



Модификации поверхности ТИТАНОВЫХ ИМПЛАНТАТОВ

Surface modifications of the titanium implants

А. Потапчук

И. Шаркань

М. Сичка

О. Кикинеши

Л. Дароци

И. Сакалош

И. Трикур

В. Кикинеши

Ч. Гегедуш

Резюме. Свойства титановых имплантатов в значительной мере обеспечиваются как макро – и микроструктурой поверхности в целом, так и химическим составом и структурой переходных слоев, в первую очередь оксидов титана и покрытий из биоактивных материалов. В работе приведены результаты исследований процессов формирования поверхности чистого Ti при импульсно-лазерной и плазменно-дуговой обработке, при которой могут образовываться микроструктуры из изменением или сохранением фазы Ti, а также покрытия с гидроксилапатита и трикальцийфосфата, которые накладываются на эти структуры с формированием сложных переходных слоев.

Abstract. The properties of the titanium implants are secured to the great extent by macro- and microstructure of the surface as a whole, and by the chemical composition and the structure of the intermediate layers, firstly the titanium oxides and coatings from bioactive materials. In the paper we present the results of the investigational processes of the formation of the surface of the clean Ti in the course of the impulse-laser and plasma- arc treatment, when the microstructures with the change or reservation of the Ti phase may form, and also the coatings with hydroxyapatite and tricalciumphosphates, that overlay on these structures with forming the complex intermediate oxide layers.

Титан (Ti) – один из самых известных имплантационных материалов который из-за высоких механических характеристик, коррозионной стойкости, хорошей износостойкости и биосовместимости широко используется в хирургии, травматологии и стоматологии [1]. В результате многочисленных исследований [1,2] установлено, что биологический аспект взаимодействия, формирования жизнеспособности ткани организма в интерфейсе с небиологическим материалом существенно зависит от модификации его поверхности, например, увеличение толщины оксидной пленки и придание шероховатости, текстурированности и нанесения различных кальций-фосфатных слоев на поверхности эндоссальной части имплантата, влияющим на динамику и уровень остеоинтеграционных процессов.

Оптимизация поверхности, глубинные размеры текстурированной поверхности в диапазоне 4–12 мкм, адекватная средней величине мезенхи-

мальных клеток, способствует большей адгезии остеогенных клеток, активности специфических белков и факторов роста, что позволяет увеличить площадь костной интеграции и уменьшить уровень механических напряжений в структуре кости вокруг имплантата [3,4].

Интеграция с костной тканью может быть улуч-

шена и усилена наличием биоактивных материалов на поверхности, с различным покрытием из фосфата кальция. Биоактивные, остео-кондуктивные гидроксилапатит (ГА) $(Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2)$, трикальцийфосфат (ТКФ) $(Ca_3(PO_4)_2)$ и другие кальций-фосфатсодержащие материалы способствуют контактному остеогенезу [5,6]. В то

А. Потапчук, стоматологический факультет, Ужгородский национальный университет, ул.Можайского, 1А, 88000, Ужгород, Украина

И. Шаркань, физический факультет, Ужгородский национальный университет, ул.Волошина, 54, 88000, Ужгород, Украина

М. Сичка, физический факультет, Ужгородский национальный университет, ул.Волошина, 54, 88000, Ужгород, Украина

О. Кикинеши, Факультет науки, Дебреценский университет, Н-4010 Дебрецен, А.С.2, Венгрия

Л. Дароци, Факультет науки, Дебреценский университет, Н-4010 Дебрецен, А.С.2, Венгрия

И. Сакалош, Ужгородский национальный университет, ул. Волошина, 54, 88000, Ужгород, Украина

И. Трикур, физический факультет, Ужгородский национальный университет, ул.Волошина, 54, 88000, Ужгород, Украина

В. Кикинеши, Стоматологический факультет, Дебреценский университет, Н-4010 Дебрецен, А.С.2, Венгрия

Ч. Гегедуш, Стоматологический факультет, Дебреценский университет, Н-4010 Дебрецен, А.С.2, Венгрия

же время есть сообщения, что иногда эффективность отдаленных результатов лечения, механическая устойчивость и растворимость такого покрытия не совсем удовлетворительная [1]. Поэтому проводятся дальнейшие исследования и совершенствования технологий нанесения и улучшения их параметров используя осаждение ГА импульсным лазером [7] или формирование градиентных Al_2O_3 -ГА, TiO_2 -ГА структур с помощью плазмы [8,9].

