

УДК 621.45.038.72

ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ПОВЕДІНКА ПОВЕРХНЕВО-МОДИФІКОВАНОГО ТЕХНІЧНО ЧИСТОГО ТИТАНУ У РОЗЧИНІ РІНГЕРА

Г. Г. ВЕСЕЛІВСЬКА¹, Р. В. ПРОСКУРНЯК¹,
О. С. КУПРІН², Н. С. МАШОВЕЦЬ³

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

² Національний науковий центр "Харківський фізико-технічний інститут";

³ Хмельницький національний університет

Досліджено покриття TiN, отримане вакуумно-дуговим напиленням на поверхню технічно чистого титану BT1-0 та термодифузійним насиченням в атмосфері азоту. Покриття оцінювали за їх корозійною тривкістю у фізіологічному розчині Рінгера електрохімічними методами. Виявлено, що покриття TiN має вдвічі нижчу густину струму корозії, ніж необроблений титан, водночас азотована поверхня без та з покриттям TiN меншу лише на 6 та 20%, відповідно. Найвищу корозійну тривкість має покриття TiN, осаджене на необроблений титан, а найнижчу – азотована поверхня. Незважаючи на таке ранжування, корозійна тривкість всіх досліджених покриттів є вищою, ніж необробленого титану BT1-0. Тому, з огляду на високу електрохімічну стабільність у розчині Рінгера, який містить Cl⁻-йони, простоту технології модифікування поверхні та її нетоксичність, нітридні покриття перспективні для застосування в медицині.

Ключові слова: титан BT1-0, вакуумно-дугове напилення, термодифузійне насичення, покриття TiN, корозійна тривкість, розчин Рінгера.

The TiN coating obtained by vacuum-arc spraying on the surface of commercially pure BT1-0 titanium and thermodiffusion saturation in a nitrogen atmosphere was studied. The coatings were evaluated by electrochemical methods for determining their corrosion resistance in Ringer physiological solution. It was found that the TiN coating deposited on untreated titanium has twice lower corrosion current density of untreated titanium, while the nitrided surface, without and with the TiN coating, has a lower corrosion current density by only 6 and 20% less, respectively. The TiN coating deposited on untreated titanium has the highest corrosion resistance, and the nitrided surface has the lowest corrosion resistance. Despite this ranking, the corrosion resistance of all investigated coatings is higher than that of the untreated BT1-0 titanium. Therefore, owing to the high electrochemical stability in Ringer solution, which contains Cl⁻-ions, the simple surface modification technology, and its non-toxicity, nitride coatings have a promising application in medicine.

Keywords: BT1-0 titanium, vacuum-arc spraying, thermodiffusion saturation, TiN coating, corrosion resistance, Ringer solution.

Вступ. Титан та його сплави широко застосовують у різних галузях, зокрема в медицині, завдяки високій міцності, низькому модулю Юнга, відмінній корозійній тривкості та біосумісності [1–4]. Однак один з основних його недоліків, а також його сплавів, є низькі трибологічні характеристики [5, 6], що є проблемою для біомедичних імплантатів, які працюють під навантаженням, оскільки вони контактують з агресивними біологічними рідинами і зношуються, що призводить до потрапляння іонів металів та продуктів зносу в організм.

Щоб це мінімізувати, поверхні імплантів захищають різноманітними покриттями [7–14], зокрема з нітрид титану (TiN) [15–18]. Нітридне покриття поліпшує характеристики поверхні медичних імплантів, позитивно впливаючи на їх біосумісність і трибологічні властивості, запобігає корозії та фретингу контактуючих елементів [19, 20] і має задовільну взаємодію з кров'ю з відсотком гемолізу ~ 0 [21]. Тому такі покриття використовують у кардіології для шлуночкових допоміжних пристроїв і електродів кардіостимулятора [22]. Також електроди, покриті TiN, досліджують для їх використання в імплантованих пристроях у неврології, зокрема для лікування, наприклад, травми спинного мозку [23]. Ці покриття застосовують у стоматології для виготовлення зубних імплантів через їх хороші біологічні властивості, а також естетичний аспект (золотисте забарвлення) [24, 25].

