

УДК 621.793.3

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-2-68-80

Зависимость морфологии, структуры, состава и биосовместимости Са- и Р-содержащих покрытий TiO_2 от параметров процесса плазменного электролитического окисления титана

© 2021 г. В.А. Пономарев, К.А. Купцов, А.Н. Шевейко, Д.В. Штанский

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
г. Москва, Россия

Статья поступила в редакцию 23.09.20 г., доработана 21.01.21 г., подписана в печать 25.01.21 г.

Аннотация: Изучено влияние параметров биполярного импульсного режима плазменного электролитического окисления (ПЭО) титана: напряжения (U), длительности импульса (t) и продолжительности паузы между импульсами, на структуру и морфологию TiO_2 -покрытий, легированных Са и Р. Определены пороговые значения напряжения (U_1) и длительности положительного импульса (t_1), при которых поры не образуются. Показано, что при повышении величины U_1 увеличивается размер пор и возрастают концентрации Са и Р в составе TiO_2 -покрытия. Выявлена связь между содержанием в покрытии рутила и концентрациями Са и Р. Установлено, что размер и распределение пор по размеру зависят величины t_1 . Во время короткого положительного импульса формируется структура с мелкими порами, равномерно распределенными по площади образца. При повышении t_1 образуется структура с крупными неравномерно распределенными порами. Увеличение параметров отрицательного импульса (U_2 и t_2) приводит к снижению концентраций Са и Р в покрытии, а также уменьшению содержания рутила. Показано, что поверхность TiO_2 -покрытий, полученных методом ПЭО, обеспечивает рост кристаллитов Са- и Р-содержащих фаз при их выдержке в растворе, имитирующем внутреннюю среду организма. Выявлено, что количество апатитоподобного слоя зависит от содержания Са и Р в составе TiO_2 -слоя, а также размера и распределения пор.

Ключевые слова: плазменное электролитическое окисление, биполярный режим, электролит, пористость, покрытие, биоактивность.

Пonomarev В.А. – инженер Научно-учебного центра (НУЦ) СВС МИСиС–ИСМАН (119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 4).
E-mail: ponomarev.viktor1993@yandex.ru.

Купцов К.А. – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. E-mail: koster_koster@mail.ru.

Шевейко А.Н. – науч. сотрудник НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. E-mail: sheveyko@mail.ru.

Штанский Д.В. – докт. физ.-мат. наук., профессор кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий, зав. науч.-иссл. лабораторией «Неорганические наноматериалы» НИТУ «МИСиС», гл. науч. сотрудник НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. E-mail: shtansky@shs.misis.ru.

Для цитирования: Пономарев В.А., Купцов К.А., Шевейко А.Н., Штанский Д.В. Зависимость морфологии, структуры, состава и биосовместимости Са- и Р-содержащих покрытий TiO_2 от параметров процесса плазменного электролитического окисления титана. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2021. Т. 15. No. 2. С. 68–80. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-2-68-80.

Dependence of morphology, structure, composition and biocompatibility of Ca- and P-doped TiO_2 coatings on PEO process parameters

V.A. Ponomarev, K.A. Kuptsov, A.N. Sheveyko, D.V. Shtansky

National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

Received 23.09.2020, revised 21.01.2021, accepted for publication 25.01.2021

Abstract: The study covers the influence of bipolar pulsed regime parameters of titanium plasma electrolytic oxidation (PEO): voltage (U), pulse duration (t) and pause duration between pulses on the structure and morphology of TiO_2 coatings doped with Ca and P. Threshold values of voltage (U_1) and positive pulse duration (t_1), which led to pore-free coating formation, were determined. It was shown that an increase in U_1 leads to an increase in pore size and Ca and P concentration in the TiO_2 coating.

A relationship between rutile content in the coating and Ca and P concentrations was identified. It was found that the size and distribution of pores depend on t_1 . A structure with fine pores evenly distributed over the sample area is formed during a short positive pulse. An increase in t_1 leads to the formation of a structure with unevenly distributed large pores. An increase in the values of U_2 and t_2 leads to a decrease in Ca and P concentrations and rutile content in the coating. It was shown that the surface of PEO TiO₂ coatings ensures the growth of crystallites of (Ca, P)-containing phases when kept in a simulated body fluid solution. It was found that the amount of an apatite-like layer depends on the content of Ca and P in the TiO₂ layer, as well as the size and distribution of pores.

Keywords: plasma electrolytic oxidation, bipolar mode, electrolyte, porosity, coating, bioactivity.

Ponomarev V.A. – Research scientist of Scientific-Educational Centre (SEC) of SHS, MISIS–ISMAN (119991, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: ponomarev.viktor1993@yandex.ru.

Kuptsov K.A. – Research scientist of SEC of SHS, MISIS–ISMAN. E-mail: koster_koster@mail.ru.

Sheveyko A.N. – Research scientist of SEC of SHS, MISIS–ISMAN. E-mail: sheveyko@mail.ru.

Shtansky D.V. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor of the Department of powder metallurgy and multifunctional coatings; Head of Scientific-research laboratory «Inorganic nanomaterials», NUST «MISIS»; Chief research scientist of SEC of SHS, MISIS–ISMAN. E-mail: shtansky@shs.misis.ru.

For citation: Ponomarev V.A., Kuptsov K.A., Sheveyko A.N., Shtansky D.V. Dependence of morphology, structure, composition and biocompatibility of Ca- and P-doped TiO₂ coatings on PEO process parameters. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2021. Vol. 15. No. 2. P. 68–80 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-2-68-80.

Введение

Наиболее распространенными материалами металлических имплантатов являются титан и его сплавы, что обусловлено их хорошими механическими свойствами [1] и способностью образовывать прочную связь с костной тканью [2, 3] за счет наличия тонкой пассивной пленки оксида титана [4]. Однако применение Ti-сплавов в медицине сопровождается рядом побочных явлений, таких как:

- повреждение имплантата вследствие износа, эрозии и коррозии;
- выделение токсичных ионов (например, Al) и попадание продуктов износа в окружающие ткани [5–7];
- возникновение аллергических реакций вследствие гиперчувствительности к титану [8, 9].

Одним из эффективных решений перечисленных проблем является создание высокопористой защитной пленки из оксида титана, которая будет не только способствовать образованию прочного соединения с костной тканью за счет механической интеграции [4], но и препятствовать выходу металлических ионов. Кроме того, поры покрытия могут быть насыщены биологически активными или терапевтическими агентами, что позволит придать материалу биоактивные и бактерицидные характеристики.

Плазменное электролитическое оксидирование (ПЭО) позволяет сформировать на поверхности титана, в том числе и сложной формы, микропористую оксидную пленку [10, 11]. Преимущества

этой технологии перед другими методами обсуждались многими авторами [12]. Микропоры являются одним из преимуществ ПЭО-покрытий, так как они могут способствовать дифференцировке остеобластов и повышать остеогенную способность материала [13]. Варьирование параметров процесса ПЭО позволяет изменять состав, структуру и плотность покрытия, а также размер и форму пор в нем [14, 15].

Состав электролита так же, как и технологические условия ПЭО, оказывает существенное влияние на структуру и свойства ПЭО-покрытий [16, 17]. В частности, в ходе ПЭО возможно вводить в покрытие TiO₂ различные функциональные элементы за счет изменения состава электролита [18–22]. Тщательный подбор параметров ПЭО позволяет получить биоактивный материал с высокой степенью остеоинтеграции за счет осаждения покрытия с оптимальными структурой, элементным и фазовым составами [10, 23, 24].