Вопрос контролируемой шероховатости поверхности, ее стабильность, характеристики покрытий из фосфата кальция с определенным химическим составом и структурой требует дальнейшего исследования. По нашему мнению целесообразно использование различных, эффективных технологий изменения поверхности, для улучшения остеоинтеграционных процессов при различных клинических случаях имплантации.

Исследования, связанные с титановыми имплантатами, начинаются с механической, химической или плазменной обработки образца. Такая обработка позволяет удалить посторонние вещества на поверхности а также формирует определенные виды морфологии поверхности при оптимальной 1,5–12 мкм шероховатости.

В работе [10] проведено комбинированный цикл полировки поверхности и определения характеристик с помощью наносекундных импульсов эксимерного лазера. Авторами работы [11] были использованы ИК лазерные импульсы высокой интенсивности для того, чтобы изменить поверхность титановых дентальных имплантатов. Оксид титана почти всегда покрывает поверхность Ti и такой слой различной толщины и структуры появляется после всех видов грубой обработки

поверхности и даже в условиях нормальной атмосферы. Наличие тонкого (~20 нм) или более толстого оксидного слоя, как правило, не является предметом дискуссии, когда морфологию поверхности изучают в 1–100 мкм масштабе, при этом некоторые ученые фокусируют внимание только на параметрах слоя из оксида титана на поверхности [12], роль которого в остеоинтеракции еще не до конца проанализирована. Лазерное формирование поверхности Ti является одним из наиболее приемлемых и чистых (с широким диапазоном температур, времени, изменением параметров окружающей среды во время обработки) и может быть скомбинированым с механическими и химическими модификациями. Нами был предложен метод создания ГА структуры на поверхности Ti путем обработки импульсным лазером [13], который позже был подтвержден в работе [14]. Дальнейшая разработка этого нового метода обработки импульсным Nd: YAG лазером поверхности титана при наличии ГА и ТКФ была сфокусирована на исследовании структуры и состава полученных покрытий.

Материалы и методы исследования

Образцы для лазерной или плазменной обработки вырезались размером $10 \times 10 \times 2$ мм³ из титана марки BS2TA2 и подвергались струеабразивной обработке, после чего подложку обдували сжатым воздухом для удаления частиц абразива с поверхности и очищали ультразвуком в этиловом спирте и дистиллированной воде. Эти образцы использовались для лазерной обработки с (или) без фосфатов кальция (КФ). Обработка лазером поверхности титана, покрытого кальций фосфатами проводилась путем про-

стого прижатия порошка прозрачным покровным стеклом к поверхности Ti или порошок смешивали с адгезивом и наносили на поверхность Ti. Первая серия выходных образцов была покрыта слоем гранул ГА средним размером 40 мкм, которые, в свою очередь, состоят из меньших 1–2 мкм гранул (Синтекоств, продукт Института материаловедения АН Украины, Киев). Вторая серия была покрыта слоем ТКФ гранул со средним размером 10 мкм (REANAL, Венгрия). Если слой КФ гранул был сформирован при нанесении адгезива содержащего ГА или ТКФ, образцы предварительно высушивали и отжигали для удаления адгезива.

Лазерная обработка поверхности проводилась в камере в условиях нормальной атмосферы, используя Nd: YAG лазер с длиной волны 1.06 мкм (рис. 1), с регулируемой длительностью л и энергией импульса в диапазоне 3–5 мс и 2–8 Дж соответственно. Сфокусированные лазерные импульсы взаимодействуют с поверхностью площадью 2–4 мм². Если используется специальная цилиндрическая линза, возможно более однородное сканирование большей площади. Данная система позволяла сканировать поверхность с/ без перекрытия лазерных импульсов и получить поверхность частично или полностью облученную и в случае модификации поверхности кальций фосфатными соединениями получить большие или частично КФ (рис. 2).