Проте за осадження нітридних покриттів у їх структурі зустрічаємо такі дефекти, як точкові отвори та пори, тріщини та макрочастинки краплинної фази, які можуть прискорити швидкість корозії підкладки [26]. Тому основна мета роботи – з'ясувати вплив покриттів TiN, отриманих різними способами, на корозійну поведінку титану VT1-0 у фізіологічному розчині Рінгера.

Матеріали і методи випробувань. На поверхнях технічно чистого та термодифузійно насиченого в атмосфері азоту (азотованого) титану VT1-0 формували покриття TiN вакуумно-дуговим осадженням на установці “Булат-3Т”. Мікроструктуру досліджували на мікроскопі “EPIQUANT” та сканувальному електронному мікроскопі EVO 40XVP зі системою мікроаналізу INCA Energy.

Глибину дифузійної зони оцінювали дюрOMETричним методом і приймали зону, яка на 0,2 GPa перевищує твердість матриці сплаву. Товщину зони нітридів визначали металографічно.

Корозійні випробування виконували двома етапами за допомогою потенціостата СВА-1БМ. На першому етапі визначали стабілізовані потенціали корозії (E_{st}) покриттів, аналізуючи характер зміни електродного потенціалу в умовах розімкнутого ланцюга (E_{OCP}) стосовно стандартного хлоридсрібного електрода порівняння (Ag/AgCl) залежно від часу занурення в електроліт $E_{OCP} = f(\tau)$. На другому етапі записували поляризаційні залежності у потенціодинамічному режимі зі швидкістю сканування 2 mV/s у діапазоні від -900 до $+1600$ mV та за природної аерації електроліту при його температурі 25°C . Електрохімічні випробування здійснювали в розчині Рінгера, g/l: 8,5 NaCl, 0,2 KCl, 0,2 CaCl₂, 1,1 NaHCO₃ [27] з використанням стандартної триелектродної комірки (робочий електрод – покриття на сплаві VT1-0, електрод порівняння – Ag/AgCl, допоміжний – платиновий стрижень). Для забезпечення достовірності результатів та оцінки їх відтворюваності експерименти повторювали тричі.

Результати та їх обговорення. Внаслідок газового азотування титану VT1-0 на поверхні спостерігаємо нерівності, що утворюють сітку, яка повторює межі зерен матриці азотованого матеріалу. Її формуванню сприяє активніше нітридоутворення межами зерен (рис. 1а). Азотований шар складається з дифузійної зони завтовшки ~ 50 μm та зони нітридів (TiN, Ti₂N) завтовшки $\sim 4,5$ μm [28]. При цьому середнє арифметичне відхилення профілю поверхні R_a зростає вдвічі (0,207 проти 0,103 μm) (збільшується на квалітет) [29].

Після вакуумно-дугового осадження нітридного покриття як на вихідну, так і попередньо азотовану поверхню титану VT1-0, утворюється шар нітриду TiN завтовшки ~ 17 μm , з превалюючою аксіальною орієнтацією вздовж напрямку (111) [29]. На поверхні покриттів спостерігаємо дефекти у вигляді краплинної фази – напівсферичних мікроутворень на поверхні осадженого матеріалу, що є особливістю вакуумно-дугового методу нанесення покриттів, а також округлі

заглиблення – сліди, які залишилися на поверхні після відокремлення окремих елементів краплинної фази під час формування (рис. 1b, c) [30–32]. Шорсткість такої поверхні становить 0,427...0,492 μm (шорсткість вихідної поверхні зменшується на два квалітети). Попереднє азотування перед осадженням вакуумно-дугового покриття впливає на його топографію несуттєво (рис. 1c).

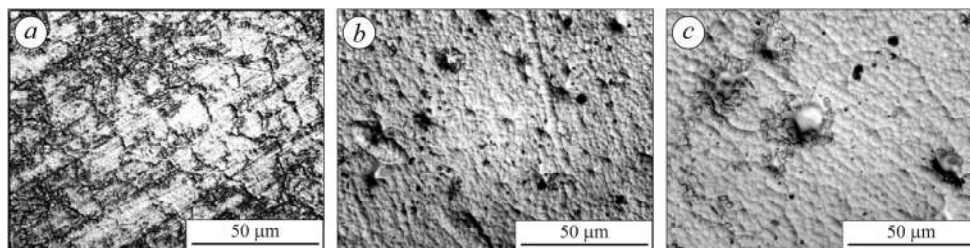


Рис. 1. Топографія поверхні сплаву BT1-0 після різних обробок: *a* – азотування; *b, c* – вакуумно-дугове осадження покриття TiN на вихідну та попередньо азотовану поверхні, відповідно.