Топография и шероховатость поверхности ПЭО-покрытий наряду с их химическим составом являются ключевыми показателями, определяющими взаимодействие поверхности материала с костной тканью [25, 26]. Элементы рельефа поверхности (поры, выступы и впадины) влияют на адгезию, пролиферацию и дифференцировку клеток остеобластов [27–29]. Пористая структура обеспечивает более высокую удельную поверхность, что увеличивает гидрофильность материала [30].

Значимыми параметрами являются форма и размер пор [23, 31]. Так, наноразмерные поры способствуют росту апатита уже на ранней стадии взаимодействия материала с биологической средой (~7 дней), тогда как в случае микропор для этого требуется существенно более длительный период времени (~28 дней) [31].

Помимо топографии поверхности важным показателем является соотношение фазовых составляющих в покрытии. Например, было показано [30, 32], что смесь анатаза и рутила в соотношении 77 : 23 является наиболее предпочтительной по фазовому составу для эффективной остеоинтеграции. Предполагается, что включения рутила являются местами преимущественного роста кристаллов апатита [33].

Структура, состав и морфология ПЭО-покрытий зависят от параметров их получения [15, 34, 35]. Напряжение положительного импульса в процессе ПЭО влияет на толщину покрытия, средний размер пор и их плотность [36]. При увеличении напряжения структура меняется от аморфной к аморфно-кристаллической, и образуются соединения на основе кальция и фосфора: $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, CaHPO_4 и др. [37]. Их содержание также зависит от величины приложенного напряжения [36]. Увеличение длительности обработки в электролите приводит к фазовому превращению анатаза в рутил, росту микропор [38] и увеличению отношения $\text{Ca} : \text{P}$ [39]. При определенных значениях напряжения и длительности процесса ПЭО на поверхности TiO_2 могут формироваться фазы, по своей структуре близкие к гидроксилapatиту, что повышает биоактивность материала [35]. На морфологию и состав поверхности TiO_2 -покрытия сильное влияние оказывает плотность тока на образце, что, в свою очередь, сказывается на остеогенной активности материала [14, 39, 40].

Величина рабочего цикла импульсного режима является еще одной важной характеристикой процесса ПЭО [34]. Большинство работ было посвящено изучению влияния формы и последовательности разрядов, а анализу параметров самих импульсов не было уделено достаточного внимания. Кроме того, обычно ПЭО-покрытия TiO_2 получают в однополярном импульсном режиме. Предполагается, что применение биполярного режима позволит улучшить качество оксидного слоя [41], а также получить на поверхности кальций-фосфатные фазы, что было показано в работе [42]. Преимущества биполярной схемы также

включаются в увеличении скорости роста покрытий, его предельной толщины, адгезии к подложке и количества эффективных сквозных пор [43]. Кроме того, биполярный режим оксидирования позволяет формировать покрытия с высокими механическими и антикоррозионными свойствами [44].

В данной работе было изучено влияние параметров биполярного импульсного режима ПЭО-обработки титана на структуру и морфологию TiO_2 -покрытий, легированных Ca и P, а также рассмотрена их биосовместимость в модельном растворе, имитирующем внутреннюю среду организма.

Материалы и методы исследования

Плазменное электролитическое оксидирование

Плазменное электролитическое оксидирование титановых пластин (BT1-0) размером $10 \times 10 \times 3$ мм проводили на установке, собранной на базе импульсного биполярного источника питания марки ИВЭ-232BWS (ООО «ПлазмаТех», Россия). Титановые пластины фиксировали в емкости из нержавеющей стали объемом $0,5 \text{ дм}^3$ с рубашкой охлаждения, оснащенной механической мешалкой для обеспечения циркуляции раствора, ультразвуковым источником для предварительного диспергирования нерастворимых компонентов раствора и термодатчиком для контроля температуры раствора. Источник питания установки позволяет формировать биполярные асимметричные импульсы напряжения различной длительности при ограничении тока импульса.

Процесс ПЭО проводили в потенциостатическом биполярно-асимметричном режиме при частоте следования дуплета импульсов 1 кГц в течение 10 мин. Длительность осаждения была выбрана, исходя из остановки падения тока, и, соответственно, прекращения процесса формирования оксидного слоя. Параметры оксидирования варьировали в следующих диапазонах:

- напряжение отрицательного импульса 50—100 В;
- длительность отрицательного импульса 50—100 мкс;
- напряжение положительного импульса 150—500 В;
- ток положительного импульса 160—320 А;
- длительность положительного импульса 25—100 мкс;
- интервал между импульсами 5—50 мкс (табл. 1).

Таблица 1. Режимы осаждения покрытий

Table 1. Coating deposition parameters

№ обр. (режим)	Положительный импульс			Отрицательный импульс			Δt , мкс
	U_1 , В	I_1 , А	t_1 , мкс	U_2 , В	I_2 , А	t_2 , мкс	
1	300	0,8	25	50	160	50	50
2	300	0,8	50	50	160	50	50
3	300	0,8	100	50	160	50	50
4	300	0,8	200	50	160	50	50
5	300	0,8	100	50	160	50	25
6	300	0,8	100	50	160	50	5
7	150	0,8	100	50	160	50	50
8	500	0,8	100	50	160	50	50
9	500	0,8	50	50	160	50	50
10	500	0,8	25	50	160	50	50
11	300	0,8	100	100	320	50	50
12	300	0,8	100	50	160	100	50

Примечание. Жирным шрифтом выделены изменяемые параметры.

Процесс ПЭО проводили в электролите состава, г/л: CaOH — 10, Na₂PO₄ — 10 и NH₃CO₂ — 12. Электролит перемешивали с помощью стеклянной лопастной мешалки со скоростью вращения 300 об/мин. Температуру раствора поддерживали на уровне 20 °С.

Структурные исследования

Морфологию и состав покрытий изучали методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) с

помощью микроскопа JSM-7600F (JEOL, Япония), оснащенного рентгеновским энергодисперсионным детектором Oxford. Параметры морфологии покрытий (площадь, средний размер и плотность распределения пор) рассчитывали с помощью программного обеспечения ImageJ, исходя из анализа РЭМ-изображений по контрасту. Спектры комбинационного рассеяния получали на приборе Nicolet Almega XR («Thermo Scientific», США) с длиной волны 435 нм. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре D8 Advance («Bruker», США) с медным катодом (CuK_α), работающим в геометрии Брэгга—Брентано.

Исследование формирования Са- и Р-содержащих фаз в растворе, имитирующем внутреннюю среду организма

Стандартным методом оценки биологической активности образцов является выдержка в модельной среде, имитирующей плазму крови человека (Simulated Body Fluid — SBF) [42]. Раствор, имитирующий внутреннюю среду организма, был приготовлен из реагентов, представленных в табл. 2, в соответствии с процедурой, описанной ранее [45]. Три образца с покрытиями TiO₂, полученных по режимам 2, 4 и 10 и контрольный образец титана были погружены в ячейки, заполненные модельным раствором (40 мл) и выдерживались в нем при температуре 36,7 °С в течение 14 дней, что является оптимальным временем для формирования апатитовой фазы [46]. На 7-й день выдержки раствор в ячейках заменяли на новый. Образцы удаляли из ячеек на 14-й день, промывали дистиллированной водой и изучали методом РЭМ.