Плазменная обработка проводилась на плазменно-дуговой установке КИЕВ-6, рабочим газом которой был воздух. Покрытие гидроксидом титана наносили плазменно-дуговым методом на этой же установке. Распыление проводилось генератором при

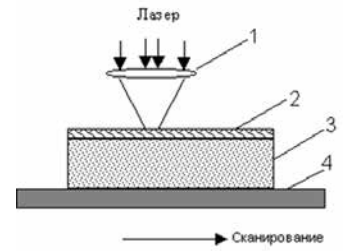


Рис. 1. Экспериментальная установка лазерной обработки.
1 – линза, 2 – слой КФ, 3 – Ti подложка, 4 – система сканирования

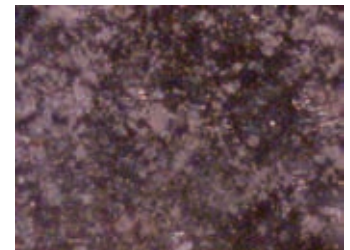


Рис. 2. Поверхность Ti, покрытая ГА после обработки импульсным лазером

Таблица 1.

Данные рентгеноспектрального анализа поверхности титана облученного лазером и плазмой

Лазерная обработка			Плазменная обработка	
Элемент	Масса %	Атом %	Масса %	Атом %
C	0,318	0,5997	3,484	6,3573
N	6,467	10,4118	4,013	6,5355
O	45,842	64,7791	48,357	66,3966
Al	1,008	0,8451	0,115	0,0958
Ti	46,046	21,7480	43,728	20,4908
Pt			0,303	0,0340

мощности 23 кВт, расстояние до образца было 10 см, температура плазмы на поверхности составляла 2600 К, скорость доставки ГА порошка к плазме была 17 г/мин. При таких условиях поверхность Ti может быть расплавленной.

Поверхностная морфология исследовалась оптическим микроскопом (Карл Цейс, AXIOTEC), а также растровым электронным микроскопом («Hitachi» S-4300). Сечение образца вдоль траектории лазерных импульсов делалось для определения профиля распределения состава по глубине структуры. Усредненный состав верхней части покрытия был определен энергетическим дисперсионным рентгенографическим анализом (EDX) и электронным микронзондовым анализатором EPMA, композиционный профиль был измерен по поперечному сечению образца.

Экспериментальные результаты и обсуждение

а) Обработка поверхности титана лазерными и плазменными пучками

На первом этапе нас интересовали титановые оксидные поверхности, которые сами по себе привлекают внимание благодаря их физическим и химическим свойствам, биосовместимости и биоинертности [11]. С фундаментальной точки зрения процесс лазерного окисления

поверхностей характеризуется постепенным изменением оптических свойств мишени, обусловленной увеличением температуры поверхности и образованием окислов, что в свою очередь влияет на дальнейшее поглощение лазерной энергии [15]. Лазерный метод окисления поверхности преобладает классическую тепловую обработку, так как незначительное время обработки и хороший пространственный контроль открывает возможность для роста окиси на определенной площади, и при этом избегается изменение физических свойств всего объема материалов. Это особенно актуально при обработке титана, так как Ti при нагревании выше 1158 К [11] имеет фазовый переход из α в β фазу, которая может иметь место и при формировании сложных покрытий.

Для нанесения кальций фосфатных покрытий на титановые имплантаты в основном используют плазменные и лазерные технологии с использованием различных рабочих газовых сред. На начальной стадии таких процессов проходит взаимодействие высокоэнергетических плазменных и лазерных пучков с поверхностью непокрытого материала имплантата. В случае титанового имплантата проходит взаимодействие как с окислительным слоем образованным на поверхности Ti, так и с самим материалом, поскольку толщина окисной пленки составляет несколько микрон. Кроме того, для лазеров с излучением видимого и ближнего ИК диапазона, TiO_2 является прозрачным. Для эксимерных лазеров, с излучением в УФ диапазоне и CO_2 лазеров с излучением в средней ИК спектральной области, TiO_2 непрозрачен, что приводит к еще большему взаимодействию с ним лазерного пучка.