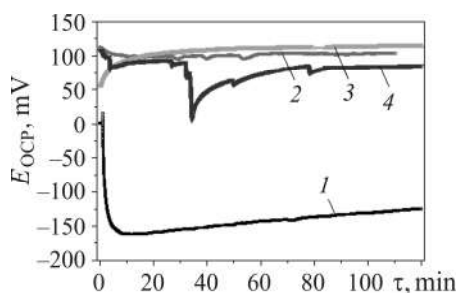
Fig. 1. Surface topography of BT1-0 alloy after various treatments: *a* – nitriding; *b, c* – vacuum-arc deposition of TiN coating on the original and previously nitrided surfaces, respectively.

Першочергове уявлення про електрохімічні процеси, які відбуваються на поверхні досліджуваного матеріалу, можна одержати, аналізуючи зміну потенціалів, яку реєструють в умовах розімкнутого ланцюга (E_{OCP}), залежно від часу експозиції в розчині Рінгера (рис. 2).

У початковий момент занурення в розчин необробленого титану BT1-0, після механічного вилучення природної оксидної плівки, виявили (рис. 2, крива 1), що впродовж перших 10 min потенціал розімкнутого ланцюга зміщується в область від'ємніших значень, сягаючи -170 mV , з подальшим зміщенням в область додатніших значень внаслідок його поступового пасивування. Стабілізовані значення E_{OCP} відповідають стаціонарному потенціалу корозії (E_{st}).

Рис. 2. Зміна в часі електродного потенціалу титану BT1-0 з різним станом поверхні у розчині Рінгера: 1 – необроблена; 2 – з осадженим TiN; 3 – азотована; 4 – азотована з осадженим TiN.

Fig. 2. Temporal change of the BT1-0 titanium electrode potential with different surface state in Ringer solution: 1 – untreated; 2 – with deposited TiN; 3 – nitrided; 4 – nitrided with deposited TiN.



Обробивши поверхні, спостерігаємо зміщення потенціалу розімкнутого ланцюга в область додатних значень. Після азотування (рис. 2, крива 3) стаціонарний потенціал сягає $+112\text{ mV}$, а після осадження покриття TiN на необроблену (рис. 2, крива 2) та попередньо азотовану (рис. 2, крива 4) поверхні він дещо знижується – до $+106$ та $+85\text{ mV}$, відповідно.

Після 30...85 min експозиції у корозивному середовищі виявлено аномальний характер зміни E_{OCP} поверхні з покриттям TiN, осадженим на попередньо азотований зразок (рис. 2, крива 4). Така зміна можливо спричинена морфологічними особливостями поверхні в околі краплинної фази TiN (рис. 1c), та, відповідно, швидкістю утворення та розчинення поверхневих оксидних плівок у цій зоні.

Проте після 85 min на поверхні все ж формується пасивна плівка, проте з дещо нижчим потенціалом (+85 mV).

Оскільки для визначення корозійної тривкості недостатньо лише враховувати $E_{\text{оср}}$, то на другому етапі корозійних випробувань виконали потенціодинамічні дослідження поверхонь необробленого титану BT1-0 та з нітридними покриттями після 120 min експозиції їх у розчині Рінгера і досягнення ними стаціонарного потенціалу ($E_{\text{ст}}$) (рис. 3, табл. 1).

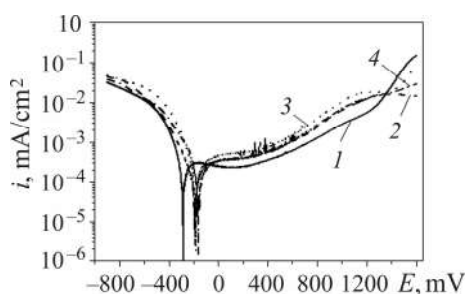


Рис. 3. Потенціодинамічні криві титану BT1-0 з різним станом поверхні у розчині Рінгера: 1 – необроблена; 2 – з осадженим TiN; 3 – азотована; 4 – азотована з осадженим TiN.