Таблица 2. Состав раствора, имитирующего внутреннюю среду организма

Table 2. Simulated body fluid composition

Реагент	Хим. формула	Количество, г/л
Хлорид натрия	NaCl	7,996
Гидрокарбонат натрия	NaHCO ₃	0,350
Хлорид калия	KCl	0,224
Гидроортофосфат калия	K ₂ HPO ₄ ·3H ₂ O	0,228
Магния хлорид гексагидрат	MgCl ₂ ·6H ₂ O	0,305
Хлорид кальция	CaCl ₂	0,278
Сульфат натрия	Na ₂ SO ₄	0,071
Триз(гидроксиметил)аминометан	C ₄ H ₁₁ NO ₃	6,057
Соляная кислота	HCl	40 мл

Результаты экспериментов

Влияние режима осаждения ПЭО-покрытий на их структуру и состав

Критериями оптимизации режима осаждения ПЭО-покрытий являлись:

— содержания Са и Р в составе покрытия не менее 5 и 2 ат. % соответственно при соотношении Са : Р $\geq 1,6$;

— однородность пор по размеру (среднеквадратичное отклонение площади пор не более 100 %);

— равномерное распределение пор по поверхности покрытия (среднеквадратичное отклонение суммарной площади пор в разных участках изображения $\sigma \leq 10$ %);

— минимальное количество дефектов (трещин, сколов).

Оптимальными являются округлые поры диаметром менее 3 мкм [46]. Для выявления оптимального режима поэтапно был изучен вклад каждого из параметров процесса ПЭО на формирование легированного функциональными добавками TiO₂-слоя (табл. 1). Оптимизацию режимов проводили исходя из количественной оценки следующих параметров: площадь пор, их форма, плотность, соотношение сторон (табл. 3), а также равномерность распределения пор по площади.

Следует, однако, учитывать, что параметры процесса ПЭО и его оптимальные условия могут отличаться для разных электролитов и материалов подложки [47].

Влияние напряжения положительного импульса

Мощность дуги и скорость роста покрытий напрямую зависят от величины напряжения положительного импульса (U_1), поэтому его влияние на морфологию покрытия было изучено в первую очередь. На рис. 1, а показано изменение структуры и состава покрытий при повышении этого показателя. Величина напряжения ниже 150 В (см. табл. 1) является недостаточной для пробоя барьерного слоя, поэтому обр. 7 представляет собой плотный оксидный слой без пор. При $U_1 = 300$ В (обр. 3) происходит пробой барьерного слоя с образованием сферических пор со средним размером 2,73 мкм, которые занимают 22,9 % от общей площади поверхности (см. табл. 3). Концентрации Са и Р увеличиваются в 5 раз и достигают соответственно 6,4 и 2,2 ат. % (табл. 4). Дальнейшее повышение напряжения до 500 В приводит к растрескиванию и частичному разрушению участков покрытия. Разброс пор по размерам возрастает почти в 3 раза, а их распределение по поверхности становится неравномерным. Для того чтобы предотвратить разрушение покрытия при высоком напряжении, длительность положительного импульса была

Таблица 3. Основные характеристики пор в ПЭО-покрытиях TiO₂

Table 3. Main properties of pores in PEO TiO₂ coatings

№ обр. (режим)	Площадь, мкм ²	Ср. размер, мкм	Доля пор, %	Плотность, мкм ²	Ср.-кв. отклонение σ , %	
					суммарной площади пор в разных участках изображения	площади пор
1	—	—	—	—	—	—
2	3003	0,77	27,1	3,39	12	88
3	2533	2,73	22,9	0,81	10	91
4	2379	2,97	21,5	0,70	9	102
5	3193	1,96	28,3	1,42	16	120
6	2844	2,33	25,2	1,07	12	111
7	—	—	—	—	—	—
8	2178	1,63	19,3	1,17	—	—
9	1377	1,04	12,2	1,15	—	—
10	1775	2,48	15,7	0,63	27	170
11	3005	1,37	26,7	1,90	16	110
12	3103	1,37	27,5	1,98	12	125

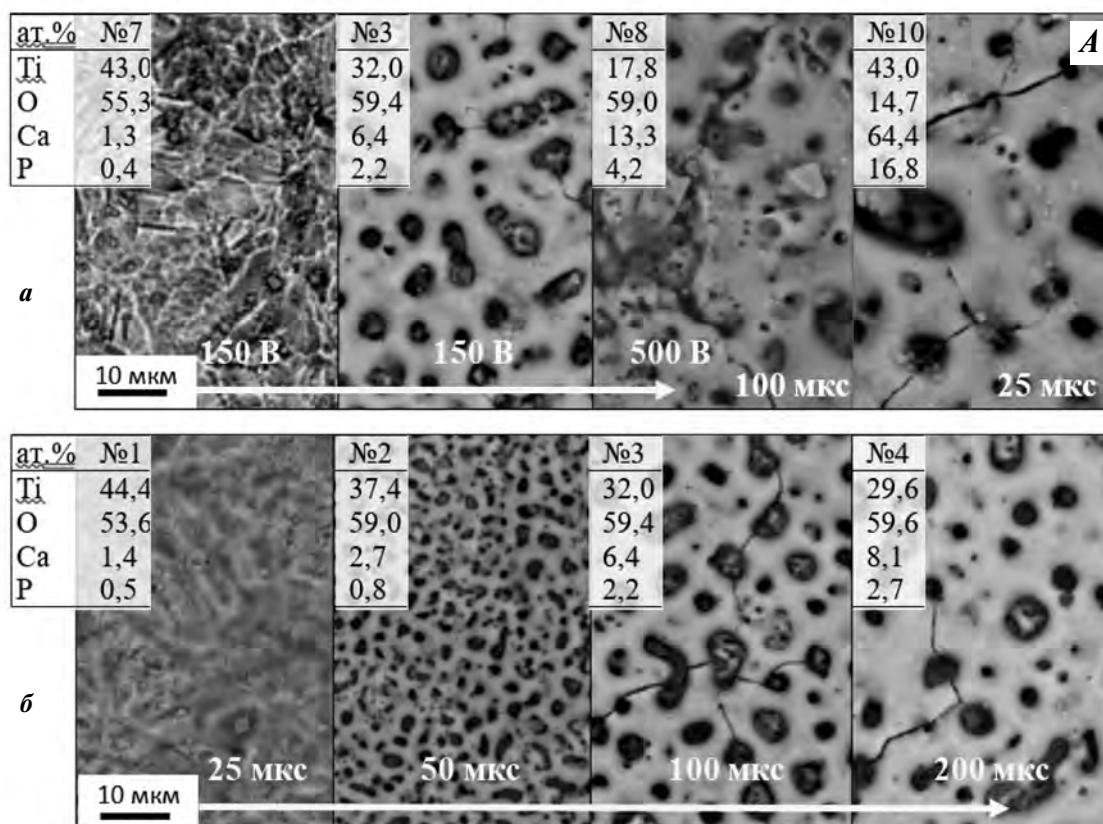


Рис. 1. Зависимости морфологии и структуры ПЭО-покрытий TiO_2 от напряжения (*а*) и длительности положительного импульса (*б*)

Структура *A* относится к покрытию, полученному при $U_1 = 500$ В, но при меньшей длительности импульса

Fig. 1. Dependences of the morphology and structure of PEO TiO_2 coatings on (*a*) voltage and (*b*) positive pulse duration
Structure *A* refers to the coating obtained at $U_1 = 500$ V, but with a shorter pulse duration

уменьшена (см. табл. 1, обр. 9 и 10). Интересно отметить, что при коротком импульсе $t_1 = 25$ мкс также удалось сформировать пористую структуру, чего не наблюдалось при $U_1 = 300$ В. Дальнейшие эксперименты по формированию TiO_2 -слоя проводили при напряжении 300 В.

