



# Імплантологія Пародонтологія Остеологія

НАУКОВО-ПРАКТИЧНИЙ ЖУРНАЛ

№4 (8) 2007

8

## Читайте у номері:

- ▶ **Порушення кісткового метаболізму у хворих на генералізований пародонтит та шляхи корекції**
- ▶ **Повернення до підокісних імплантаційних технік з використанням найновіших досягнень технології**
- ▶ **Без ризику немає успіху. Ефективні маркетингові стратегії для імплантології**

ISSN 1992-4488



9 771992 448002 04 >





**Шаркань Й.П.<sup>1</sup>, Січка М.Ю.<sup>1</sup>, Потапчук А.М.<sup>1</sup>, Кикинеші О.О.<sup>2</sup>,  
Дароці Л.<sup>2</sup>, Попович І.І.<sup>1</sup>, Кикинеші В.О.<sup>3</sup>, Гегедуш Ч.<sup>3</sup>, Русин В.В.<sup>1</sup>.**

<sup>1</sup> Ужгородський національний університет, фізичний факультет, факультет післядипломної освіти, НДІ фізики і хімії твердого тіла

<sup>2</sup> Дебреценський університет, факультет науки, м. Дебрецен, Угорщина

<sup>3</sup> Дебреценський університет, стоматологічний факультет, м. Дебрецен, Угорщина

**Y.Sharkany, M. Sichka, A. Potapchuk, S. Kokenyesi,  
L.Daroczi, I. Popovich, V.Kokenyesi, Cs. Hegedus, V. Rusin**

## **Модифікації поверхні титанових імплантатів високоінтенсивними концентрованими джерелами нагріву**

### **Surface Modifications of the Titanium Implants with the High Intensive Concentration Heat Sources**

Властивості титанових імплантатів значною мірою забезпечуються як макро- і мікро-структурою поверхні в цілому, так і хімічним складом і структурою перехідних шарів, в першу чергу оксидів титану та покриттів із біоактивних матеріалів. У роботі наведено результати досліджень процесів формування поверхні чистого Ті при імпульсно-лазерній і плазмово-дуговій обробці, при якій можуть утворюватися мікроструктури зі зміною або збереженням фази Ті, а також покриття з гідроксилапатиту і трикальційфосфату, які накладаються на ці структури з формуванням складних перехідних оксидних шарів.

#### **Резюме**

#### **Summary**

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.

#### **Ключові слова**

титан, покриття фосфатів кальцію, лазерна обробка, плазмова обробка

#### **Key words**

titanium, calcium phosphate coating, laser treatment, plasma treatment

#### **Вступ**

Титан (Ti) – один із найвідоміших імплантаційних матеріалів, який завдяки високим механічним характеристикам, корозійній стійкості, хорошій зносостійкості та біосумісності широко використовується в хірургії, травматології та стоматології [1]. Численними дослідженнями [1, 2] встановлено, що біологічний аспект взаємодії, формування життєздатності тканини організму в інтерфейсі з небіологічним матеріалом суттєво залежить від модифікації його поверхні, наприклад, збільшення товщини

оксидної плівки та надання шорсткості, текстурованості та нанесення різних кальцій фосфатних шарів на поверхню ендосальної частини імплантату, що впливає на динаміку та рівень остеоінтеграційних процесів.

Оптимізація поверхні, глибинні розміри текстурованої поверхні в діапазоні 4-12 мкм, адекватна середній величині мезенхімальної клітини, сприяє більшій адгезії остеогенних клітин, активності специфічних білків та факторів росту, що дає змогу збільшити площу кісткової інтеграції та зменшити рівень механічних напруг у структурі кістки навколо імплантату [3, 4].

Інтеграція з кістковою тканиною може бути покращена і підсилена наявністю біоактивних матеріалів на поверхні, з різним покриттям із фосфату кальцію. Біоактивні, остеокондуктивні гідроксилапатит (ГА) ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ), трикальційфосфат (ТКФ) ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) та інші кальцій-фосфатовмісні матеріали сприяють контактному остеогенезу [5, 6]. Водночас є повідомлення, що інколи ефективність віддалених результатів лікування, механічна стійкість та розчинність такого покриття не зовсім задовільна [1]. Тому проводяться подальші дослідження та вдосконалення технологій нанесення та покращення їх параметрів, використовуючи осадження ГА імпульсним лазером [7] або формування градієнтних  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ГА,  $\text{TiO}_2$ -ГА структур за допомогою плазми [8, 9].

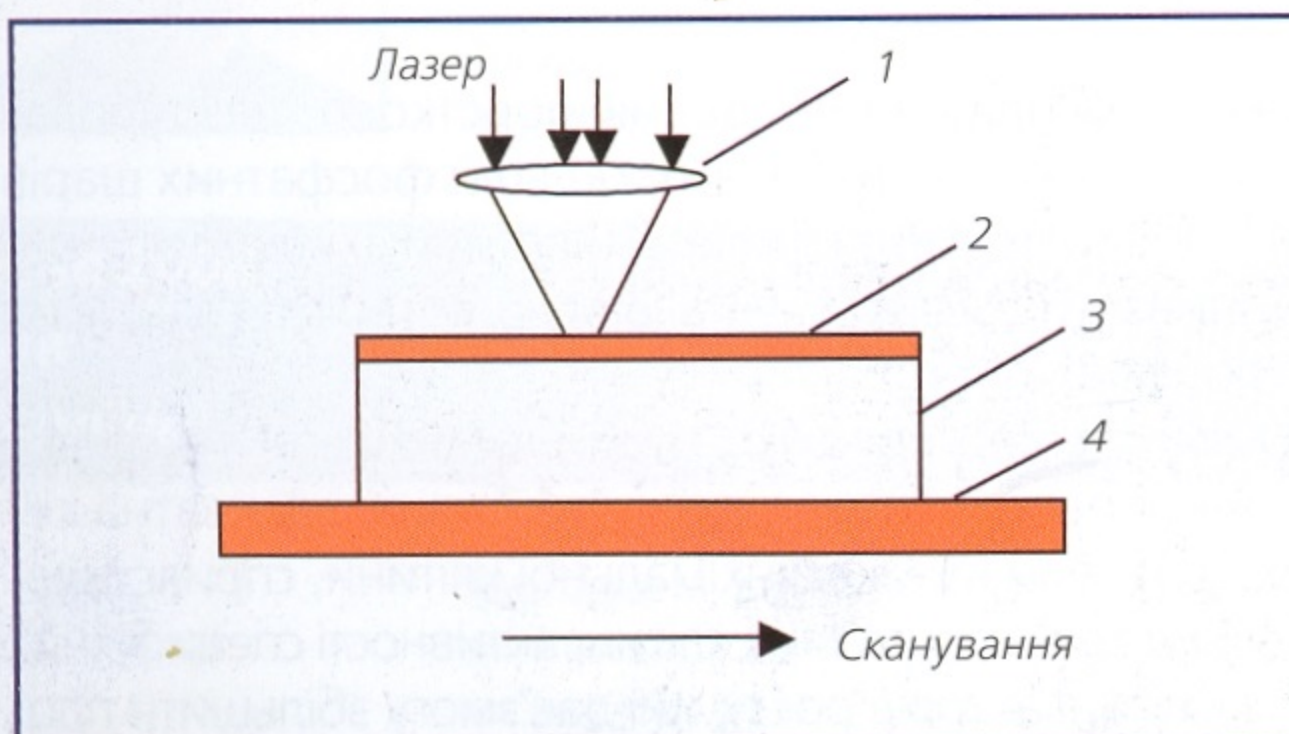
Питання контрольованої шорсткості поверхні, її стабільності, характеристики покриття із фосфату кальцію з певним хімічним складом і структурою потребує подальшого дослідження. На нашу думку, доцільним є використання різних ефективних технологій зміни поверхні для покращення остеоінтеграційних процесів при різних клінічних випадках імплантації. Дослідження титанових імплантатів починаються з механічної, хімічної або плазмової обробки зразка. Така обробка дозволяє видалити сторонні речовини на поверхні, а також формує певні види морфології поверхні при оптимальній 1,5-12 мкм шорсткості. У роботі [10] проведено комбінований цикл полірування поверхні і визначення характеристик за допомогою наносекундних імпульсів ексимерного лазера. Авторами роботи [11] були використані ІЧ лазерні імпульси високої інтенсивності для зміни поверхні титанових дентальних імплантатів. Оксид титану майже завжди покриває поверхню Ті. Такий шар різної товщини та структури з'являється після всіх видів грубої обробки поверхні і навіть в умовах нормальної атмосфери. Наявність тонкого (~20 нм) або більш товстого оксидного шару, як правило, не є предметом дискусії, коли морфологію поверхні вивчають в 1-100 мкм масштабі, при цьому деякі вчені фокусують увагу тільки на параметрах шару з оксиду титану на поверхні [12], роль яких в остеоінтерації ще не до кінця проаналізована. Лазерне формування поверхні Ті є одним з найбільш при-

