25].

Зміну потенціалу у часі гідроксиапатитного покриття на сплаві без попереднього оброблення ілюструє рис. 4a (крива 1). На початку експозиції потенціал зростає від $-0,170$ до $-0,080$ V. Після 2000 s і до кінця стабілізується і становить $-0,089$ V. Для покриття, сформованого за комбінованого оброблення (азотування + ПЕО), крива зміни потенціалу впродовж експозиції знаходиться в додатній області, проте зсувається у від'ємніший бік (рис. 4a, крива 2). Стаціонарний потенціал корозії становить $0,044$ V.

На поляризаційній кривій, знятій у розчині Рінгера на гідроксиапатитному покритті, сформованому на сплаві без попередньої обробки (рис. 4b, крива 1), є дві пасивні ділянки. Перша знаходиться в діапазоні $-0,13...0,10$ V, густина струму пасивації $0,016$ A/m², а друга – в діапазоні $0,49...0,69$ V, густина струму пасивації $0,022$ A/m². Густина струму корозії $0,0044$ A/m², а потенціал корозії $-0,678$ V.

На анодній кривій після комбінованого оброблення покриття (рис. 4b, крива 2) є широка пасивна ділянка в діапазоні $0,096...0,800$ V, густина струму пасивації $0,011$ A/m². Густина струму корозії в 3,3 рази нижча, ніж для такого ж покриття на сплаві без попередньої обробки, і становить $0,0013$ A/m², а потенціал корозії зсувається на $0,179$ V у додатніший бік і становить $-0,499$ V.

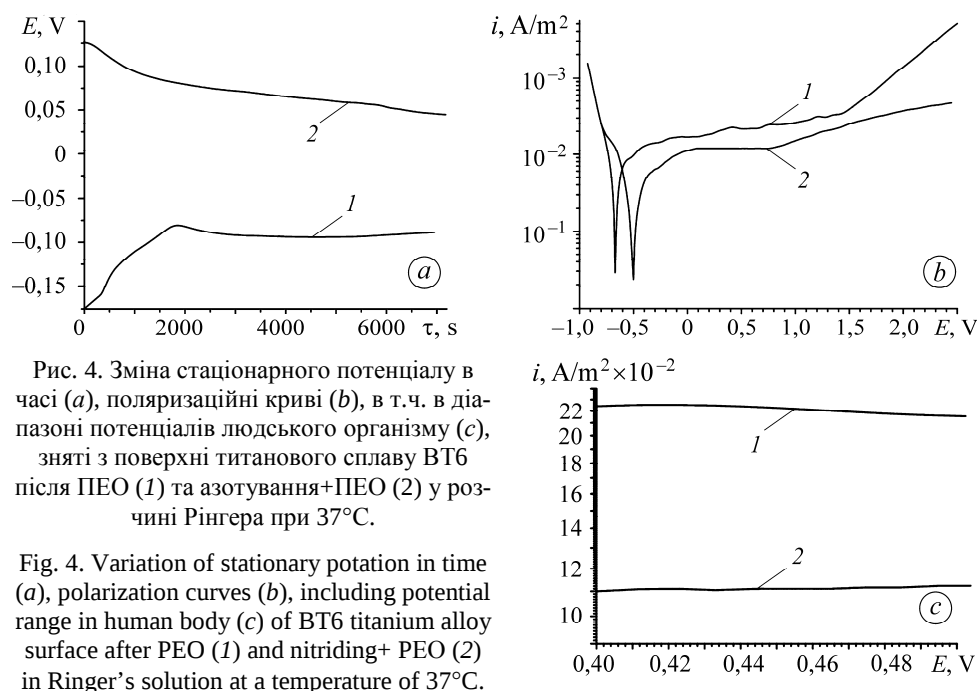


Рис. 4. Зміна стаціонарного потенціалу в часі (а), поляризаційні криві (b), в т.ч. в діапазоні потенціалів людського організму (с), зняті з поверхні титанового сплаву BT6 після ПЕО (1) та азотування+ПЕО (2) у розчині Рінгера при 37°C.

Fig. 4. Variation of stationary potation in time (a), polarization curves (b), including potential range in human body (c) of BT6 titanium alloy surface after PEO (1) and nitriding+ PEO (2) in Ringer's solution at a temperature of 37°C.