Fig. 3. Potentiodynamic curves of BT1-0 titanium with different surface states in Ringer solution: 1 – untreated; 2 – with deposited TiN; 3 – nitrided; 4 – nitrided with deposited TiN.

Таблиця 1. Вплив стану поверхні титану BT1-0 з нітридними покриттями на його корозійну тривкість у розчині Рінгера

Показники корозії	Стан поверхні сплаву			
	Без оброблення	TiN	Азотована	Азотована з TiN
$E_{\text{ст}}$, mV	-120	+106	+112	+85
$i_{\text{кор}}$, mA/cm ²	$1,74 \cdot 10^{-4}$	$8,83 \cdot 10^{-5}$	$1,82 \cdot 10^{-4}$	$1,36 \cdot 10^{-4}$
b_a , mV	234	155	363	344

За анодної поляризації з поступовим зміщенням потенціалу в анодну область значень відбувається розчинення необробленої та оброблених поверхонь титану BT1-0, яке супроводжується початковим суттєвим зростанням швидкості процесу з подальшою пасивацією. Збільшення анодного потенціалу понад 1200 mV (для необробленого титану) та 1400 mV (для азотованого) супроводжується стрімким (на 2 та 1 порядок відповідно) зростанням швидкості розчинення (рис. 3, криві 1, 3). Така поведінка може свідчити про активацію поверхні внаслідок руйнування пасивної плівки.

За поляризації покриття TiN на азотованій поверхні в діапазоні 200...600 mV (рис. 3, криві 4) спостерігаємо флуктуацію значень, що може свідчити про утворення недосконалих та несучільних пасивувальних плівок, найімовірніше в околі краплинної фази TiN. Проте струми корозії такого комбінованого покриття є дещо нижчими, ніж азотованої поверхні, але в 1,5 раза вищими, ніж покриття TiN на необробленому титані (табл. 1).

Для з'ясування природи корозійних пошкоджень поверхонь покриттів після потенціодинамічних випробувань (рис. 4, табл. 2) виконали дослідження, які поєднували сканувальну електронну мікроскопію з мікрорентгеноспектральним аналізом.

Після корозійних випробувань на поверхні нітридного покриття, осадженого на необроблену поверхню титану, спостерігаємо ділянку (рис. 4b, Spectrum 2) неправильної форми з надзвичайно низьким вмістом азоту, що може свідчити про розчинення нітридного включення, яке є анодом до всього покриття.