На рис. 2 приведена поверхность образцов после испытаний в SBF, а на рис. 3 — дифрактограммы и спектры комбинационного рассеяния света (КРС) образцов, на которых наглядно видно влияние параметров осаждения на биосовместимость и структуру TiO_2 -покрытий. При повышении напряжения от 150 (обр. 7) до 500 В (обр. 8) на спектре КРС наблюдается увеличение амплитуды пиков в положениях $\nu = 445$ и 609 см^{-1} , которые соответствуют фазе рутила. В обр. 10, полученном при $U_1 = 500$ В и подаче короткого импульса, рутил является основной полиморфной модификацией оксида. Это согласуется с результатами [48],

Таблица 4. Химический состав ПЭО-покрытий TiO_2
Table 4. Chemical composition of PEO TiO_2 coatings

№ обр.	Содержание, ат. %			
	Ti	O	Ca	P
1	44,4	53,6	1,4	0,5
2	37,4	59,0	2,7	0,8
3	32,0	59,4	6,4	2,2
4	29,6	59,6	8,1	2,7
5	33,5	58,9	5,7	1,9
6	32,6	60,1	5,5	1,8
7	43,0	55,3	1,3	0,4
8	17,8	59,0	13,3	4,2
9	19,0	61,1	15,6	4,2
10	14,7	64,4	16,8	4,1
11	32,0	58,3	4,2	2,2
12	34,3	59,7	4,6	1,3

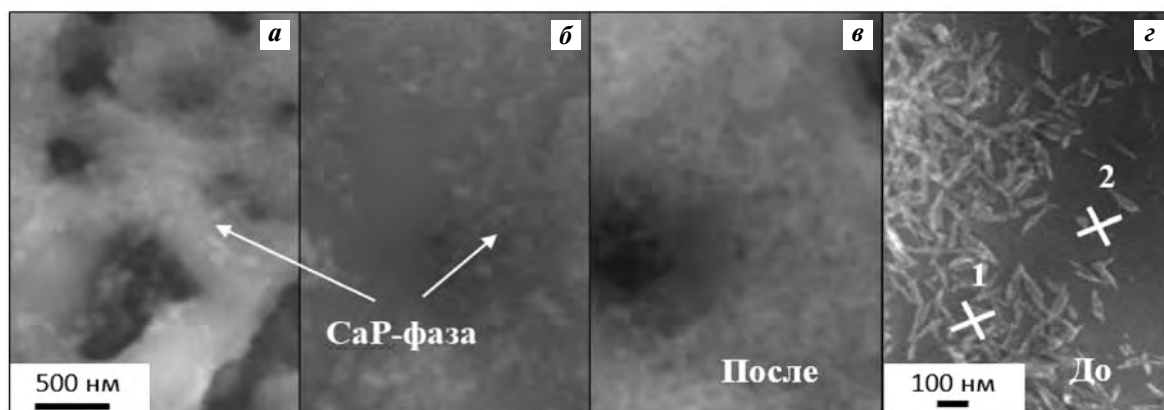


Рис. 2. Поверхности образцов 2 (*a*), 4 (*б*) и 10 после (*в*) и до (*г*) выдержки в растворе, имитирующем внутреннюю среду человека, в течение 14 дней

Fig. 2. Surfaces of samples 2 (*a*), 4 (*б*) and 10 after (*в*) and before (*г*) holding in a simulated body fluid (SBF) for 14 days

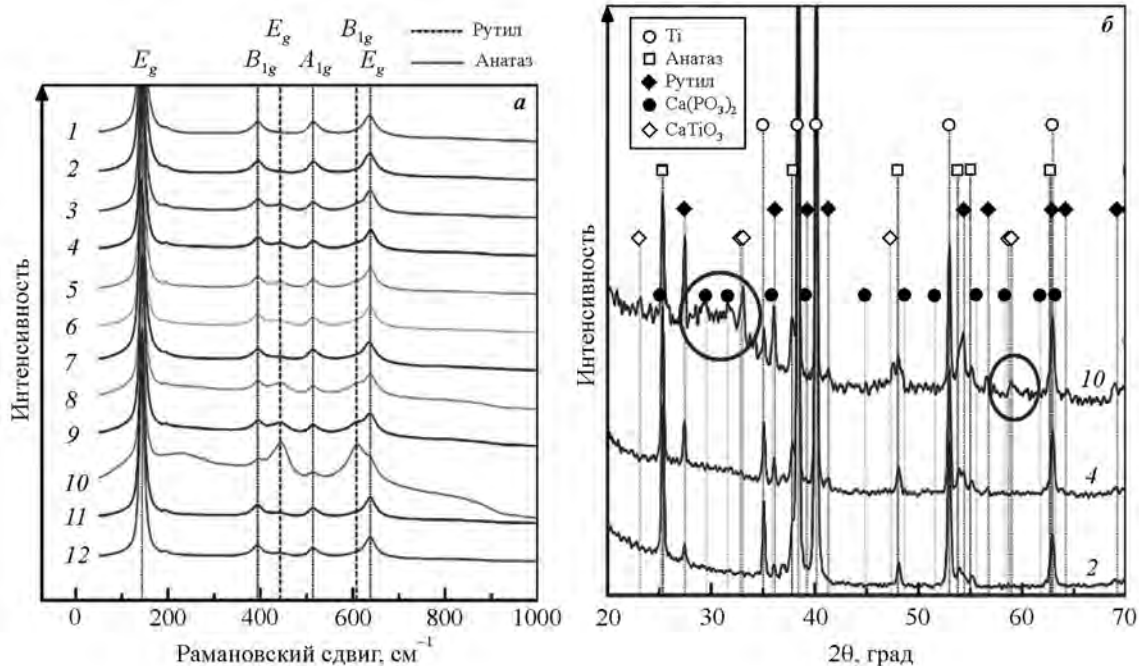


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния (*a*) и дифрактограммы (*б*) образцов, полученных при различных параметрах ПЭО

Окружностями выделены пики фаз на основе Ca и P

Fig. 3. Raman spectra (*a*) and X-ray diffraction patterns (*б*) of samples obtained at various PEO parameters

Peaks of phases based on Ca and P are highlighted in circles

где показано что появление фазы рутила связано с возникновением интенсивных микродуг на поверхности анода при высоких потенциалах. Кроме того, в спектре этого образца присутствовали сигналы от фазы на основе Ca и P (235 см^{-1}). Ее наличие было подтверждено рентгенофазовым анализом образца (на рис. 3, б соответствующие

пики в диапазоне углов $\theta = 30\div 33^\circ$ и $58\div 60^\circ$ выделены окружностями).

Дополнительно наличие фазы на основе Ca и P было подтверждено методом микрорентгеноспектрального анализа (МРСА). На поверхности обр. 10 наблюдали вытянутые наночастицы длиной до 100 нм и шириной до 20 нм. С помо-

Таблица 5. Состав различных участков поверхности покрытия 10

Table 5. Composition of various sections of the coating 10 surface

Область на рис. 2	Содержание, ат.%					
	Ti	O	Ca	P	C	Al
С кристаллами (т. 1)	28,7	65,5	2,3	1,1	2,1	0,2
Без кристаллов (т. 2)	34,3	61,6	1,6	0,7	1,5	0,2

стью МРСА установлено (табл. 5), что в зоне скопления этих кристаллитов концентрации Са и Р в 1,5 раза выше, чем в областях, свободных от частиц. Так как размер кристаллитов значительно меньше разрешения при МРСА, то данные в табл. 5 соответствуют качественной, а не количественной оценке состава областей съемки. Однако сопоставление снимка в обратно-отраженных электронах и данных МРСА позволяет сделать вывод, что частицы и покрытие вокруг них содержат разное количество Са и Р. Основываясь на этих рассуждениях, а также на результатах спектроскопии КРС и РФА (см. рис. 3), можно предположить, что эти частицы являются кристаллитами кальций-фосфатной фазы. Преимущественно эти частицы скапливаются в вогнутых участках поверхности и порах.