Нами проводились исследования процесса окисления поверхности титана под действием импульсного Nd: YAG ($\lambda = 1.064$ мкм) лазерного излучения на воздухе и плазменно-дуговым методом.

Образцы, которые подвергались лазерной или плазменной обработке были изготовлены по выше описанной методике. Обработка лазером проводилась одиночными импульсами интенсивностью ниже порога плавления титана ($P = 4,05 \times 10^4$ Вт/см²). Облучение плазмой поверхности титанового образца, который размещался на водяном охладителе проводилось генератором при мощности 23 кВт, расстояние до образца было 10 см, температура плазмы на поверхности была 2600 К в течение 4 с. Цвет обработанной поверхности лазерной системой с коэффициентом перекрытия лазерных импульсов равным $K = 0,5$ так и плазмой был темно-голубой.

Анализ показал, что как при воздействии лазерного излучения так и при плазменной обработке на поверхности титана формируются в преобладающем количестве окиси титана следы фаз нитридов титана (табл. 1). Темно-голубой цвет поверхности подтверждает формирования окислительного поверхностного слоя на Ti [11]. Подобные результаты получены при модификации поверхности титана эксимерным лазером [10].

EDX спектры подтвердили присутствие кислорода, азота и углерода и на облученных лазером, и обработанных плазмой образцах. Эти элементы всегда, как правило, наблюдаются на поверхностях титановых имплантантов [10]. Были найдены следы алюминия, который можно объяснить наличием неконтролируемых примесей и остатками абразива Al_2O_3 .



Рис. 3. Микрорельеф поверхности после воздействия лазерного импульса

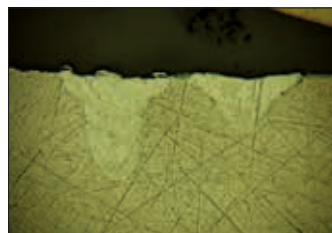


Рис. 4. Смена фазы Тi после воздействия мощных лазерных импульсов

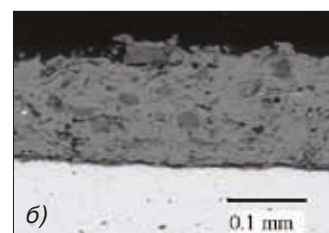
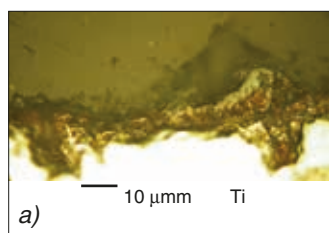


Рис. 5. а) Оптическая микрофотография поперечного сечения Тi образца обработанного лазером в присутствии ГА зерен на поверхности. б) микрофотография растрового электронного микроскопа поперечного сечения Тi образца со слоем ГА, напыленного плазменным методом

В общем лазерная обработка изменяет химический состав поверхности за счет изменения толщины окислительного слоя с определенной одновременной очисткой поверхности титана.

Интересной есть возможность одновременного формирования геометрического микро- или даже нано-рельефа на поверхности титана под действием лазерных импульсов. Поверхность исходной Тi подложки как правило состоит из 0.5–4 мкм, глубоких спорадических царапин и углублений вследствие струеабразивной обработки. Поверхность Тi, обработанная Nd-YAG лазером становится более шероховатой, так как кратеры с перифериями, созданные лазерными импульсами энергией более чем 3.2 Дж ($P=4,8 \times 10^4$ Вт/см²) в одном импульсе, на несколько мкм глубже сравнительно с механической обработкой (см. рис. 3).

Шероховатость возникает вследствие деформации нагретой импульсом (расплавленной) поверхности и, возможно, ее дополнительного окисления, которое усилилось согласно локального распределения температуры, так как это предполагалось в [11, 12]. Температура поверхности в момент облучения таким мощным импульсом может быть увеличена до 2073 К, то есть поверхность Тi может быть расплавленной (Тпл. = 1923 К). Это было подтверждено результатами

согласно модели обработки лазером металлической поверхности [16], а также присутствием поверхностных кратеров или даже расплавленных капелек на поверхности отдельно взятого Тi образца обработанного импульсами более высокой интенсивности. При этом может пройти и фазовое превращение определенного объема, о чем свидетельствует появление контраста на сечениях (рис. 4) и рост микротвердости в этих местах.