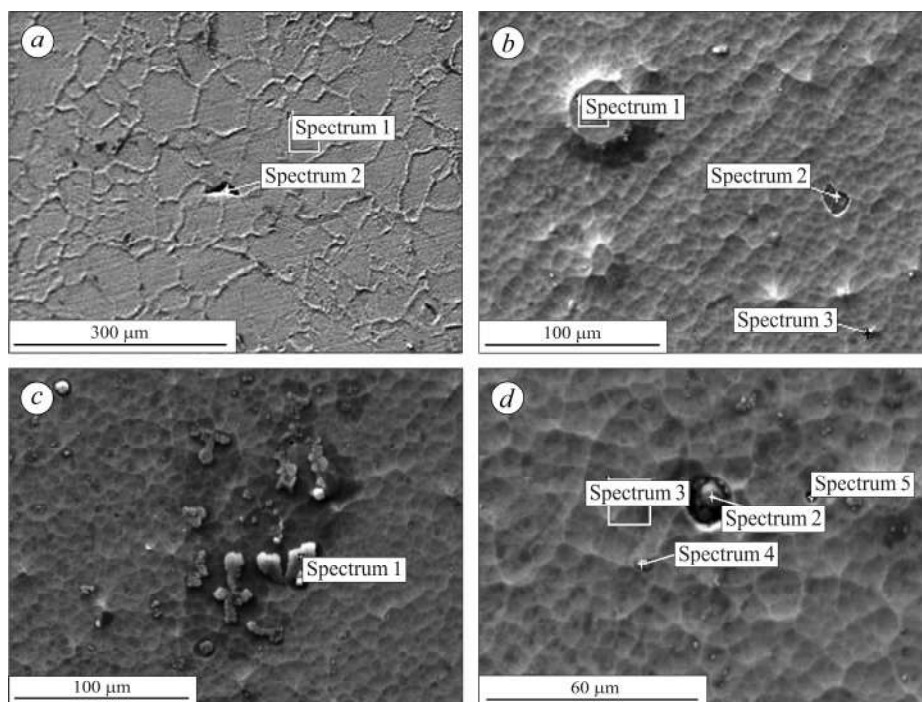


Рис. 4. Мікрорентгеноспектральний аналіз різних зон азотованої поверхні сплаву BT1-0 (a) та нітридного покриття, осадженого на необроблений (b) та попередньо азотований титан (c, d), після потенціодинамічних випробувань у розчині Рінгера (хімічний склад див. табл. 2).

Fig. 4. X-ray microspectral analysis of different zones of the nitrided surface of BT1-0 alloy (a) and the nitride coating deposited on untreated (b) and pre-nitrided titanium (c, d) after potentiodynamic tests in Ringer solution (see chemical composition in Table 2).

Зображення поверхні нітридного покриття, осадженого на попередньо азотовану поверхню, підтверджують корозію в місцях макродефектів. На прокородованій поверхні виявлено сполуки, у яких відсутній азот, проте міститься велика кількість кисню (рис. 4d, Spectrum 2) та хлору (рис. 4c, Spectrum 1). Ці дефекти є анодними стосовно всього покриття та можуть спричиняти міграцію агресивних йонів, присутніх у електроліті, та утворення різних сполук, зокрема хлоридів. Це може призвести до локальної корозії [33, 34]. Крім того, через точкові отвори електроліт може проникати під покриття та розчиняти підкладку. Мікрорентгеноспектральний аналіз прокородованого покриття (рис. 4c) виявив також сполуки з різним вмістом азоту (табл. 2).

Корозійні випробування засвідчили, що нітридне покриття, осаджене на необроблену поверхню, має щільнішу структуру, ніж осаджене на попередньо азотовану. Менша кількість дифузійних каналів (пор) спричиняє зниження швидкості дифузії кисню до підкладки. Ця особливість структури призводить до слабшого проникнення корозивного середовища, а отже, стабільність такого покриття вища.

Результати електрохімічних досліджень свідчать про те, що корозія покриттів TiN має різні стадії. Коли розчин Рінгера потрапляє в округлі заглиблення, то через різницю в енергії зв'язку та хімічному складі між покриттям та макрочастинкою (або матрицею) утворюється гальванічна корозійна комірка. З розвитком локалізованої корозії її продукти, такі як оксиди та хлориди (рис. 4c, d), можуть тимчасово заповнити мікропори і цим запобігти подальшому руйнуванню по-

криття. Загалом досліджені вакуумно-дугові покриття TiN не поступаються за корозійною стійкістю покриттям, осадженим магнетронним методом на титанові підкладки [35], а їх корозійне руйнування здебільшого спричинене автокаталітичним ефектом у досліджуваному розчині [36].

Таблиця 2. Хімічний склад різних зон поверхні нітридного покриття, осадженого на титан BT1-0, після впливу корозивного середовища

Елемент	Місце точкового аналізу (рис. 4a)									
	Spectrum 1		Spectrum 2							
	at.%/mass%		at.%/mass%							
N	17,42 / 5,81		–							
Ti	82,58 / 94,19		24,71 / 49,17							
O	–		74,33 / 49,41							
Cl	–		0,97 / 1,42							
	(рис. 4b)									
	Spectrum 1		Spectrum 2		Spectrum 3					
	at.%/mass%		at.%/mass%		at.%/mass%					
N	12,95 / 33,72		1,34 / 4,44		16,72 / 40,71					
Ti	87,05 / 66,28		98,66 / 95,56		83,28 / 59,29					
	(рис. 4c, d)									
	Spectrum 1		Spectrum 2		Spectrum 3		Spectrum 4		Spectrum 5	
	at.%/mass%		at.%/mass%		at.%/mass%		at.%/mass%		at.%/mass%	
N	–		–		40,58 / 16,64		42,27 / 17,63		37,75 / 15,06	
Ti	19,01 / 29,14		13,77 / 32,34		59,42 / 83,36		57,73 / 82,37		62,25 / 84,94	
O	33,78 / 17,30		86,23 / 67,66		–		–		–	
Cl	47,21 / 53,56		–		–		–		–	

