

PACS numbers: 62.20.Qp, 79.20.Eb, 81.15.Fg, 81.16.Mk, 81.40.Wx, 81.65.-b, 87.85.J-

Лазерная модификация поверхности титановых имплантатов

М. А. Васильев, М. М. Нищенко, П. А. Гурин

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 36,
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

Основными материалами для изготовления дентальных и ортопедических имплантатов являются технически чистый титан и его сплавы. В настоящее время развиваются различные методы обработки металлических поверхностей с целью улучшения их биосовместимых свойств и ускорения процесса заживления титановых имплантатов. Эти методы основаны на морфологической или биохимической модификации физических, химических и механических свойств, в частности, изменении поверхностной энергии, поверхностного заряда, химического состава и топографии поверхности. В последние годы возникло новое перспективное направление, связанное с применением лазерной технологии для обработки металлических материалов с целью улучшения биосовместимых, трибологических и коррозионных свойств поверхности металлических имплантатов. С помощью такой технологии можно решить задачи модификации комплекса поверхностных свойств, в частности, титановых имплантатов. В настоящем обзоре проведен анализ работ, посвященных исследованиям влияния лазерной обработки поверхности титановых имплантатов с точки зрения различных аспектов проблемы биосовместимости (эксперименты *in vitro* и *in vivo*). Целью обзора является ознакомление читателей с некоторыми работами последних лет, выполненными зарубежными авторами в области лазерной модификации структуры, физико-химических и физико-механических свойств поверхности титановых имплантатов, а также исследования их влияния на поведение клеточных культур и взаимодействия с костными тканями. Предлагаемый читателю обзор не претендует на полный анализ всех известных публикаций в данной области. Главная цель обзора заключается в демонстрации наиболее успешных направлений использования лазерного излучения для повышения комплекса биосовместимых свойств титана и его сплавов.

Основними матеріалами для виготовлення дентальних і ортопедичних імплантатів є технічно чистий титан і його стопи. В даний час розвиваються різні методи обробки металевих поверхонь з метою поліпшення їх біосумісних властивостей і прискорення процесу загоєння титанових ім-

плантатів. Ці методи ґрунтуються на морфологічній або біохемічній модифікації фізичних, хемічних і механічних властивостей, зокрема, зміні поверхневої енергії, поверхневого заряду, хемічного складу і топографії поверхні. В останні роки виник новий перспективний напрям, пов'язаний із застосуванням лазерної технології для обробки металевих матеріалів з метою поліпшення біосумісних, трибологічних і корозійних властивостей поверхні металевих імплантатів. За допомогою такої технології можна вирішити завдання модифікації комплексу поверхневих властивостей, зокрема, титанових імплантатів. У цьому огляді виконано аналізу робіт, присвячених дослідженням впливу лазерної обробки поверхні титанових імплантатів з точки зору різних аспектів проблеми біосумісності (експерименти *in vitro* та *in vivo*). Метою огляду є ознайомлення читачів з деякими роботами останніх років, виконаними зарубіжними авторами в області лазерної модифікації структури, фізико-хемічних і фізико-механічних властивостей поверхні титанових імплантатів, а також дослідження їх впливу на поведінку клітинних культур і взаємодії з кістковими тканинами. Пропонований читачеві огляд не претендує на повну аналізу всіх відомих публікацій в даній області. Головна мета огляду полягає в демонстрації найбільш успішних напрямів використання лазерного випромінювання для підвищення комплексу біосумісних властивостей титану і його сполук.

Basic materials for the dental and orthopaedic implants production are commercially pure titanium and titanium alloys. Currently, the different methods of the metallic-surface treatments are developed for the purpose of their biocompatible-properties improvement and acceleration of the healing process of titanium implants. These methods are based on the morphological or biochemical modification of physical, chemical and mechanical properties, in particular, changes of surface energy, surface charge, chemical composition, and surface topography. Lately, there is a new prospective area related to the use of laser technology for treatment of the metallic materials for the purpose of improvement of biocompatible, tribology and corrosive characteristics of metallic-implants surface. By such a technology, it is possible to solve a problem of the surface-properties complex modification, in particular, for titanium implants. In a given review, the analysis of works dealing with the researches of an influence of the laser treatment of titanium-implants surface with regard to different aspects of the biocompatibility problem (for *in vitro* and *in vivo* experiments) is carried out. The goal of this review is an acquaintance of readers with some works of the last years undertaken by foreign authors in area of the laser-assisted modification of a structure, physicochemical and physical-mechanical properties of a surface of titanium implants as well as researches of both their influence on the behaviour of cell cultures and their interplays with bone tissues. An offered review does not claim to be exhaustive analysis of all known publications in this area. The primary aim of this review lies in demonstration of the most successful areas of the laser-radiation application for increase of the biocompatible-properties complex of titanium implants.