Одним із критеріїв корозії у фізіологічних розчинах, які моделюють середовище людського організму, є потенціал людського тіла (рис. 4с), який знаходиться в діапазоні 0,4...0,5 V [26]. Анодна крива для гідроксиапатитного покриття на сплаві без попередньої обробки у цьому інтервалі знаходиться в активно-пасивному стані, що може сприяти корозії у людському організмі (рис. 4с, крива 1), а для покриття після комбінованого оброблення – в пасивному стані (рис. 4с, крива 2), анодні струми вдвічі нижчі, що свідчить про поліпшену корозійну тривкість такого покриття. Слід зауважити, що ці характеристики корелюють зі струмами корозії.

Рис. 5 ілюструє корозійну поведінку поверхні гідроксиапатитних покриттів у розчині Рінгера. Виявлено, що покриття на кородованій поверхні сплаву без попереднього оброблення (рис. 5а) локально розчиняється [27], що підтверджує мікрорентгеноспектральний аналіз, який зафіксував зниження вмісту елементів після корозії (в ат.%, після/до): О – 59,61/67,95, Р – 5,81/8,22. Водночас вміст кальцію, який може ставати центрами кристалізації для гідроксиапатиту, збільшується від 11,14 до 15,50 ат.%. Слід також відмітити, що після корозії у розчині Рінгера на поверхні фіксували 1,07 ат.% Al та 1,99 ат.% V, які можуть провокувати деградацію імплантанта та запальні процеси в людському організмі.

Кородована поверхня покриття після комбінованого оброблення, локально розчиняється (рис. 5b) [27], що підтверджує зниження вмісту елементів після корозії (в ат.%, після/до): кисню – 60,15/67,46, фосфору – 6,48/8,98. Водночас вміст кальцію збільшується від 11,14 до 15,73 ат.%, а титану – від 10,42 до 11,65 ат.%, що, очевидно, пов'язано з утворенням продуктів корозії, зокрема титанату кальцію, який позитивно впливає на остеointegraцію поверхні через хорошу біосумісність [28, 29]. Згідно з мікрорентгеноспектральним аналізом, під час корозії у розчині Рінгера знижується вихід легувальних елементів сплаву на поверхню: вдвічі Al (0,50 ат.%) та у 5 разів V (0,34 ат.%) порівняно з гідроксиапатитним покриттям, сформованим на сплаві без попереднього оброблення, через що підвищується довговічність імплантанта та знижується ризик ускладнень у пацієнта.

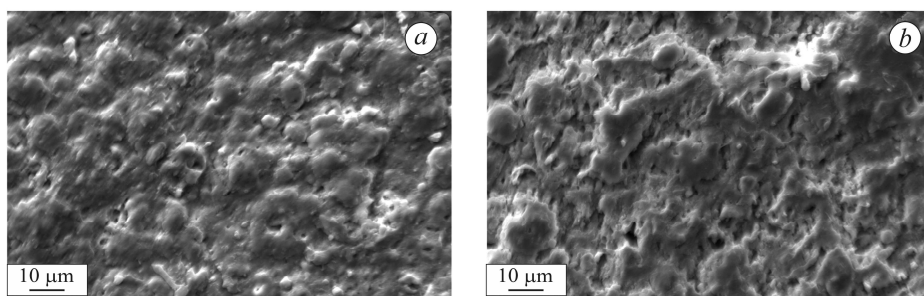


Рис. 5. Кородована у розчині Рінгера поверхня сплаву ВТ6 з гідроксиапатитними покриттями, сформованими після ПЕО (а) та азотування+ПЕО (b).

Fig. 5. Corroded surface of BT6 alloy with hydroxyapatite coatings formed after PEO (a) and nitriding+PEO (b) in Ringer's solution.

ВИСНОВКИ

Досліджено формування гідроксиапатитного покриття зі сфероїдальною структурою методом ПЕО у лужному електроліті (гідроксиапатит + 1М гідроксид калію) на поверхні сплаву ВТ6 комбінованим обробленням. Фазовий склад поверхні сплаву після оброблення такий: гідроксиапатит, титанат кальцію, дикальційфосфат безводний, оксид титану і нітрид Ti_2N . Співвідношення елементів Са/Р у покритті становить 1,59, що наближається до біологічного гідроксиапатиту (1,67), який є основою кісткової тканини. Виявлено, що кут змочування для гідроксиапатиту значно менший, а вільна енергія поверхні більша під час комбінованого оброблення сплаву проти ПЕО без попереднього азотування. Комбіноване оброблення забезпечує його кращу корозійну тривкість у розчині Рінгера при 37°C. Густина струму корозії такого покриття у 3,3 рази нижча, а анодні струми – вдвічі, ніж після ПЕО без попередньої обробки. При цьому знижується вихід легувальних елементів сплаву на поверхню: вдвічі – алюмінію та у 5 разів – ванадію.