Влияние длительности положительного импульса

Формирование оксидного слоя и его пробой с образованием пор происходят на стадии положительного импульса, поэтому следующим исследуемым параметром была его длительность (t_1) при фиксированном значении напряжения на уровне $U_1 = 300$ В. На рис. 1, б показана морфология покрытий, полученных при различных значениях параметра t_1 .

При $t_1 = 25$ мкс поры не успевают сформироваться, и покрытие представляет собой плотный слой оксида. Вероятно, за столь короткий промежуток времени напряжение импульса не успевает достичь величины, необходимой для пробоя оксидного слоя и формирования пор. Увеличение t_1 до 50 мкс приводит к появлению мелких пор со средним размером 0,77 мкм, которые равномерно распределены по поверхности, а их плотность составляет 3,39 мкм⁻² (см. табл. 3). При этом концентрации Са и Р возрастают в 1,5 раза и, соответ-

ственно, составляют 2,7 и 0,8 ат.%. При $t_1 = 100$ мкс увеличивается неоднородность распределения пор по размеру, а их средний размер составляет 2,73 мкм (см. табл. 3). Форма пор становится не-сферической, концентрации Са и Р повышаются в 2 раза, а на поверхности ПЭО-покрытия появляются дефекты в виде трещин. При увеличении длительности импульса до 200 мкс поры становятся более овальными, их средний размер возрастает, плотность уменьшается, концентрации Са и Р в покрытии возрастают.

Таким образом, оптимальной морфологией поверхности обладают образцы, полученные при длительности импульса от 25 до 50 мкс. Однако недостатком этих режимов являются пониженные концентрации Са и Р.

Как следует из результатов РФА, увеличение t_1 приводит к увеличению в покрытии объемной доли рутила, который является более стабильной модификацией оксида титана. Так, при увеличении t_1 с 25 до 200 мкс содержание рутила увеличивается с 24 до 33 %.

Влияние длительности паузы между импульсами

Дополнительно было изучено влияние длительности паузы между импульсами (Δt) на структуру и состав покрытий (рис. 4, а). Выявлено, что этот параметр не оказывает на них существенного влияния. Каких-либо заметных изменений формы и размера пор не обнаружено. Однако увеличение времени паузы приводило к повышению концентраций Са и Р в покрытиях на 20 %. Максимальное содержание Са и Р наблюдалось при длительности паузы 50 мкс и соответственно составило 6,4 и 2,2 ат.%.

Влияние параметров отрицательного импульса

Отрицательный импульс не оказывает влияния на процесс формирования ПЭО-слоя, однако во время его действия образуются пузырьки водорода, границы которых на стадии положительного импульса способствуют формированию дугового разряда. Кроме того, во время отрицательного импульса происходит изменение ионного состава приповерхностного слоя, что приводит к изменению состава покрытия.

На рис. 4, б показана зависимость морфологии и состава покрытия от длительности (t_2) и напряжения (U_2) отрицательного импульса. Оба параметра

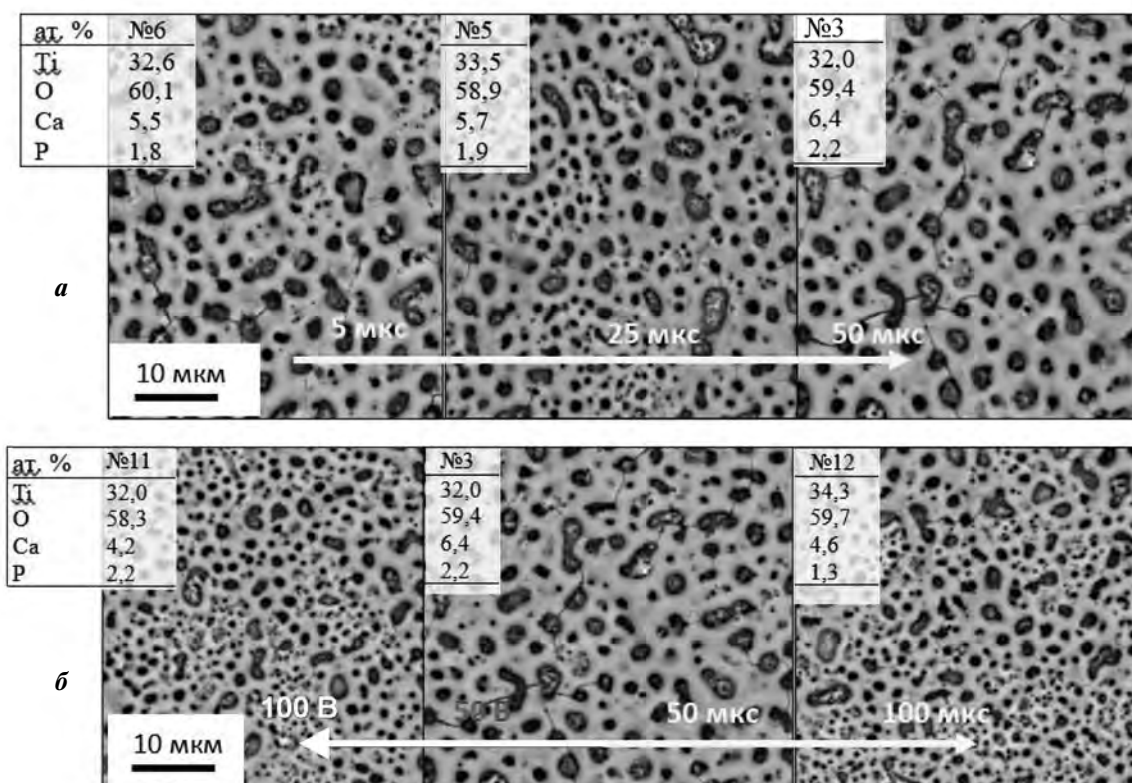


Рис. 4. Зависимости морфологии и состава поверхности ПЭО-покрытий TiO₂ от паузы между импульсами (а), а также от напряжения и длительности отрицательного импульса (б)

Fig. 4. Dependences of the morphology and surface composition of PEO TiO₂ coatings on the pause between pulses (а), as well as the voltage and negative pulse duration (б)

тра оказали аналогичное влияние на морфологию покрытия: увеличение U_2 с 50 до 100 В и t_2 с 50 до 100 мкс привело к уменьшению среднего размера пор с 2,73 до 1,37 мкм и повышению их поверхностной доли с 22,9 до 27 %. Увеличился разброс пор по размерам, изменилась их форма, а также снизились концентрации Са и Р в покрытии.

Повышение напряжения и длительности отрицательного импульса также привело к незначительному снижению содержания рутила в покрытии.

Обсуждение результатов

В процессе ПЭО на стадии положительного импульса происходят формирование диоксида титана и его последующий дуговой пробой с оплавлением TiO₂ в объеме, примыкающем к каналу пробоя. В зависимости от длины канала (толщины покрытия) и формы распределения расплавленного материала, определяемых длительностью и мощ-

ностью разряда, реализуются различные варианты формирования кратера в процессе кристаллизации. Возможны как образование беспористого покрытия, так и формирование пор различного размера.

При критически малых значениях напряжения и длительности импульса происходит окисление поверхности с формированием тонкого слоя TiO₂ без пробоев и оплавления. Определены пороговые значения напряжения и длительности положительного импульса (150 В и 25 мкс), при которых поры не образуются (см. рис. 1). Ниже этих значений формируется плотный оксидный слой, а TiO₂ в покрытии находится преимущественно в форме анатаза.

С точки зрения технологических параметров процесса существуют 2 пути формирования пористости: повышение напряжения и увеличение длительности импульса. Возможность управления пористостью покрытий TiO₂ за счет изменения напряжения положительного импульса ранее уже

подтверждалась в некоторых работах, однако ее изучали изолированно от остальных факторов [49].