ВИСНОВКИ

Встановлено, що покриття TiN має вдвічі нижчу густину струму корозії, ніж необроблений титан, водночас азотована поверхня без та з покриттям TiN меншу лише на 6 та 20%, відповідно. З'ясовано, що за однакових експериментальних умов найвищу корозійну тривкість має покриття TiN, осажене на необроблений титан BT1-0, проміжну – покриття TiN, осажене на попередньо азотовану поверхню, найнижчу – азотована поверхня. Незважаючи на таке ранжування, корозійна тривкість всіх досліджених покриттів є вищою, ніж необробленого титанового сплаву BT1-0. З погляду корозійної тривкості та електрохімічної стабільності, простоти технології модифікування поверхні та її нетоксичності нітридні покриття перспективні для застосування в медицині.

1. *High strength beta titanium alloys: new design approach* / I. V. Okulov, H. Wendrock, A. S. Volegov, H. Attar, U. Kühn, W. Skrotzki, and J. Eckert // *Mater. Sci. and Eng.: A*. – 2015. – **628**. – P. 297–302. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.01.073>
2. *Microstructures and Stability Origins of β -(Ti,Zr)-(Mo,Sn)-Nb Alloys with Low Young's Modulus* / Q. Wang, Q. Li, X. Li, R. Zhang, X. Gao, C. Dong, and P. K. Liaw // *Metallurgical and Mater. Transact. A: Physical Metallurgy and Mater. Sci.* – 2015. – **46**, № 9. – P. 3924–3931. <https://doi.org/10.1007/s11661-015-3011-4>