йнятних і чистих (із широким діапазоном температур, часу, зміною параметрів навколишнього середовища під час обробки) і може бути скомбіноване з механічними і хімічними модифікаціями. Нами був запропонований метод створення ГА структури на поверхні Ті шляхом обробки імпульсним лазером [13], який пізніше був підтверджений у роботі [14]. Подальша розробка цього нового методу обробки імпульсним Nd:YAG лазером поверхні титану при наявності ГА і ТКФ була зосереджена на дослідженні структури і складу одержаних покриттів.

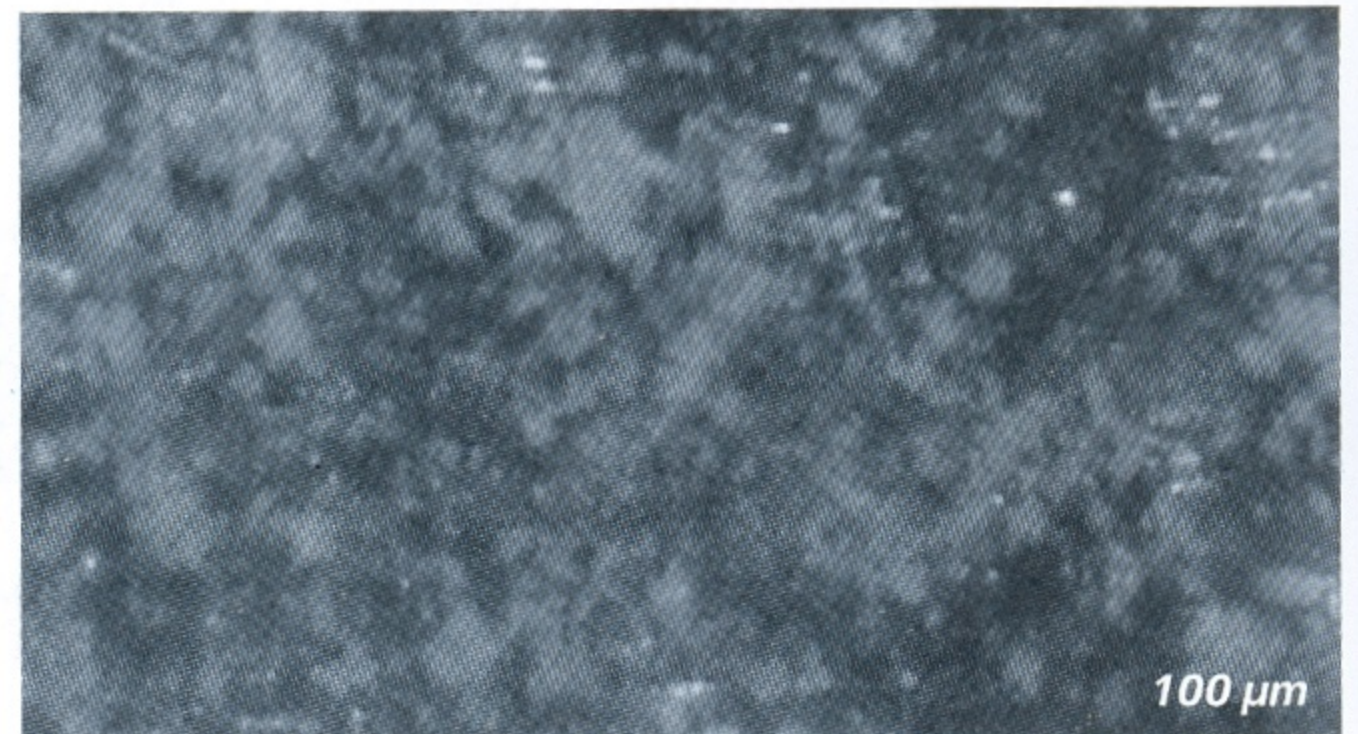
### Матеріали і методи дослідження

Зразки для лазерної або плазмової обробки розміром  $10 \times 10 \times 2$  мм<sup>3</sup> вирізали з титану марки BS2TA2 і піддавали струминноабразивній обробці, після чого підкладку обдували стиснутим повітрям для видалення частинок абразиву із поверхні й очищали ультразвуком в етиловому спирті та дистильованій воді. Ці зразки використовували для лазерної обробки з (або) без фосфатів кальцію (КФ). Обробка лазером поверхні титану, покритого кальцій фосфатами проводилась шляхом простого притискання порошку прозорим покривним склом до поверхні Ті або порошок змішували з адгезивом і наносили на поверхню Ті. Перша серія вихідних зразків була покрита шаром гранул ГА з середнім розміром 40 мкм, які, в свою чергу, складаються із менших 1-2 мкм гранул (Синтекість, продукт Інституту матеріалознавства АН України, Київ). Друга серія була покрита шаром ТКФ гранул із середнім розміром 10 мкм (Reanal, Угорщина). Якщо шар КФ гранул був сформований при нанесенні адгезиву, який містить ГА або ТКФ, зразки попередньо висушували і випалювали для видалення адгезиву.