При повышении напряжения положительного импульса увеличиваются размер пор и концентрации Са и Р в составе покрытия. Это связано с возрастанием мощности дуги, обеспечивающей плавление относительно крупной области и формирование крупной поры. Высокое напряжение также повышает шанс разрушения покрытий. Мощный электролитический разряд приводит к проникновению Са и Р вглубь материала, а высокая разница потенциалов обеспечивает интенсивный поток ионов к поверхности образца, что способствует повышению концентраций биоактивных компонентов в поверхностном слое (см. табл. 4).

При высоком напряжении формируются более мощные дуги и возрастает температура в области оплавления, что обеспечивает полноту протекания фазовых превращений и приводит к повышению содержания рутила (см. рис. 3). Прослеживается закономерность между содержанием фазы рутила и концентрациями Са и Р: чем выше доля рутила, тем большее количество биоактивных компонентов находится в покрытии. Кроме того, на поверхности обр. 10 с преобладанием рутила (см. рис. 3) были обнаружены наночастицы фазы на основе Са и Р (см. рис. 2).

Установлено, что размер и распределение пор по размеру сильно зависят не только от величины напряжения, но и от длительности положительного импульса. Это согласуется с работой [50], где было показано, что оба параметра определяют морфологию и физико-механические свойства покрытий. Во время короткого положительного импульса дуга, пробивая барьерный слой, гасится в том же месте, не успевая переместиться в другую область и объединиться с соседними дугами. В результате формируется структура с мелкими порами, равномерно распределенными по площади образца.

При повышении длительности положительного импульса увеличивается вероятность миграции дуг, которая приводит к формированию пор с несферической формой, а также к объединению нескольких дуг с образованием более крупных пор. В результате получается структура с неравномерной пористостью и преимущественно крупными порами овальной формы. Длительное время импульса, как и высокое напряжение, приводят к росту температуры вокруг поры, достаточной для завершения фазовых превращений и формирования

фазы рутила (см. рис. 3). Кроме того, увеличение длительности и напряжения импульса способствует возникновению в слое высоких термических напряжений из-за градиента температур, что вызывает появление дефектов в виде трещин между порами.

Предполагалось, что реализация биполярной схемы позволит обеспечить на стадии отрицательного импульса подвод к поверхности образца положительных ионов биоактивных компонентов (Са и Р), которые затем проникнут в оксидный слой в процессе формирования ПЭО-покрытия на положительной стадии импульса. Однако увеличение напряжения и длительности отрицательного импульса, напротив, способствовало снижению концентраций Са и Р в покрытии, а также сопровождалось уменьшением содержания рутила, что подтверждает закономерность, выявленную ранее.

Эксперимент по определению биосовместимости покрытий TiO_2 , легированных Са и Р, был проведен для образцов, полученных по режимам 2, 4 и 10, которые наиболее сильно отличались по составу и структуре (см. рис. 2). При этом наличие Са- и Р-содержащей фазы после ПЭО было обнаружено только на поверхности обр. 10. После выдержки в течение 14 дней в растворе, имитирующем внутреннюю среду организма, новые выделения Са- и Р-содержащей фазы наблюдались на поверхности всех трех исследуемых образцов. Поверхность обр. 10 была покрыта плотным слоем частиц на основе Са и Р. Можно предположить, что наночастицы Са- и Р-содержащей фазы после ПЭО являются дополнительными центрами зарождения кристаллитов апатита. В составе обр. 10 наибольшее содержание рутила, что подтверждает данные о том, что наличие этой фазы благоприятно для формирования апатитового слоя при выдержке в SBF, так как она способна отрицательно заряжаться и адсорбировать ионы Ca^{2+} [42].

Интересно отметить, несмотря на то, что в обр. 2 содержалось меньшее количество Са и Р, его поверхность была покрыта более плотным слоем апатита по сравнению с обр. 4. Возможно, наличие пор диаметром 1 мкм в обр. 2 является оптимальным с точки зрения формирования наночастиц апатита при взаимодействии легированной Са и Р поверхности TiO_2 со средой. Известно, что помимо концентрации и соотношения Са и Р важным параметром, определяющим биосовместимость материала, является шероховатость поверхности [42].

Выводы

1. Среди исследованных параметров процесса плазменного электролитического окисления (напряжение, длительность импульса и паузы между импульсами) наибольшее влияние на морфологию и состав поверхности TiO_2 -покрытий с добавками Са и Р оказывают параметры положительного импульса. Концентрации Са и Р, содержание рутила, а также размер пор увеличиваются при возрастании напряжения и увеличении длительности положительного импульса.

2. Поверхность ПЭО-покрытий TiO_2 способствует росту кристаллитов Са- и Р-содержащей фазы при их выдержке в растворе, имитирующем внутреннюю среду организма. Показано, что количество апатитоподобного слоя зависит от содержания Са и Р в составе TiO_2 -слоя, а также размера и распределения пор.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-38-90249\19.

Acknowledgments: The reported study was funded by RFBR as part of Scientific Project № 19-38-90249\19.