3. *Influence of concentration of sulfuric and hydrochloric acids on corrosion resistance of porous titanium* / Kh. Shliakhetka, I. Pohrelyuk, H. Chumalo, R. Proskurnyak, S. Lavrys, and H. Veselivska // *J. of Mater. Sci.* – 2023. – **58**. – P. 15047–15060.
<https://doi.org/10.1007/s10853-023-08964-9>
4. *Niinomi M.* Biologically and mechanically biocompatible titanium alloys // *Mater. Transact.* – 2008. – 49, № 10. – P. 2170–2178. <https://doi.org/10.2320/matertrans.L-MRA2008828>
5. *Runa M. J., Mathew M. T., and Rocha L. A.* Tribocorrosion response of the Ti6Al4V alloys commonly used in femoral stems // *Tribology Int.* – 2013. – **68**. – P. 85–93.
<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2013.09.022>
6. *Nano- and micro-tribological behaviours of plasma nitrided Ti6Al4V alloys* / A. Samanta, M. Bhattacharya, I. Ratha, H. Chakraborty, S. Datta, J. Ghosh, S. Bysakh, M. Sreemany, R. Rane, A. Joseph, S. Mukherjee, B. Kundu, M. Das, and A. K. Mukhopadhyay // *J. of the Mechanical Behavior of Biomedical Mater.* – 2018. – **77**. – P. 267–294.
<https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2017.09.013>
7. *Arslan E., Totik Y., Efeoglu I.* The investigation of the tribocorrosion properties of DLC coatings deposited on Ti6Al4V alloys by CFUBMS // *Progress in Organic Coatings.* – 2012. – **74**, № 4. – P. 768–771. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.10.023>
8. *The improvement of wettability, bio-tribological behavior and corrosion resistance of titanium alloy pretreated by thermal oxidation* / S. Wang, Y. Liu, C. Zhang, Z. Liao, and W. Liu // *Tribology Int.* – 2014. – **79**. – P. 174–182. <http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2014.06.008>
9. *Geringer J., Demanget N., and Pellier J.* From acid etching treatments to tribocorrosive properties of dental implants: do some experimental results on surface treatments have an influence on the tribocorrosion behaviour of dental implants // *J. of Physics D: Appl. Phys.* – 2013. – **46**, № 40. – Article number: 404005.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/40/404005>
10. *Azzi M. and Szpunar J. A.* Tribo-electrochemical technique for studying tribocorrosion behavior of biomaterials // *Biomolecular Eng.* – 2007. – **24**, № 5. – P. 443–446.
<https://doi.org/10.1016/j.bioeng.2007.07.015>
11. *The effects of titanium nitride-coating on the topographic and biological features of TPS implant surfaces* / M. Annunziata, A. Oliva, M. A. Basile, M. Giordano, N. Mazzola, A. Rizzo, A. Lanza, and L. Guida // *J. of Dentistry.* – 2011. – **39**, № 11. – P. 720–728.
<https://doi.org/10.1016/j.jdent.2011.08.003>
12. *Studies on the corrosion and wear behavior of the laser nitrided biomedical titanium and its alloys* / S. Sathish, M. Geetha, N. D. Pandey, C. Richard, and R. Asokamani // *Mater. Sci. and Eng.* – 2010. – **30**, № 3. – P. 376–382. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2009.12.004>
13. *Bone healing around titanium and titanium nitride-coated dental implants with three surfaces: an experimental study in rats* / A. Scarano, M. Piattelli, G. Vrespa, G. Petrone, G. Iezzi, and A. Piattelli // *Clinical Implant Dentistry and Related Res.* – **5**, № 2. – 2003. – P. 103–111.
<https://doi.org/10.1111/j.1708-8208.2003.tb00191.x>
14. *Hendry J. A. and Pilliar R. M.* The fretting corrosion resistance of PVD surface-modified orthopedic implant alloys // *J. of Biomedical Mater. Res.* – 2001. – **58**. – P. 156–166.
[https://doi.org/10.1002/1097-4636\(2001\)58:2%3C156::AID-JBM1002%3E3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/1097-4636(2001)58:2%3C156::AID-JBM1002%3E3.0.CO;2-H)
15. *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. <https://doi.org/10.1007/s11837-011-0090-6>
16. *Topography, hardness, elastic modulus and wear resistance of nitride coatings on titanium* / I. M. Pohrelyuk, J. Padgurskas, S. M. Lavrys, A. G. Luk'yanenko, V. S. Trush, and R. Kreivaitis // *Proc. of 9th Int. Sci. Conf., BALTTTRIB 2017.* – Kaunas, 2017. – P. 41–46.
17. *Corrosion properties of titanium obtained by the method of powder metallurgy* / I. M. Pohrelyuk, O. V. Ovchynnykov, A. S. Skrebtsov, Kh. S. Shvachko, R. V. Proskurnyak, and S. M. Lavrys // *Materials Science.* – 2017. – **52**, № 5. – P. 700–705.
18. *Seahjani F. and Cimenoglu H.* Nitriding of Cp titanium // *Defect and Diffusion Forum.* – 2011. – **312–315**. – P. 1010–1014. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.312-315.1010>
19. *Simultaneously improving surface mechanical properties and in vitro biocompatibility of pure titanium via surface mechanical attrition treatment combined with low-temperature plasma nitriding* / J. Sun, Q. T. Yao, Y. H. Zhang, X. D. Du, Y. C. Wu, and W. P. Tong // *Surf. Coat. Technol.* – 2017. – **309**. – P. 382–389. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.11.095>