Лазерну обробку поверхні проводили у камері в умовах нормальної атмосфери, використовуючи Nd:YAG лазер з довжиною хвилі 1.06 мкм (мал. 1), з регульованими тривалістю  $\tau$  і енергією імпульсу в діапазоні 3-5 мс і 2-8 Дж відповідно. Сфокусовані лазерні імпульси взаємодіють із поверхнею площею 2-4 мм<sup>2</sup>. Якщо використовується спеціальна циліндрична лінза, можливе однорідніше сканування бі-



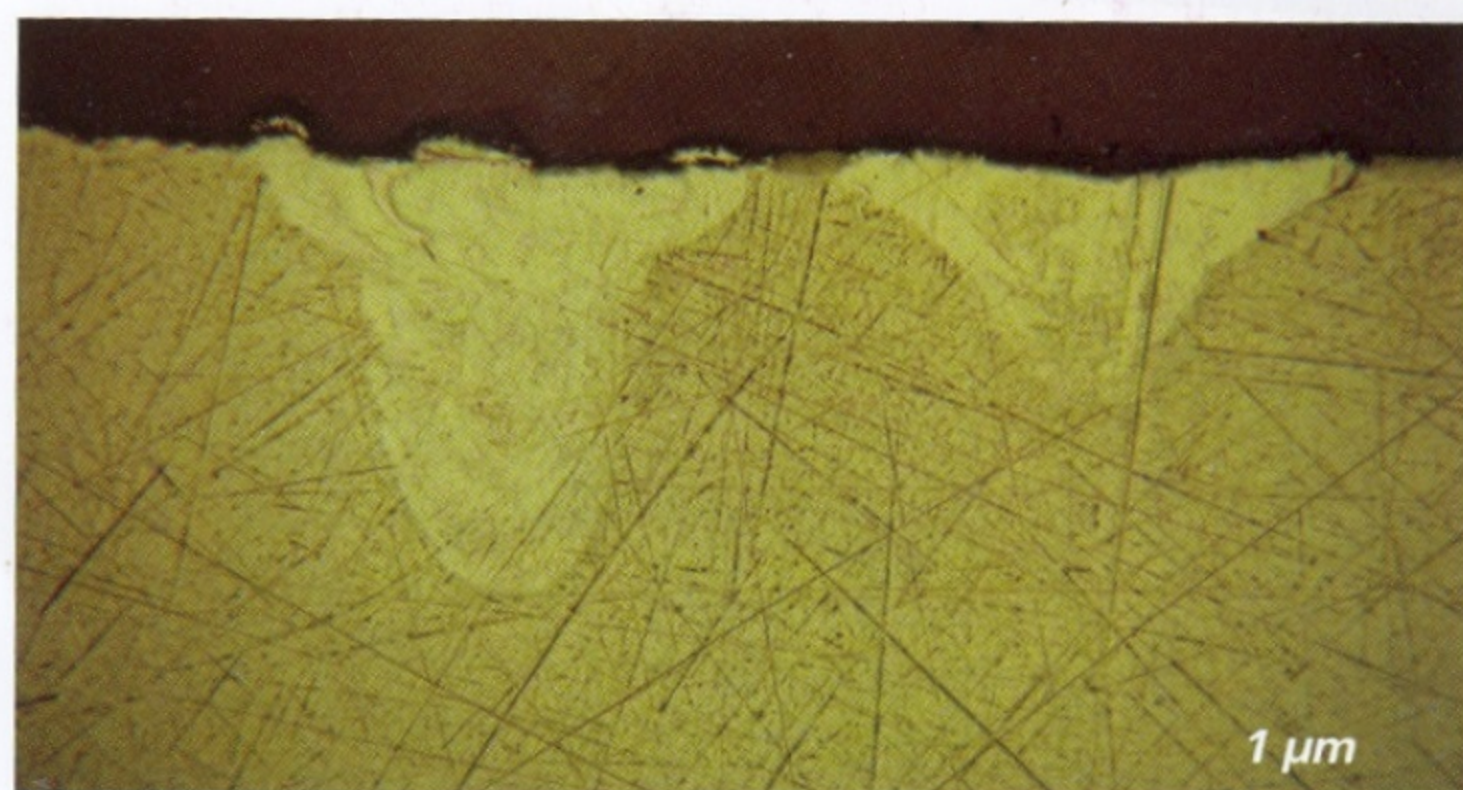
Мал. 1. Експериментальна установка лазерної обробки. 1- лінза, 2- шар КФ, 3-Ті підкладка, 4- система сканування



Мал.2. Поверхня Ті, покрита ГА після обробки імпульсним лазером



Мал.3. Мікрорельєф поверхні Ті після дії лазерного імпульсу



Мал.4. Зміна фази Ті після дії потужних лазерних імпульсів

льшої площі. Дана система давала можливість сканувати поверхню з/без перекриття лазерних імпульсів і одержати поверхню частково або повністю опромінену і у випадку модифікації поверхні кальцій фосфатними сполуками одержати більші зони, покриті повністю або частково КФ (мал.2).

Плазмову обробку проводили на плазмово-дуговій установці Київ-6, робочим газом якої було повітря. Покриття гідроксилапатиту наносили плазмово-дуговим методом на цій же установці. Розпилення проводили генератором при потужності 23 кВт, віддаль до зразка була 10 см, температура плазми на поверхні становила 2600 К, швидкість доставки ГА порошку до плазми – 17 г/хв. При таких умовах поверхня Ті може бути розплавлена.

Поверхневу морфологію досліджували оптичним мікроскопом (Карл Цейс, АХІОТЕС), а також растровим електронним мікроскопом (Hitachi S-4300). Переріз зразка вздовж траєкторії лазерних імпульсів робили для визначення профілю розподілу складу по глибині структури. Усереднений склад верхньої частини покриття визначали енергетичним дисперсійним рентгенографічним аналізом (EDX) та електронним мікрозондовим аналізатором EPMA, композиційний профіль вимірювали за поперечним перерізом зразка.