1. *Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration* / L. Le Gurehennec, A. Soueidan, P. Layrolle, Y. Amouriq // Dent. Mat. – 2007. – **23**. – P. 844–854.
2. *Longevity of dental implants in type IV bone: a systematic review* / M. C. Goiato, D. M. Dos Santos, J. F. Santiago, A. Moreno, and E. P. Pellizzer // Int. J. Oral Maxillofac. Surg. – 2014. – **43**. – P. 1108–1116.
3. *Gene expression of human osteoblasts cells on chemically treated surfaces of Ti–6Al–4V–ELI* / D. P. Oliveira, A. Palmieri, F. Carinci, C. Bolfarini // Mat. Sci. Eng. C. – 2015. – **51**. – P. 248–255.
4. *Applied surface science characterization of the structure, thermal stability and wettability of the TiO_2 nanotubes growth on the Ti–7.5Mo alloy surface* / J. M. Chaves, A. L. A. Escada, A. D. Rodrigues, and A. P. R. A. Claro // Appl. Surf. Sci. J. – 2016. – **370**. – P. 76–82.
5. *Nanostructured titanium-based materials for medical implants: Modeling and development* / L. Mishnaevsky, E. Levashov, R. Z. Valiev, J. Segurado, I. Sabirov, N. Enikeev, S. Prokoshkin, A. V. Solov'yov, A. Korotitskiy, E. Gutmanas, I. Gotman, E. Rabkin, S. Psakh'e, Ludek Dluhos, M. Seefeldt, and A. Smolin // Mat. Sci. Eng. R. Rep. – 2014. – **81**. – P. 1–19.
6. *Influence of the carbon content on the corrosion and tribocorrosion performance of Ti-DLC coatings for biomedical alloys* / R. Bayón, A. Igartua, J. J. González, Ruiz de Gopegui U // Tribol. Int. – 2015. – **88**. – P. 115–125.
7. *Comparison of mechanical and corrosion properties of graphene monolayer on Ti–Al–V and nanometric Nb_2O_5 layer on Ti–Al–V alloy for dental implants applications* / M. Kalisz, M. Grobelny, M. Mazur, M. Zdrojek, D. Wojcieszak, M. Świniarski, J. Judek, and D. Kaczmarek // Thin Solid Films. – 2015. – **589**. – P. 356–363.
8. *Shibata Y. and Tanimoto Y. A review of improved fixation methods for dental implants. P. I: surface optimization for rapid osseointegration* // J. Prosthodont. Res. – 2015. – **59**. – P. 20–33.
9. *Production of a biofunctional titanium surface using plasma electrolytic oxidation and glow-discharge plasma for biomedical applications* / T. Beline, S. V. Marques I da, A. O. Matos, E. S. Ogawa, A. P. Ricomini-Filho, E. C. Rangel, N. C. da Cruz Cortino, S. Mathew T. M. Ri-