Литература/References

1. Ratner B.D., Hoffman A.S., Schoen A.S., Lemons J.E. Biomaterials science: An introduction to materials in medicine. Oxford: Elsevier, 2004.
2. Brånemark P.-I., Zarb G., Albrektsson T. Introduction to osseointegration. In: *Tissue-integrated prostheses: Osseointegration in clinical dentistry*. Chicago: Quintessence Publ. Co., 1985.
3. Albrektsson T., Brånemark P.-I., Hansson H.A., Lindström J. Osseointegrated titanium implants: Requirements for ensuring a long-lasting, direct bone-to-implant anchorage in man. *Acta Orthop.* 1981. Vol. 52. No. 2. P. 155–170. DOI: 10.3109/17453678108991776.
4. Tengvall P., Lundström I. Physico-chemical considerations of titanium as a biomaterial. *Clin. Mater.* 1992. Vol. 9. No. 2. P. 115–134. DOI: 10.1016/0267-6605(92)90056-Y.
5. Hallam P., Haddad F., Cobb J. Pain in the well-fixed, aseptic titanium hip replacement. The role of corrosion. *J. Bone Jt. Surg. Ser. B.* 2004. Vol. 86. No. 1. P. 27–30. DOI: 10.1302/0301-620X.86B1.14326.
6. Urban R.M., Jacobs J.J., Gilbert J.L., Galante J.O. Migration of corrosion products from modular hip prostheses. Particle microanalysis and histopathological findings. *J. Bone Jt. Surg. Ser. A.* 1994. Vol. 76. No. 9. P. 1345–1359. DOI: 10.2106/00004623-199409000-00009.
7. Manam N.S., Harun W.S.W., Shri D.N.A., Ghani S.A.C., Kurniawan T., Ismail M.H., Ibrahim M.H.I. Study of corrosion in biocompatible metals for implants: A review. *J. Alloys Compd.* 2017. Vol. 701. P. 698–715. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.01.196.
8. Siddiqi A., Payne A.G.T., De Silva R.K., Duncan W.J. Titanium allergy: Could it affect dental implant integration? *Clin Oral Implants Res.* 2011. Vol. 22. No. 7. P. 673–680. DOI: 10.1111/j.1600-0501.2010.02081.x.
9. Egusa H., Ko N., Shimazu T., Yatani H. Suspected association of an allergic reaction with titanium dental implants: A clinical report. *J. Prosthet. Dent.* 2008. Vol. 100. No. 5. P. 344–347. DOI: 10.1016/S0022-3913(08)60233-4.
10. Sollazzo V., Vincenzo M.D., Pezzetti F., Scarano A., Piattelli A., Massari L., Brunelli G., Carinci F. Anatase coating improves implant osseointegration in vivo. *J. Craniofac. Surg.* 2007. Vol. 18. No. 4. P. 806–810. DOI: 10.1097/scs.0b013e3180a7728f.
11. Yerokhin A.L., Nie X., Leyland A., Matthews A., Dowey S.J. Plasma electrolysis for surface engineering. *Surf. Coat. Technol.* 1999. Vol. 122. No. 2-3. P. 73–93. DOI: 10.1016/S0257-8972(99)00441-7.
12. Ракош А.Г., Бардин И.В. Микродуговое оксидирование легких сплавов. *Металлург.* 2010. No. 6. С. 58–61. Rakoch A.G., Bardin I.V. Microarc oxidation of light alloys. *Metallurg.* 2010. No. 6. P. 58–61 (In Russ.).
13. Dong Q., Chen C., Wang D., Ji Q. Research status about surface modification of biomedical Ti and its alloys by micro-arc oxidation. *Surf. Rev. Lett.* 2006. Vol. 13. No. 1. P. 35–43. DOI: 10.1142/S0218625X06007792.
14. Mortazavi G., Jiang J., Meletis E.I. Investigation of the plasma electrolytic oxidation mechanism of titanium. *Appl. Surf. Sci.* 2019. Vol. 488. P. 370–382. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.05.250.
15. Quintero D., Galvis O., Calderón J. A., Castaño J. G., Echeverría F. Effect of electrochemical parameters on the formation of anodic films on commercially pure titanium by plasma electrolytic oxidation. *Surf. Coat. Technol.* 2014. Vol. 258. P. 1223–1231. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2014.06.058.
16. Cimenoglu H., Gunyuz M., Kose G. T., Baydogan M., Uğurlu F., Sener C. Micro-arc oxidation of $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ and $\text{Ti}_6\text{Al}_7\text{Nb}$ alloys for biomedical applications. *Mater. Charact.* 2011. Vol. 62. No. 3. P. 304–311. DOI: 10.1016/j.matchar.2011.01.002.
17. Reshadi F., Faraji G., Baniassadi M., Tajeddini M. Surface modification of severe plastically deformed ultrafine grained pure titanium by plasma electrolytic oxidation. *Surf. Coat. Technol.* 2017. Vol. 316. P. 113–121. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2017.03.016.
18. Wang Q., Hu H., Qiao Y., Zhang Z., Sun J. Enhanced performance of osteoblasts by silicon incorporated porous

- TiO₂ coating. *J. Mater. Sci. Technol.* 2012. Vol. 28. No. 2. P. 109—117. DOI: 10.1016/S1005-0302(12)60030-9.
19. Li Y., Wang W., Li H., Lei J., Qi M. Formation and *in vitro*/*in vivo* performance of «cortex-like» micro/nano-structured TiO₂ coatings on titanium by micro-arc oxidation. *Mater. Sci. Eng. C.* 2018. Vol. 87. P. 90—103. DOI: 10.1016/j.msec.2018.02.023.
20. Della Valle C., Rondelli G., Cigada A., Bianchi A. E., Chiesa R. A novel silicon-based electrochemical treatment to improve osteointegration of titanium implants. *J. Appl. Biomater. Funct. Mater.* 2012. Vol. 11. No. 2. P. 106—116. DOI: 10.5301/JABFM.2012.9419.
21. Santos-Coquillat A., Gonzalez Tenorio R., Mohedano M., Martinez-Campos E., Arrabal R., Matykina E. Tailoring of antibacterial and osteogenic properties of Ti₆Al₄V by plasma electrolytic oxidation. *Appl. Surf. Sci.* 2018. Vol. 454. P. 157—172. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.04.267.
22. Santos-Coquillat A., Mohedano M., Martinez-Campos E., Arrabal R., Pardo A., Matykina E. Bioactive multi-elemental PEO-coatings on titanium for dental implant applications. *Mater. Sci. Eng. C.* 2019. Vol. 97. P. 738—752. DOI: 10.1016/j.msec.2018.12.097.
23. Gittens R.A., McLachlan T., Olivares-Navarrete R., Cai Y., Berner S., Tannenbaum R., Schwartz Z., Sandhage K.H., Boyan B.D. The effects of combined micron-/submicron-scale surface roughness and nanoscale features on cell proliferation and differentiation. *Biomaterials.* 2011. Vol. 32. No. 13. P. 3395—3403. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2011.01.029.
24. Santos-Coquillat A., Martínez-Campos E., Mohedano M., Martínez-Corriá R., Ramos V., Arrabal R., Matykina E. In vitro and in vivo evaluation of PEO-modified titanium for bone implant applications. *Surf. Coat. Technol.* 2018. Vol. 347. P. 358—368. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2018.04.051.
25. Riehle M.O., Dalby M.J., Johnstone H., MacIntosh A., Afrossman S. Cell behaviour of rat calvaria bone cells on surfaces with random nanometric features. *Mater. Sci. Eng. C.* 2003. Vol. 23. No. 3. P. 337—340. DOI: 10.1016/S0928-4931(02)00282-5.
26. Buser D., Schenk R.K., Steinemann S., Fiorellini J.P., Fox C.H., Stich H. Influence of surface characteristics on bone integration of titanium implants. A histomorphometric study in miniature pigs. *J. Biomed. Mater. Res.* 1991. Vol. 25. No. 7. P. 889—902. DOI: 10.1002/jbm.820250708.
27. Raines A.L., Olivares-Navarrete R., Wieland M., Cochran D.L., Schwartz Z., Boyan B.D. Regulation of angiogenesis during osseointegration by titanium surface microstructure and energy. *Biomaterials.* 2010. Vol. 31. No. 18. P. 4909—4917. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2010.02.071.
28. Tian Y., Ding S., Peng H., Lu S., Wang G., Xia L., Wang P. Osteoblast growth behavior on porous-structure titanium surface. *Appl. Surf. Sci.* 2012. Vol. 261. P. 25—30. DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.07.035.
29. Greiner A.M., Sales A., Chen H., Biela S.A., Kaufmann D., Kemkemer R. Nano- and microstructured materials for in vitro studies of the physiology of vascular cells. *Beilstein J. Nanotechnol.* 2016. Vol. 7. No. 1. P. 1620—1641. DOI: 10.3762/bjnano.7.155.
30. Rupp F., Scheideier L., Olshanska N., De Wild M., Wieland M., Geis-Gerstorfer J. Enhancing surface free energy and hydrophilicity through chemical modification of microstructured titanium implant surfaces. *J. Biomed. Mater. Res. Pt. A.* 2002. Vol. 76. No. 2. P. 323—334. DOI: 10.1002/jbm.a.30518.
31. Rao X., Chu C.L., Sun Q., Zheng Y.Y. Fabrication and apatite inducing ability of different porous titania structures by PEO treatment. *Mater. Sci. Eng. C.* 2016. Vol. 66. P. 297—305. DOI: 10.1016/j.msec.2016.04.038.
32. Sul Y. T., Johansson C. B., Jeong Y., Wennerberg A., Albrektsson T. Resonance frequency and removal torque analysis of implants with turned and anodized surface oxides. *Clin. Oral Implants Res.* 2002. Vol. 13. No. 3. P. 252—259. DOI: 10.1034/j.1600-0501.2002.130304.x.
33. Krząkała A., Kazek-Kęsik A., Simka W. Application of plasma electrolytic oxidation to bioactive surface formation on titanium and its alloys. *RSC Advances.* 2013. Vol. 3. No. 43. P. 19725—19743. DOI: 10.1039/c3ra43465f.
34. Torres-Ceron D.A., Restrepo-Parra E., Acosta-Medina C.D., Escobar-Rincon D., Ospina-Ospina R. Study of duty cycle influence on the band gap energy of TiO₂/P coatings obtained by PEO process. *Surf. Coat. Technol.* 2019. Vol. 375. P. 221—228. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2019.06.021.
35. Montazeri M., Dehghanian C., Shokouhfar M., Baradaran A. Investigation of the voltage and time effects on the formation of hydroxyapatite-containing titania prepared by plasma electrolytic oxidation on Ti—6Al—4V alloy and its corrosion behavior. *Appl. Surf. Sci.* 2011. Vol. 257, No. 16. P. 7268—7275. DOI: 10.1016/j.apsusc.2011.03.103.
36. Du Q., Wei D., Wang Y., Cheng S., Liu S., Zhou Y., Jia D. The effect of applied voltages on the structure, apatite-inducing ability and antibacterial ability of micro arc oxidation coating formed on titanium surface. *Bioact. Mater.* 2018. Vol. 3. No. 4. P. 426—433. DOI: 10.1016/j.bioactmat.2018.06.001.
37. Sedelnikova M.B., Komarova E. G., Sharkeev Y.P., Ugodchikova A.V., Tolkacheva T.V., Rau J.V., Buyko E.E., Ivanov V.V., Sheikin V.V. Modification of titanium surface via Ag-, Sr- and Si-containing micro-arc calcium phosphate coating. *Bioact. Mater.* 2019. Vol. 4. P. 224—235. DOI: 10.1016/j.bioactmat.2019.07.001.