## Результати дослідження та їх обговорення

### а) Обробка поверхні титану лазерними та плазмовими пучками

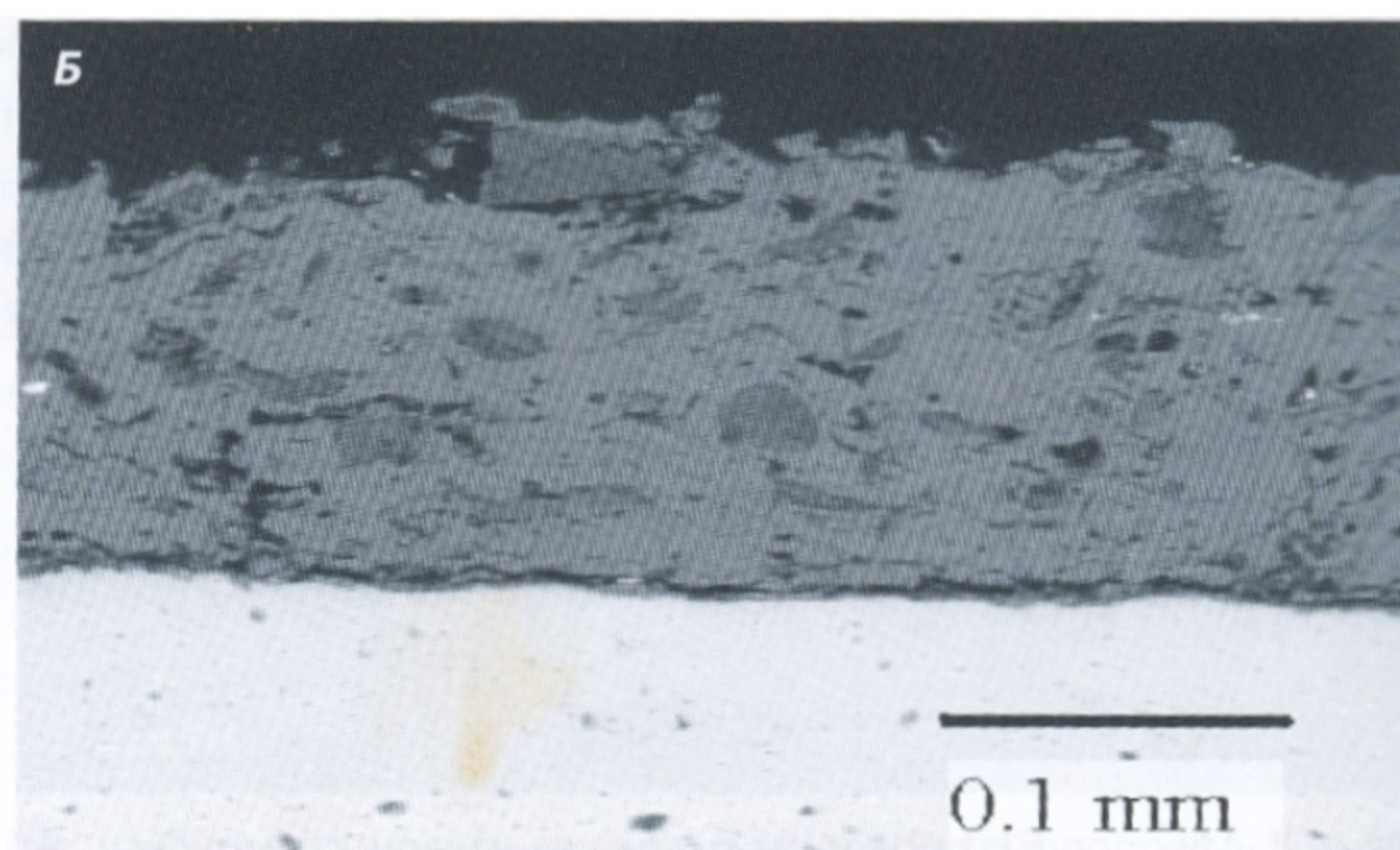
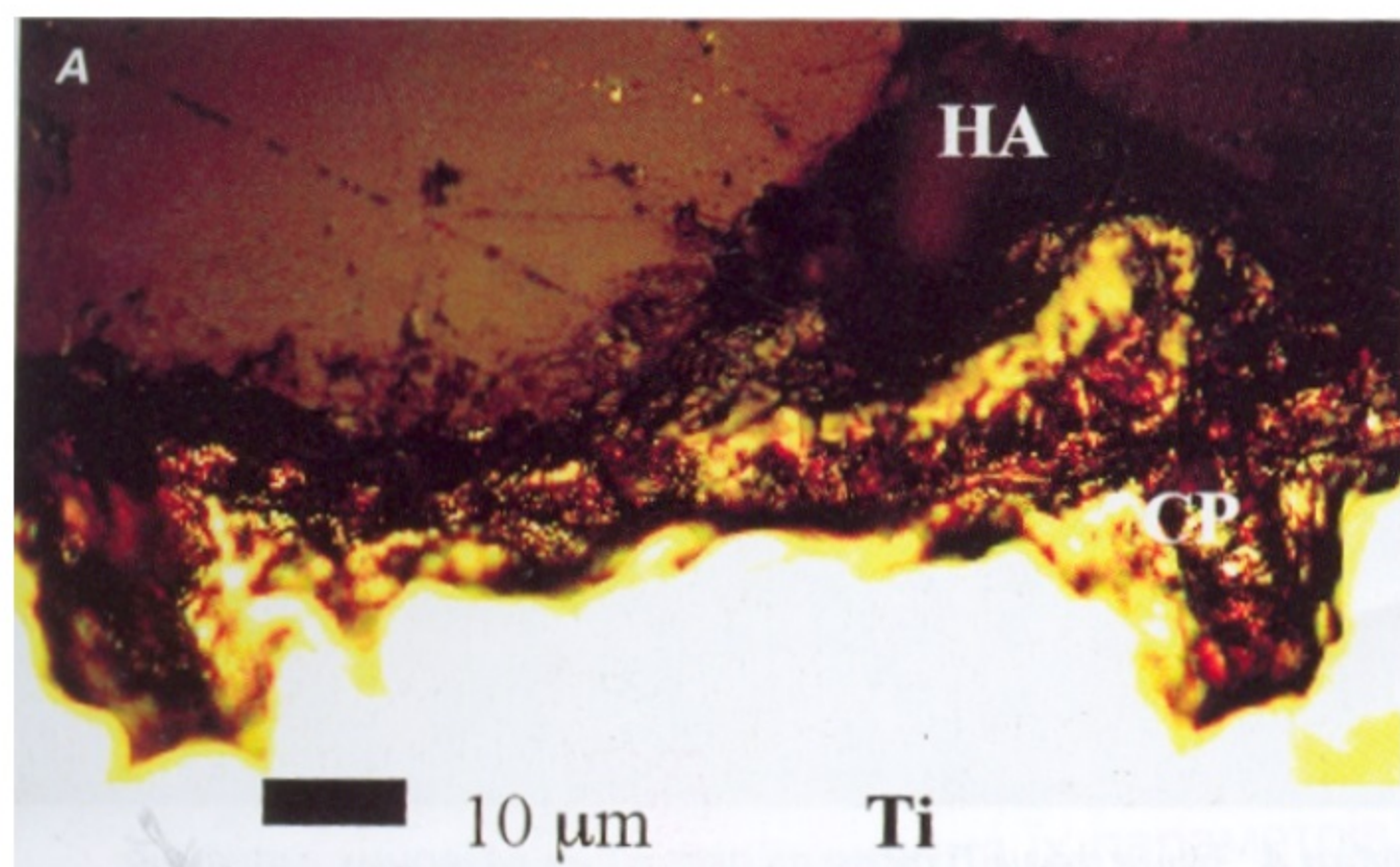
На першому етапі досліджували титанові оксидні