Поэтому мы можем проводить моделирование процессов обработки, учитывая плавление поверхности и придание шероховатости в результате обработки импульсным YAG-лазером Тi образца, даже если ее покрыто слоем фосфата кальция с достаточной прозрачностью на 1.06 мкм. Измеренная прозрачность ГА и ТКФ была до 60% в зависимости от локального распределения гранул на поверхности.

б) Обработка поверхностей, покрытых кальций-фосфатными соединениями

Обработка импульсным лазером поверхности Те, которая предварительно была покрыта слоем гранулированного гидроксилпатита или трикальцийфосфата, приводит к образованию микрогетерогенного слоя, который не имеет четкой поверхности раздела с Тi, как образцы, напыленные плазменным методом. На протяжении вли-

яния лазерного импульса Тi нагревается, и происходит реакция фосфорнокислого кальция с Тi на поверхности раздела. При оптимальной мощности лазера ГА зерна немного «вплавляются» (рис. 5а) в поверхность в результате влияния лазерного импульса и частично изменяются, трансформируются в другую структуру, которая приводит к образованию градиентного слоя между ГА и Тi, которые заполняют поверхностные пустоты. Этот слой тяжело изъять из поверхности, т.е. механическая прочность лучше чем в случае с ГА покрытием, напыленным плазменным методом.

Таким образом, морфологические элементы Тi поверхности с фосфатом кальция, обработанные лазером, в основном состоят из ямок и подъемов в диапазоне 1–60 мкм с разным составом. Они покрывают поверхность довольно однородно, как видно из рис. 2, но пространство не заполняется только ГА или ТКФ: другие фазы или даже чистый Тi наблюдаются между зернами. По этой причине EDX анализ (рис. 5, и табл. 2). дает средний состав покрывающего слоя, который отличается от любого соединения фосфорнокислого кальция.

Смесь окисей и фосфатов кальция с профилем распределения их по глубине, который локально изменяется, формируется в результате обработки импульсным лазером системы ГА-Тi. В системе

Таблица 2.

Композиционный состав С (в %) покрытий согласно пунктам (точкам) на рис. 6

Элемент	ГА покрытие					ТКФ покрытие			
	C _{р.1}	C _{р.2}	C _{р.3}	C _{р.4}	C _{р.5}	C _{р.1}	C _{р.2}	C _{р.3}	C _{р.4}
Ti	98.85	24.38	8.33	5.59	4.97	98.69	20.65	4.18	2.59
Ca	0.57	23.64	25.21	25.85	28.39	0.58	8.88	23.48	23.58
P	0.55	2.70	10.15	10.64	11.02	0.70	5.51	12.98	13.12
O	0.03	49.28	56.31	57.92	55.62	0.03	64.96	59.36	60.71

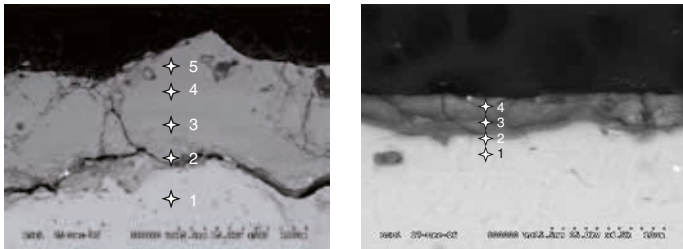


Рис. 6. SEM изображение поперечных сечений ГА-Ti (а) и ТКФ-Ti (б) поверхностей, обработанных лазером

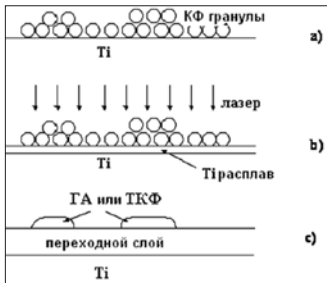


Рис. 7. Модель формирования поверхностного слоя на границе раздела КФ-Ti при лазерной обработке

ТКФ-Ti верхний слой, кажется, более гомогенный. Это может быть вызвано меньшей толщиной начального ТКФ слоя на поверхности (меньший диаметр гранул) и более высокой стабильностью ТКФ. Быстрое нагревание и охлаждение сравнительно толстого (больше 20 мкм) многокомпонентного слоя вызывает местные напряжения, которые могут приводить к образованию трещин.