38. Wang Y., Jiang B., Lei T., Guo L. Dependence of growth features of microarc oxidation coatings of titanium alloy on control modes of alternate pulse. *Mater. Lett.* 2004. Vol. 58. No. 12-13. P. 1907–1911. DOI: 10.1016/j.matlet.2003.11.026.
39. Zhang X., Yang L., Lu X., Lv Y., Jiang D., Yu Y., Peng Z., Dong Z. Characterization and property of dual-functional Zn-incorporated TiO₂ micro-arc oxidation coatings: The influence of current density. *J. Alloys Compd.* 2019. Vol. 810. P. 151893. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.151893.
40. Кучмин И.Б., Нечаев Г.Г. Плотность тока как определяющий параметр процесса микродугового оксидирования. *Вестник СГТУ*. 2013. No. 1. С. 62–65.
Kuchmin I.B., Nechaev G.G. Current density as defining parameter of microdual oxidation process. *Vestnik SGTU*. 2013. No. 1. P. 62–65 (In Russ.).
41. Ntomprougkidis V., Martin J., Nominé A., Henrion G. Sequential run of the PEO process with various pulsed bipolar current waveforms. *Surf. Coat. Technol.* 2019. Vol. 374. P. 713–724. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2019.06.057.
42. Гнеденков С.В., Шаркеев Ю.П., Синебрюхов С.Л., Хрисанфова О.А., Легостаева Е.В., Завидная А.Г., Пузь А.В., Хлусов И.А. Формирование и свойства биоактивных покрытий на титане. *Перспективные материалы*. 2011. No. 2. С. 33–37.
Gnedenkov S.V., Sharkeev Yu.P., Sinebryukhov S.L., Khrisanfova O.A., Legostaeva E.V., Zavidnaya A.G., Puz' A.V., Khlusov I.A. Formation and properties of bioactive coatings on titanium. *Perspektivnye materialy*. 2011. No. 2. P. 33–37 (In Russ.).
43. Ракоч А.Г., Баутин В.А., Бардин И.В., Ковалев В.Л. Механизм и кинетические особенности микродугового оксидирования магниевого сплава МЛ5ПЧ в электролитах, содержащих NH₄F. *Коррозия: Материалы, защита*. 2007. No. 9. С. 7–13.
Rakoch A.G., Bautin V.A., Bardin I.V., Kovalev V.L. The mechanism and kinetic features of microdual oxidation of magnesium alloy ML5PCh in electrolytes containing NH₄F. *Korroziya: Materialy, zashchita*. 2007. No. 9. P. 7–13 (In Russ.).
44. Синебрюхов С.Л. Композиционные многофункциональные покрытия, сформированные на металлах и сплавах методом плазменного электролитического оксидирования: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Владивосток: ИХ ДВО РАН, 2013.
Sinebryukhov S.L. Composite multifunctional coatings formed on metals and alloys by plasma electrolytic oxidation: Abstract of the Diss. of PhD. Vladivostok: IKh DVO RAN, 2013 (In Russ.).
45. Marques M., Laobenberg R., Almukainzi M. Simulated biological fluids with possible application in dissolution testing. *Dissolut Technol.* 2011. Vol. 18. P. 15–28.
46. Ponomarev V.A., Orlov E.A., Malikov N.A., Tarasov Y.V., Sheveyko A.N., Permyakova E.S., Kuptsov K.A., Dyatlov I.A., Ignatov S.G., Ilitskaya A.S., Gloushankova N.A., Subramanian B., Shtansky D.V. Ag(Pt) nanoparticles-decorated bioactive yet antibacterial Ca- and P-doped TiO₂ coatings produced by plasma electrolytic oxidation and ion implantation. *Appl. Surf. Sci.* 2020. Vol. 516. P. 146068.
47. Ракоч А.Г., Бардин И.В., Ковалев В.Л., Аванесян Т.Г. Микродуговое оксидирование легких конструкционных сплавов Ч. 1. Основные представления о микродуговом оксидировании легких конструкционных сплавов. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2011. No. 2. С. 58–62.
Rakoch A.G., Bardin I.V., Kovalev V.L., Avanesyan T.G. Microdual oxidation of light structural alloys. Pt. 1. Basic ideas about microdual oxidation of light structural alloys. *Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya*. 2011. No. 2. P. 58–62 (In Russ.).
48. Гордиенко П.С., Гнеденков С.В. Микродуговое оксидирования титана и его сплавов. Владивосток: Дальнаука, 1997.
Gordienko P.S., Gnedenkov S.V. Microdual oxidation of titanium and its alloys. Vladivostok: Dal'nauka, 1997 (In Russ.).
49. Колобов Ю.Р., Дручинина О.А., Иванов М.Б., Сирота В.В., Лазебная М.А., Храмов Г.В., Трусова Я.В., Сергеева Н.С., Свиридова И.К. Формирование пористых комбинированных покрытий на титановых сплавах ВТ6 и ВТ16 методом микродугового оксидирования. *Нано- и микросистемная техника*. 2009. No. 2 (103). С. 48–54.
Kolobov Yu.R., Druchinina O.A., Ivanov M.B., Sirota V.V., Lazebnaya M.A., Khramov G.V., Trusova Ya.V., Sergeeva N.S., Sviridova I.K. Formation of porous combined coatings on titanium alloys VT6 and VT16 by microdual oxidation. *Nano- i mikrosistemnaya tekhnika*. 2009. No. 2 (103). P. 48–54 (In Russ.).
50. Седельникова М.Б., Шаркеев Ю.П., Комарова Е.Г., Толкачева Т.В. Влияние параметров процесса микродугового оксидирования на формирование и свойства биопокровов на основе волластонита и фосфатов кальция. *Физика и химия обработки материалов*. 2016. No. 6. С. 57–63.
Sedel'nikova M.B., Sharkeev Yu.P., Komarova E.G., Tolkacheva T.V. Influence of microdual oxidation process parameters on formation and properties of biocovens based on wollastonite and calcium phosphates. *Fizika i khimiya obrabotki materialov*. 2016. No. 6. P. 57–63.