поверхні, які становлять інтерес завдяки своїм фізичним і хімічним властивостям, біосумісності та біоінертності [11]. З фундаментальної точки зору процес лазерного окислення поверхонь характеризується поступовою зміною оптичних властивостей мішені, обумовленою збільшенням температури поверхні і утворенням окисів, що своєю чергою впливає на подальше поглинання лазерної енергії [15]. Лазерний метод окислення поверхні переважає класичну теплову обробку, оскільки незначний час обробки і належний просторовий контроль відкриває можливість для росту окису на певній площі, і при цьому уникається зміна фізичних властивостей всього об'єму матеріалів. Це особливо актуальне при обробці титану, оскільки Ті при нагріванні вище 1158 К [11] має фазовий перехід з  $\alpha$  в  $\beta$  фазу, що може мати місце і при формуванні складних покриттів.

Кальцій фосфатні покриття на титанові імплантати здебільшого наносять за допомогою плазмових та лазерних технологій, використовуючи різні робочі газові середовища. На початковій стадії таких процесів проходить взаємодія високоенергетичних плазмових та лазерних пучків з поверхнею непокритого матеріалу імплантату. У випадку титанового імплантату проходить взаємодія як із окисним шаром, утвореним на поверхні Ті, так і з самим матеріалом, оскільки товщина окисної плівки становить декілька мікрон. Крім того, для лазерів із випромінюванням видимого і ближнього ІЧ спектра,  $TiO_2$  є прозорим. Для ексимерних лазерів, з випромінюванням в УФ діапазоні і  $CO_2$  лазерів з випромінюванням у середній ІЧ спектральній області,  $TiO_2$  є

Таблиця 1. Дані рентгеноспектрального аналізу поверхні титану, опроміненого лазером і плазмою

Елемент	Лазерна обробка		Плазмова обробка	
	Маса %	Атом %	Маса %	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



**Мал. 5.** А – Оптична мікрофотографія поперечного перерізу Ті зразка, обробленого лазером у присутності ГА зерен на поверхні  
Б – мікрофотографія растрового електронного мікроскопа поперечного перерізу Ті зразка із шаром ГА, напиленого плазмовим методом

непрозорим, що приводить до ще більшої взаємодії з ним лазерного пучка.

Нами проводились дослідження процесу окислення поверхні титану під дією імпульсного Nd:YAG ( $\lambda=1.064$  мкм) лазерного випромінювання на повітрі та плазмово-дуговим методом.

Зразки, які піддавали лазерній або плазмовій обробці, були виготовлені за вищеописаною методикою. Обробку лазером проводили одиночними імпульсами інтенсивністю нижче порогу плавлення титану ( $P=4,05 \times 10^4$  Вт/см<sup>2</sup>). Опромінення плазмою поверхні титанового зразка, який розміщувався на водяному охолоджувачі проводили генератором при потужності 23 кВт, віддаль до зразка була 10 см, температура плазми на поверхні – 2600 К протягом 4с. Колір поверхні, обробленої лазерною системою з коефіцієнтом перекриття лазерних імпульсів рівним  $K=0,5$ , як і плазмою, був темно-голубий.