- chard, L. R. L. X. Consani, M. F. Mesquita, and V. A. R. Barão // *Biointerphases*. – 2016. – **11**. – Article number: 011013.
10. *Formation of hydroxyapatite coatings on titanium by plasma-electrolytic oxidation in alkaline electrolytes* / I. M. Pohrelyuk, R. V. Proskurnyak, O. V. Tkachuk, and Yu. V. Obukh // *Materials Science*. – 2020. – **55**. – P. 563–568.
 11. *Effect of hydrogen on the wear resistance of steels upon contact with plasma electrolytic oxidation layers synthesized on aluminum alloys* / V. Hutsaylyuk, M. Student, V. Dovhunyk, V. Posuvailo, O. Student, P. Maruschak, I. Koval'chuk // *Metals*. – 2019. – **9**. – P. 1–14.
 12. *Evaluation of the mechanical properties of combined metal-oxide-ceramic layers on aluminum alloys* / M. M. Student, V. V. Shmyrko, M. D. Klapkiv, I. M. Lyasota, L. N. Dobrovol'ska // *Materials Science*. – 2014. – **50**. – P. 290–295.
 13. *Pohrelyuk I. M., Tkachuk O. V., and Proskurnyak R. V. Corrosion resistance of the Ti–6Al–4V titanium alloy with nitride coatings in 0.9 % NaCl* // *JOM*. – 2011. – **63**, № 6. – P. 35–40.
 14. *Wear and corrosion behaviour of various surface treated medical grade titanium alloy in bio-simulated environment* / F. Yildiz, A. F. Yetim, A. Alsaran, and I. Efeoglu // *Wear*. – 2009. – **267**. – P. 695–701.
 15. *Tribological, electrochemical and tribo-electrochemical characterization of bare and nitrided Ti6Al4V in simulated body fluid solution* / T. M. Manhabosco, S. M. Tamborim, C. B. dos Santos, and I. L. Müller // *Corr. Sci.* – 2011. – **53**. – P. 1786–1793.
 16. *Pretreatment influence on titanium surface properties after gas nitriding* / I. M. Pohrelyuk, S. M. Lavrys, O. M. Sakharuk, I. V. Stasyshyn, and O. V. Penkovyi // *J. Mat. Eng. Perform.* – 2017. – **26**, № 10. – P. 5072–5078.
 17. *A comparative study of titanium nitride (TiN), titanium oxynitride (TiON) and titanium aluminum nitride (TiAlN), as surface coatings for bio implants* / B. Subramanian, C. V. Muraleedharan, R. Ananthakumar, M. Jayachandran // *Surf. Coat. Techn.* – 2011. – **205**. – P. 5014–5020.
 18. *Owens D. K. and Wendt R. C. Estimation of the surface free energy of polymers*. // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1969. – **13**. – P. 1741–1747.
 19. *Wetting properties of titanium oxides, oxynitrides and nitrides obtained by DC and pulsed magnetron sputtering and cathodic arc evaporation*. / B. M. Čolović, D. Kisić, B. Jokanović, Z. L. Rakočević, I. Nasov, A. Trajkovska Petkoska, and V. R. Jokanović // *Mat. Sci.-Pol.* – 2019. – **37**. – P. 173–181.
 20. *Understanding TiO₂ photocatalysis: mechanisms and materials*. / J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo, and D. W. Bahnemann // *Chem. Rev.* – 2014. – **114**. – P. 9919–9986.
 21. *Oxygen plasma induced hydrophilicity of TiO₂ thin films*. / K. X. Zhang, W. Wang, J. L. Hou, J. H. Zhao, Y. Zhang, and Y. C. Fang // *Vacuum*. – 2011. – **85**. – P. 990–993.
 22. *The effect of the valence state of titanium ions on the hydrophilicity of ceramics in the titanium–oxygen system* / D. Kuser, J. Kovač, M. Kosec, and R. Andriesen // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2008. – **28**. – P. 577–584.
 23. *Dudiy S. V. and Lundqvist B. I. Wetting of TiC and TiN by metals* // *Phys. Rev. B*. – 2004. – **69**. – Article number: 125421.
 24. *Orazi L., Gnilitzky I., and Serro A. P. Laser nanopatterning for wettability applications* // *J. Micro Nanomanuf.* – 2017. – **5**. – Article number: 021008.
 25. *Cassie A. B. D. and Baxter S. Wettability of porous surfaces* // *Trans. Faraday Soc.* – 1944. – **40**. – P. 546–551.
 26. *Preparation of TiO₂ layers on cp-Ti and Ti6Al4V by thermal and anodic oxidation and by sol-gel coating techniques and their characterization* / D. Velten, V. Biehl, F. Aubertin, B. Valeske, W. Possart, and J. Breme // *J. Biomed. Mat. Res.* – 2002. – **59**. – P. 18–28.
 27. *Electrochemical corrosion and bioactivity of titanium–hydroxyapatite composites prepared by spark plasma sintering* / Anawati, H. Tanigawa, H. Asoh, T. Ohno, M. Kubota, and S. Ono // *Corr. Sci.* – 2013. – **70**. – P. 212–220.
 28. *Formation of hydroxyapatite nanorods and anatase TiO₂ on CaTiO₃ powder using hydrothermal treatment* / H. J. Song, M. G. Kim, W. J. Moon, and Y. J. Park // *Mat. Sci. Eng. C*. – 2011. – **31**. – P. 558–561.
 29. *Durdu S., Usta M., and Berkem A. S. Bioactive coatings on Ti6Al4V alloy formed by plasma electrolytic oxidation* // *Surf. Coat. Techn.* – 2016. – **301**. – P. 85–93.

Одержано 17.06.2022