20. Sin D.-C., Kei H.-L., and Miao X. Surface coatings for ventricular assist devices // *Expert Review of Medical Devices*. – 2009. – **6**, № 1. – P. 51–60.
<https://doi.org/10.1586/17434440.6.1.51>
21. Hemocompatibility of titanium nitride / I. Dion, C. Baquey, B. Candelon, and J. R. Monties // *Int. J. of Artificial Organs*. – 1992. – **15**, № 10. – P. 617–621.
22. Titanium nitride cardiac pacemaker electrodes / M. Schaldach, M. Hubmann, R. Hardt, and A. Weigl // *Biomedizinische Technik*. – 1989. – **34**. – P. 185–190.
<https://doi.org/10.1515/bmte.1989.34.7-8.185>
23. Cogan S. F. Neural stimulation and recording electrodes // *Annual Rev. of Biomedical Eng.* – 2008. – **10**. – P. 275–309. <https://doi.org/10.1146/annurev.bioeng.10.061807.160518>
24. Mezger P. R. and Creugers N. H. J. Titanium nitride coatings in clinical dentistry // *J. of Dentistry*. – 1992. – **20**, № 6. – P. 342–344. [https://doi.org/10.1016/0300-5712\(92\)90021-4](https://doi.org/10.1016/0300-5712(92)90021-4)
25. Ko Y. M. and Choe H. C. Effects of TiN film coating on the electrochemical behaviors of dental implant screw surface // *Mater. Sci. Forum*. – 2007. – **539–543**. – P. 726–730.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.539-543.726>
26. Corrosion behavior of TiN/CrN nanoscale multi-layered coating in Ringer's solution / G. Faghani, S. M. Rabiee, S. Nourouzi, and H. Elmkhah // *Int. J. of Eng. Transact. B: Applications*. – 2020. – **33**, № 2. – P. 329–336. <https://doi.org/10.5829/ije.2020.33.02b.18>
27. Tas A. C. The use of physiological solutions or media in calcium phosphate synthesis and processing // *Acta Biomater*. – 2014. – **10**. – P. 1771–1792.
<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2013.12.047>
28. Increasing of functionality of c.p. titanium/UHMWPE tribo-pairs by thermodiffusion nitriding of titanium component / I. M. Pohrelyuk, S. E. Sheykin, S. M. Dub, A. G. Mamalis, I. Y. Rostotskii, O. V. Tkachuk, and S. M. Lavrys // *Biotribology*. – 2016. – **7**. – P. 38–45.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.biotri.2016.08.002>
29. Адекватність міцності покриття TiN, осадженого на титан з різним станом поверхні / Г. Г. Веселівська, І. М. Погрелюк, Р. В. Проскурняк, О. С. Купрін // *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 2023. – **59**, № 4. – С. 89–94.
30. Structure and properties of ionic-plasma WC coatings / V. P. Kolesnyk, O. M. Chuhai, D. V. Slyusar, O. S. Kalakhan, O. O. Voloshyn, S. V. Oleinyk, and H. H. Veseliv's'ka // *Materials Science*. – 2019. – **55**, № 2. – P. 214–218. <http://dx.doi.org/10.1007/s11003-019-00292-1>
31. Specific features of the structure and electrophysical characteristics of nitride coatings based on Ti–V–Zr–Nb–Hf high-entropy alloy / V. F. Horban, I. V. Serdiuk, O. M. Chuhai, O. O. Voloshyn, S. V. Oliinyk, H. H. Veseliv's'ka, M. I. Danylenko, D. V. Sliusar, V. A. Stolbovyi, and O. S. Kalahan // *Materials Science*. – 2021. – **57**, № 3. – P. 428–433.
<http://dx.doi.org/10.1007/s11003-021-00557-8>
32. Deposition of TiN-based coatings using vacuum arc plasma in increased negative substrate bias voltage / A. S. Kuprin, S. A. Leonov, V. D. Ovcharenko, E. N. Reshetnyak, V. A. Belous, R. L. Vasilenko, G. N. Tolmachova, V. I. Kovalenko, and I. O. Klimenko // *Problems of Atomic Sci. and Techn*. – 2009. – **123**, № 5. – P. 154–160.
<http://dx.doi.org/10.46813/2019-123-154>
33. Bouzid K., Beliardouh N. E., and Nouveau C. Wear and corrosion resistance of CrN-based coatings deposited by RF magnetron sputtering // *Tribology in Industry*. – 2015. – **37**, № 1. – P. 60–65.
34. Surface interactions of a W-DLC-coated biomedical AISI 316L stainless steel in physiological solution / R. A. Antunes, N. B. de Lima, M. de Almeida Rizzutto, O. Z. Higa, M. Saiki, and I. Costa // *J. of Mater. Sci.: Materials in Medicine*. – 2013. – **24**, № 4. – P. 863–876.
<https://doi.org/10.1007/s10856-013-4871-z>
35. A comparative study of titanium nitride (TiN), titanium oxy nitride (TiON) and titanium aluminum nitride (TiAlN), as surface coatings for bio implants / B. Subramanian, C. V. Muralleedharan, R. Ananthakumar, and M. Jayachandran // *Surf. and Coat. Technol*. – 2011. – **205**, № 21–22. – P. 5014–5020. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.05.004>
36. Tribological properties and corrosion resistance enhancement of H13 hot work steel by means of CrN/TiN multilayers / B. Gilberto, G. B. Maryory, O. A. Jaime, C. Á. Julio, and A. C. William // *J. of Mater. Sci. and Eng*. – 2010. – **4**, № 6. – P. 51–59.

Одержано 28.04.2023