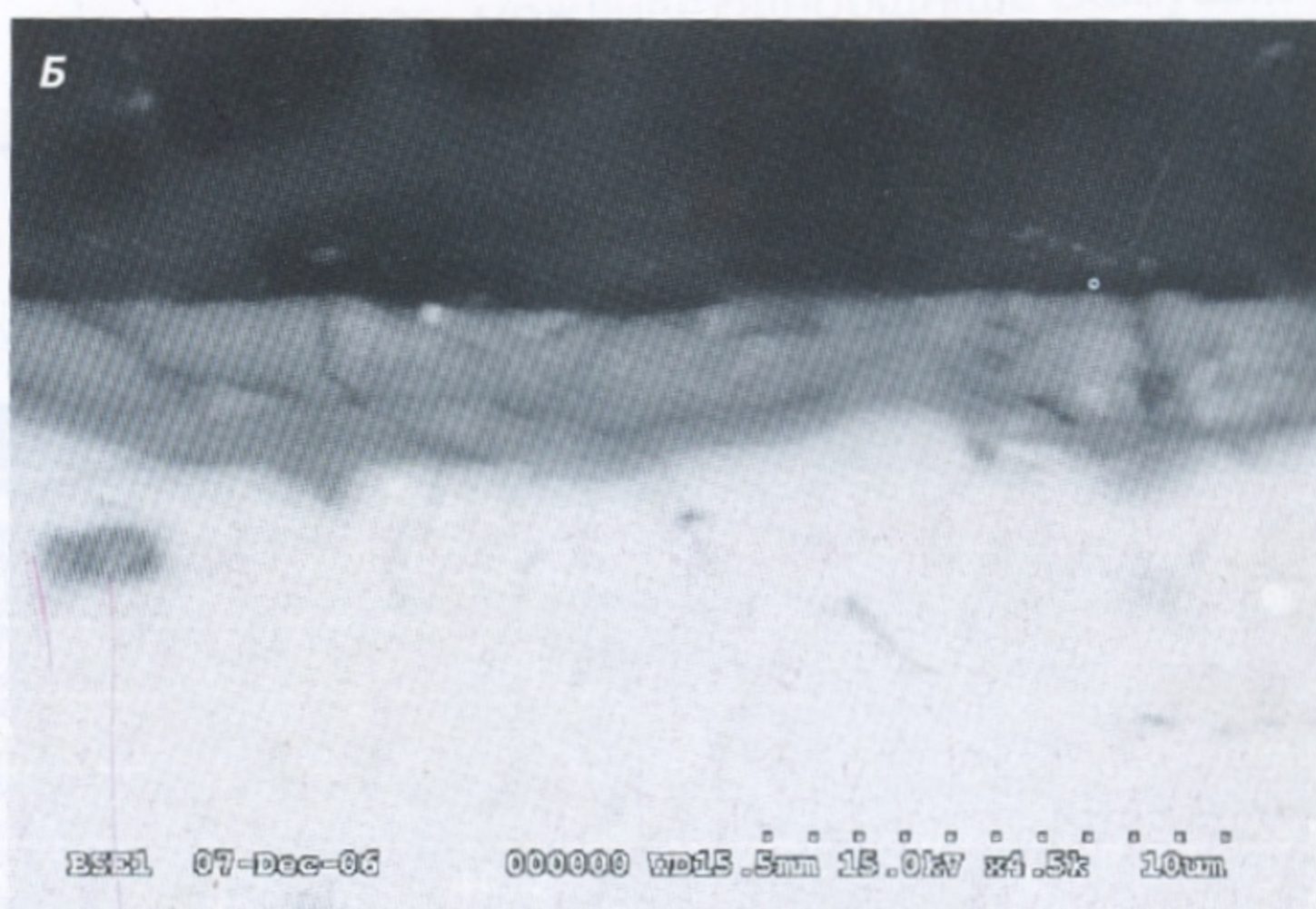
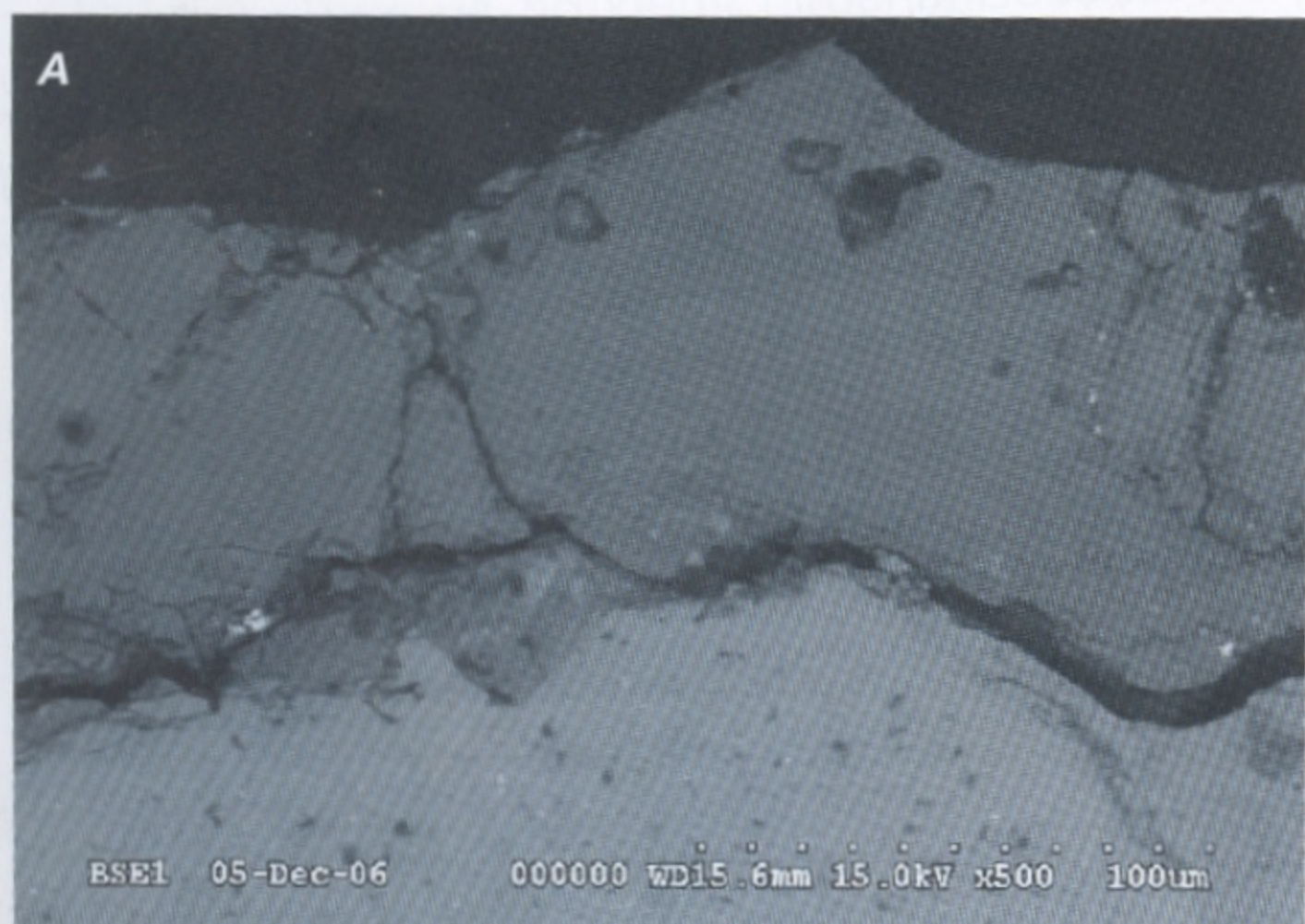
Аналіз показав, що як при дії лазерного випромінювання, так і при плазмовій обробці на поверхні титану формуються в переважаючій кількості окиси титану з слідами фаз нітридів титану (табл. 1). Темно-голубий колір поверхні підтверджує формування окисного поверхневого шару на Ті [11]. Подібні результати одержані при модифікації поверхні титану

ексимерним лазером [10].

EDX спектри підтвердили присутність кисню, азоту і вуглецю і на опромінених лазером, і оброблених плазмою зразках. Ці елементи завжди, як правило, спостерігаються на поверхнях титанових імплантів [10]. Були знайдені сліди алюмінію, що можна пояснити наявністю неконтрольованих домішок та залишками абразиву  $Al_2O_3$ . Загалом лазерна обробка змінює хімічний склад поверхні внаслідок зміни товщини окисного шару з певною одночасною очисткою поверхні титану.

Цікавою є можливість одночасного формування геометричного мікро- або навіть нанорельєфу на поверхні титану під дією лазерних імпульсів. Поверхня вихідної Ті підкладки, як правило, складається з 0.5-4 мкм, глибоких спорадичних подряпин і заглиблень внаслідок струминно-абразивної обробки. Поверхня Ті, оброблена Nd-YAG лазером, стає шорсткішою, оскільки кратери з периферіями, створені лазерними імпульсами енергією більш ніж 3.2 Дж ( $P=4,8 \times 10^4$  Вт/см<sup>2</sup>) в одному імпульсі, на декілька мкм глибші порівняно з механічною обробкою (мал.3).