Был сделан более детальный анализ процесса, чтобы определить состав полученного модифицированного слоя. Ожидалось, что зерна КФ могут быть введены в расплавленный Ti без общего плавления и разложения. Локальный EDX анализ поверхности также, как и анализ сечений показал, что создан определенный градиентный промежуточный слой, который начинается от чистого ГА на поверхности (если зерна полностью не расплавились, как на рис. 5а) и меняется к чистому Ti таким образом, как показано на рис. 6 и табл.2 при заданной интенсивности лазерных импульсов. EDX данные указывают на градиент Ti, Ca, P и O в слое, который

может не содержать чистых ГА или ТКФ зерен на самой поверхности, если отношение толщины к энергии импульса мало: целый, сначала зернистый слой подвергается изменениям вследствие взаимодействия с расплавленным Ti.

Снижение интенсивности лазерного импульса к оптимальному приводит к образованию более тонкого переходного слоя и присутствия первичной фазы КФ на поверхности. Кроме того из таблицы 2 видно, что в этом слое соотношение Ca: P: Ti: O имеет достаточно определенное значение как для ГА так и ТКФ. Соотношение Ca/P более 2 в случае ГА на Ti образце, и немного ниже в случае ТКФ-Ti. Дефицит P может быть вызван высоким коэффициентом термодиффузии P в титане при повышенных температурах ($10^{-8} \text{ см}^2\text{с}^{-1}$ [14]), а также испарением. Наличие линии, соответствующей Ti в верхней части сечения может быть обусловлена шероховатостью поверхности и анализом с достаточно глубокого объема. Реальная структура этих слоев, возможные кристаллические и аморфные фазы требуют дальнейшего анализа.

Механизм формирования вышеуказанных слоев может быть следующий: при облучении первоначальной структуры (рис. 7а) на границе раздела сначала формируются расплавленный Ti и пятна TiO₂ (рис. 7б), так как плавления Ti возможно при

данной плотности поверхностной энергии лазерного импульса. Диффузия и / или конвекция в этой жидкой фазе могут быть достаточно быстрыми, чтобы сформировать наблюдаемую структуру в течение такого короткого импульса (10^{-3} с) и даже сформировать непрерывный смешанный слой (рис. 7с.) с уменьшенным содержанием P и Ca. Фазовые превращения и разрушения ГА или ТКФ, обуславливающих повышение содержания CaO, наблюдались также при использовании высокого уровня плазменной мощности в ходе изготовления ГА покрытия плазменным методом [14]. Анализ поперечных сечений наших образцов ГА-Ti, напыленных плазмой (рис. 5.б), также показывает на присутствии некоторого композиционного изменения в ~ 0.5 мкм толстом переходном слое, состоящего из 21.0% Ti, 73.6% O, 1.7% P и 3.7 % Ca, что, возможно, соответствует окиси титана с диффундированными Ca и P. Дальнейшее регулирование этой толщины более высокими температурами плазмы невозможно в силу возможного повреждения образца.

Помимо лучших механических свойств, адгезии и уменьшенной растворимости в жидкостях организма Ti слой, обогащенный на Ca или оксидная пленка Ti интересны в силу известного влияния на регулирование взаимодействия остеоицита с титаном [17]. Поэтому итоговый комплексный полимолекулярный слой с широким переходным композиционным диапазоном может также рассматриваться как биоактивное покрытие с параметрами, которые могут регулироваться изменением состава начальных взаимодействующих компонентов и характеристиками импульсного лазера.