Шорсткість виникає внаслідок деформації нагрітої імпульсом (розплавленої) поверхні й, можливо, її додаткового окислення, що підсилюється згідно з



**Мал. 6.** SEM зображення поперечних перерізів ГА-Ті (А) і ТКФ-Ті (Б) поверхонь, оброблених лазером

локальним розподілом температури, так як це передбачалося в [11, 12]. Температура поверхні в момент опромінення таким потужним імпульсом може бути збільшена до 2073 К, тобто поверхня Ті може бути розплавлена ( $T_{пл.} = 1923 \text{ К}$ ). Це було підтверджено результатами відповідно до моделі обробки металевої поверхні лазером [16], а також присутністю поверхневих кратерів або навіть розплавлених крапельок на поверхні окремо взятого Ті зразка, обробленого імпульсами більш високої інтенсивності. При цьому може пройти і фазове перетворення певного об'єму, про що свідчить поява контрасту на перерізах (мал. 4) та зростання мікротвердості в цих місцях.

Тому ми можемо моделювати процеси обробки, враховуючи плавлення поверхні й надання шорсткості в результаті обробки імпульсним YAG-лазером Ті зразка, навіть якщо її покрито шаром фосфату кальцію з достатньою прозорістю на 1.06 мкм. Виміряна прозорість ГА й ТКФ становила до 60 %, залежно від локального розподілу гранул на поверхні.

#### б) Обробка поверхонь, покритих кальцій фосфатними сполуками

Обробка імпульсним лазером поверхні Ті, попередньо покритої шаром гранульованого гідроксилапатиту або трикальційфосфату, приводить до утворення мікрогетерогенного шару, який не має чіткої поверхні розділу з Ті, як зразки, напилені плазмовим методом. Протягом впливу лазерного імпульсу Ті нагрівається, і відбувається реакція фосфорнокислого кальцію з Ті на поверхні розділу. При оптимальній потужності лазера ГА зерна дещо «вплавляються» (мал. 5а) у поверхню внаслідок впливу лазерного імпульсу й частково розкладаються, трансформуються в іншу структуру, що приводить до утворення градієнтного шару між ГА й Ті, які заповнюють поверхневі порожнечі. Цей шар важко вилучити з поверхні, тобто механічна міцність краща, ніж у випадку з ГА покриттям, напиленим плазмовим методом.

Отже, морфологічні елементи Ті поверхні з фосфатом кальцію, оброблені лазером, в основному складаються з ямок і підвищень у діапазоні 1-60 мкм з різним складом. Вони покривають поверхню досить однорідно, як видно з мал. 2, але простір не заповнюється тільки ГА або ТКФ: інші фази або навіть чистий Ті спостерігаються між зернами. Із цієї причини EDX аналіз (мал. 5, табл. 2) дає середній склад

покриваючого шару, що відрізняється від будь-якої сполуки фосфорнокислого кальцію.

Суміш окисів і фосфатів кальцію з профілем розподілу їх по глибині, який локально змінюється, формується в результаті обробки імпульсним лазером системи ГА-Ті. У системі ТКФ-Ті верхній шар, ймовірно, більш гомогенний. Це може бути викликане меншою товщиною початкового ТКФ шару на поверхні (менший діаметр гранул) і вищою стабільністю ТКФ. Швидке нагрівання й охолодження порівняно товстого (більше 20 мкм) багатокомпонентного шару викликає місцеві напруження, які можуть приводити до утворення тріщин.

Проведено детальніший аналіз процесу для визначення складу одержаного модифікованого шару. Очікувалося, що зерна КФ можуть бути введені в розплавлений Ті без загального плавлення й розкладання. Локальний EDX аналіз поверхні, як і аналіз перерізів, показав, що створено певний градієнтний проміжний шар, який починається від чистого ГА на поверхні (якщо зерна повністю не розплавлялись, як на мал. 5а) і змінюється до чистого Ті таким чином, як показано на мал. 6 і в табл. 2 при заданій інтенсивності лазерних імпульсів. EDX дані вказують на градієнт Ті, Са, Р й О у шарі, який може не містити чистих ГА або ТКФ зерен на самій поверхні, якщо відношення товщини до енергії імпульсу мале: цілий, спочатку зернистий шар піддається змінам внаслідок взаємодії з розплавленим Ті.

Зниження інтенсивності лазерного імпульсу до оптимуму приводить до утворення тоншого перехідного шару і присутності первинної фази КФ на поверхні. Крім того, з таблиці 2 видно, що в цьому шарі співвідношення Са: Р: Ті: О має досить певне значення як для ГА так і для ТКФ. Співвідношення Са/Р більше ніж 2 у випадку ГА на Ті зразку, і трохи нижче у випадку ТКФ-Ті. Дефіцит Р може бути викликаний високим коефіцієнтом термодифузії Р у титані при підвищених температурах (10-8см-2с-1 [14]), а також випаровуванням. Наявність лінії, що відповідає Ті в верхній частині перерізу може обумовлюватися шорсткістю поверхні й аналізом з досить глибокого об'єму. Реальна структура цих шарів, можливі кристалічні й аморфні фази потребують подальшого аналізу.

Механізм формування вищевказаних шарів може бути наступний: при опроміненні первісної структури (мал. 7а) на межі розділу спочатку формуються

Таблиця 2. Композиційний склад С (в. %) покриттів відповідно до пунктів (крапок) на мал. 5.

Елемент	ГА покриття					ТКФ покриття			
	Ср.1	Ср.2	Ср.3	Ср.4	Ср.5	Ср.1	Ср.2	Ср.3	Ср.4
Ті	98,85	24,38	8,33	5,59	4,97	98,69	20,65	4,18	2,59
Са	0,57	23,64	25,21	25,85	28,39	0,58	8,88	23,48	23,58
Р	0,55	2,70	10,15	10,64	11,02	0,70	5,51	12,98	13,12
О	0,03	49,28	56,31	57,92	55,62	0,03	64,96	59,36	60,71

розплавлений Ti й плями TiO<sub>2</sub> (мал. 7b), тому що плавлення Ti можливе при даній густині поверхневої енергії лазерного імпульсу. Дифузія і/або конвекція в цій рідкій фазі можуть бути досить швидкі, щоб сформувати спостережувану структуру протягом такого короткого імпульсу (10-3 с) і навіть сформувати безперервний змішаний шар (мал. 7в.) зі зменшеним вмістом P і Ca. Фазові перетворення й руйнування ГА або ТКФ, які обумовлюють підвищення вмісту CaO, спостерігалися також при використанні високого рівня плазмової потужності в ході виготовлення ГА покриття плазмовим методом [14]. Аналіз поперечних перерізів наших зразків ГА-Ti, напилених плазмою (мал. 5б), також вказує на присутність деякої композиційної зміни в ~0.5 мкм товстому перехідному шарі, що складається з 21.0 % Ti, 73.6% O, 1.7% P й 3.7% Ca, що, можливо, відповідає окису титану із дифундованими Ca й P. Подальше регулювання цієї товщини вищими температурами плазми неможливе в силу ймовірного пошкодження зразка.

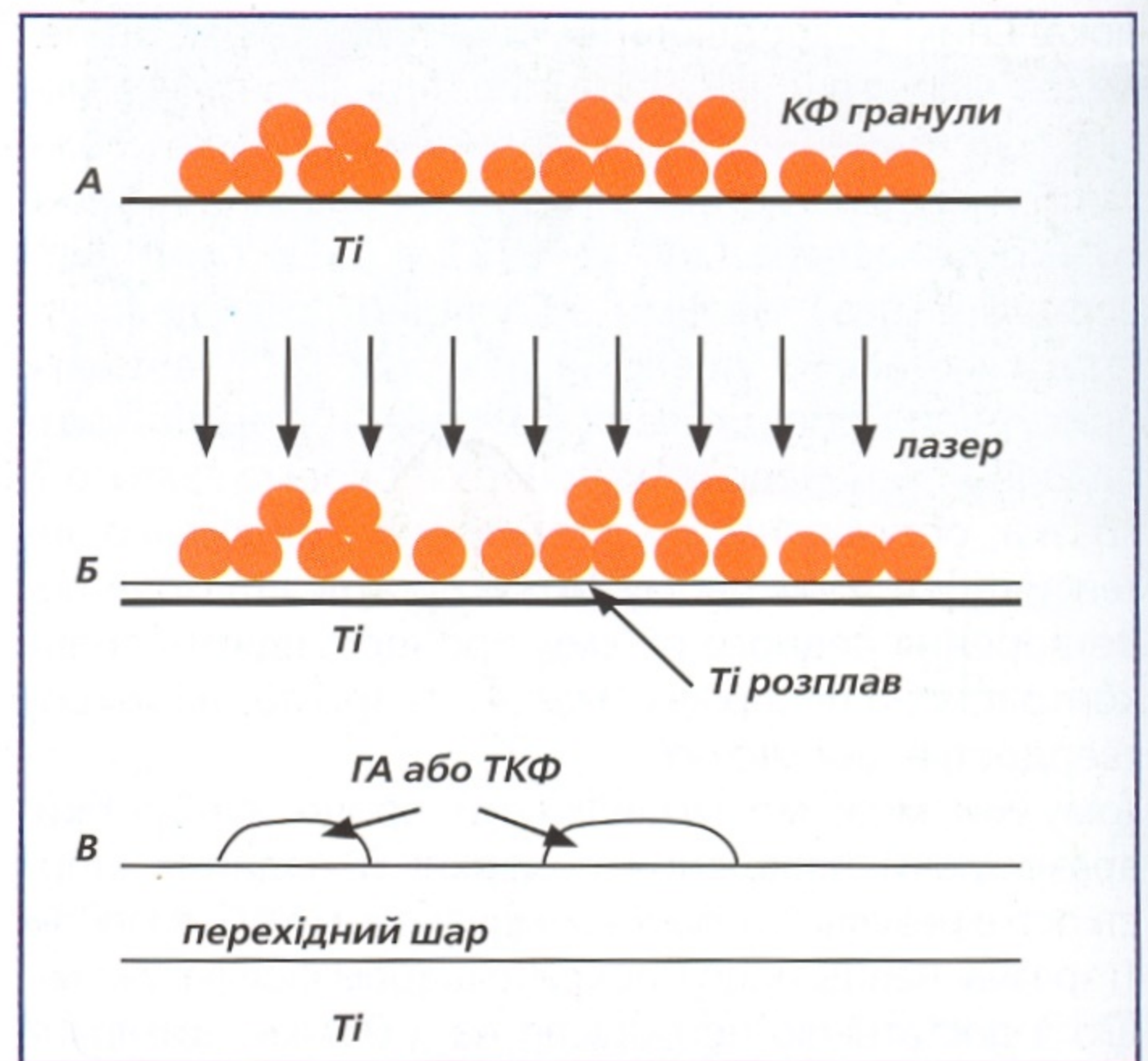
Крім кращих механічних властивостей, адгезії й зменшеної розчинності в рідинах організму Ti шар, збагачений на Ca, або оксидна плівка Ti цікаві в силу відомого впливу на регулювання взаємодії остеоциту з титаном [17]. Тому підсумковий комплексний полімолекулярний шар із широким перехідним композиційним діапазоном може також розглядатися як біоактивне покриття з параметрами, які можуть регулюватися зміною складу початкових взаємодіючих компонентів і характеристиками імпульсного лазера.

## Висновки

Дослідження показали, що внаслідок обробки імпульсним Nd-YAG лазером та плазмово-дуговим методом поверхні чистого титану формуються у переважаючій кількості окисли титану з слідами фаз нітридів титану. Під дією високоінтенсивних пучків в поверхневих шарах титану, крім основної фази, утворюються мікроструктури, в яких виникають нові фази Ti і відповідно змінюються його механічні властивості.

Запропонований метод керованого формування структурованої поверхні з мікрогетерогенним перехідним шаром, що включає кальцій фосфатні сполуки, на основі лазерно-імпульсної обробки. За таких умов проходить розширена реакція Ti з ГА й ТКФ із створенням фаз з високою механічною та хімічною стабільністю. Запропонований механізм формування імпульсним Nd-YAG лазером перехідних шарів на поверхні титану, покритого ГА й ТКФ.

Безпосередні біодослідження таких структур *in vitro* на моделі культури клітин скелетогенної мезенхіми перебувають у процесі розвитку. Новий метод підходить також для впровадження в широкому діапазоні інших керамічних часток у поверхню Ti.



Мал. 7. Модель формування поверхневого шару на межі розділу КФ-Ti при лазерній обробці

Робота виконана за підтримки НДР М/219-2007, Українсько-угорського гранту співпраці та гранту RET DE -06/423/2004.

## Література

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; 29: 389-401.
4. Le O.I., Kurp, Поверхности имплантатов и костеобразование. Новое в стоматологии, 2001; 19: 82-84.
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. Шаркань Й.П., Потапчук А.М., Горзов І.П., Соломон А.А., Ульянич Н.В., Кикинеші В.О., Імре А.А. Остеотропні градієнтні керамічні покриття на металевих імплантатах. // Новини стоматології 1997; 13:71-75.
9. Guehenne L., Soueidan A., Layrolle P., Amouriq Y., Surface treatments of titanium dental implants for rapid osseointegration. Dental Materials 2007; 23: 844-854.
10. Berezna 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 exposed 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. Попович І.І., Шаркань Й.П., Січка М.Ю., В.О. Кикинеші В.О., Корпош С.О. Модифікація поверхні титану біосумісними матеріалами з допомогою лазерного випромінювання. Фізика і хімія твердого тіла 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.