Выводы

Показано, что в результате обработки импульсным Nd-YAG лазером и плазменно-дуговым методом поверхности чистого титана формируются в преобладающем количестве окислы титана со следами фаз нитридов титана. Под действием высокоинтенсивных пучков в поверхностных слоях титана помимо основной фазы образуются микроструктуры в которых возникают новые фазы Ti

и соответственно меняются его механические свойства.

Предложенный метод управляемого формирования наноструктурированной поверхности с микрогетерогенным переходным слоем, включающим кальций-фосфатные соединения, на основе лазерно-импульсной обработки. При таких условиях проходит расширенная реакция Ti из ГА и ТКФ с созданием фаз с высокой механической и химической

стабильностью. Предложен механизм формирования импульсным Nd-YAG лазером переходных слоев на поверхности титана покрытого ГА и ТКФ.

Непосредственные биоисследования таких структур *in vitro* на модели культуры остеобластов представлены в следующей статье.

Исследования проведены в рамках гранта Украина Венгрия.

Литература

1. Jan Eirik Ellingsen, S. Petter Lyngstadaas Bio-implant interface: improving biomaterials and tissue reactions. Boca Raton: CRC Press, 2003.
2. Brunette D.M., Tengvall P., Textor M., Thomsen P., Eds. Titanium in medicine. Berlin, Springer, 2001.
3. Martin J. et al. Effekt of titanium surface roughness on proliferation, differentiation and protein synthesis of human osteoblast-like cells (MG63) J. Biomed.Mater. Res. 1998.v.29, 389-401.
4. Потапчук А.М. Експериментальна оцінка остеоіндуктивних властивостей біокерамічного покриття на титанових імплантатах // Новини стоматології. – 1997. – №4. – С.59-62.
5. Suchanec W.,Yoshimura M. Processing and properties of hydroxyapatite-based biomaterials for use as hard tissue replacements J Mater Res. 1998;13: 94-117 .
6. LeGeros R. Z. Properties of osteoconductive biomaterials: calcium phosphates. Clin. Orthop. Relat. Res.2002; 395: 81-98 .
7. Blind O., Klein L., Dailey B., Jordan L., Dental materials 2005, 21,1017.
8. Sharkany P., Potapchuk A.M., Gorsov I.P., Solomon A.A., Ulianych N.V, Kokenyesi V., Imre A. Biocompatible gradient ceramic coatings on metal implants. Novini stomatologii. 1997; 13:71-75. (in Ukrainian).
9. Guehenec L., Soueidan A., Layrolle P., Amouriq Y., Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration. Dental Materials 2007, 23, 844-854/
10. Bereznai M., Pelsoczi I., Toth Z., Thurzo K., Radnai M., Bor Zs, Fazekas A., Surface modifications induced by ns and sub-ps excimer laser pulses on titanium implant material. Biomaterials, 2003, 24, 4197.
11. E. Gyorgy, I. N. Mihailescu I, P. Serra, A. P. Del Pino, J.L.Morenza,.,Crown-like structure development on titanium exsposet to multipulse Nd : YAG laser irradiation App.Phys.2002; A-74: 755-759.
12. Gyorgy E., del Pino A.P., Serra P., Morenza J.L. Structure formation on titanium during oxidation induced by cumulative pulsed Nd : YAG laser irradiation. Appl.Phys.2004; A-78: 765- 770.
13. Popovych I.I., Sharkany Y.P., Sichka M.Yu., Kykyneshi V.O. Korposh S.O. Modification of Ti surface by biocompatible materials with the help of laser radiation. Physics and Chemistry of Solid State, 2006; 7: 157-159.
14. Dyshlovenko S., Pierlot C., Pawlowski L., Tomaszek R., Chagnon P., Surf. And Coat. Technol., 2006, 202, 2054.
15. Gorbunov F., Eichler H., Pompe W., Huey B., Appl. Phys. Lett. 1996,69,2816.
16. Duley W.W. Laser processing and Analysis of Materials, Plenum Press, 1983.
17. Nayab S.N., Jones F.H., Olsen I. Effects of calcium ion implantation on human bone cell interaction with titanium. Biomaterials 2005; 26(23): 4717-4727.