Ключевые слова: титан, имплантаты, биосовместимость, поверхность, лазерная обработка.

(Получено 27 января 2010 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Медицинские термины «имплантат» и «имплантация» подразумевают разработку и использование устройств определенной конструкции, которые изготавливаются из прочного небιологического материала и хирургическим путем устанавливаются в организме человека для выполнения каких-либо функций в течение длительного времени. «Металлическая имплантология» подразумевает применение чистых металлов или металлических сплавов для изготовления той части конструкции имплантата, которая непосредственно контактирует с костной тканью после его установки в заранее подготовленное костное ложе, а также изучение физиологических процессов взаимодействия металла с костной тканью. В ортопедической стоматологии металлические имплантаты широко используются для поддержки зубных коронок, мостов и зубных протезов [1–12]. Они используются также и для восстановления челюстно-лицевой системы, обеспечения фиксации во время ортодонтического курса лечения, а также в ортопедической хирургии (изготовление искусственных суставов). Основной задачей современной металлической имплантологии является разработка и исследование биосовместимых металлических имплантатов, способствующие контролируемой, управляемой и быстрой интеграции в окружающие живые ткани человека. Впервые концепция металлических имплантатов была выдвинута шведским ученым Пер-Ингваром Бранемарком (P.-I. Branemark) и его группой. Их экспериментальные работы (1952–1960 гг.) показали возможность установления истинной остеоинтеграции при внедрении в костную ткань титанового устройства, т.е. закрепления металлического имплантата в кости, при котором между поверхностью имплантата и костной тканью не формируется фиброзная или хрящевая ткань. Именно после этих работ титан стали относить к приоритетным материалам для имплантационных конструкций. Он стал применяться как биосовместимый и механически совместимый металл для изготовления имплантатов с 1965 г.

В настоящее время в мировой имплантационной практике по данным многочисленных фундаментальных и клинических исследований *in vitro* и *in vivo* основными металлическими материалами, используемыми для изготовления внутрикостных стоматологических имплантатов, являются промышленно чистый титан, титан–алюминий–ванадиевый сплав и никель–титановый сплав с эффектом памяти формы. Это объясняется тем, что по сравнению с другими металлами титан и его сплавы имеют ряд преимуществ, таких как хорошая

механическая прочность, высокая биосовместимость и биотолерантность, практически отсутствие токсичности, высокая коррозионная стойкость (благодаря образованию на поверхности пассивирующего оксидного слоя), низкая теплопроводность, малый коэффициент линейного расширения, относительно малый удельный вес, наименьшая разница между модулями упругости титана и кости.

В странах СНГ для производства имплантатов используется технически чистый титан марок ВТ1-0 и ВТ1-00, а также титановый сплав ВТ6. Зарубежными аналогами таких материалов являются титановые сплавы Grade-2 и Grade-4, так называемый «коммерчески чистый» титан и титановый сплав Ti-6Al-4V, содержащие до 5% масс. Al (Grade-4) и до 7% масс. Al и 4% масс. V (Grade-5). Самым прочным из рассмотренных материалов является сплав Ti-6Al-4V. Следует отметить в заключение, что титановые имплантаты, еще не обладают желаемой продолжительностью их службы и, поэтому, требуют совершенствования технологии их производства и поверхностной обработки, необходимой для усиления контакта между имплантатом и живой костной тканью.

Поверхностное состояние металлических имплантатов играет решающую роль в адгезии клеток и их размножении. Взаимодействие между биологическим окружением (таким как, твердые и мягкие ткани, кровь, телесные жидкости, в частности, сыворотка и слюна) и биоматериалом происходит на его поверхности, и биологический отклик со стороны живой ткани зависит от разнообразных свойств поверхности, таких как химический состав, чистота, текстура и рельеф, поверхностная энергия, коррозионная стойкость, и тенденция к денатурализации окружающих протеинов. Следует подчеркнуть, что биосовместимость материала определяется процессами взаимодействия между имплантатом и биологической системой на микро- и наноразмере. В настоящее время наноразмерная архитектура поверхности представляется весьма перспективной для повышения скорости и качества остеоинтеграции. Уже было показано, что нанотопография особым образом влияет на поведение различных типов клеток. Поэтому в последнее десятилетие для получения имплантатов с улучшенными физическими, химическими, механическими, трибологическими и биологическими свойствами с целью ускорения их адаптации в теле человека и значительного увеличения времени их службы, продолжается разработка новых способов модификации поверхности титановых имплантатов.

В настоящее время развиваются различные методы обработки металлических поверхностей с целью улучшения их биосовместимых свойств и для ускорения процесса заживления имплантатов. Эти методы основаны на морфологической или биохимической модификации физических, химических и механических свойств, в

частности, изменении поверхностной энергии, поверхностного заряда, химического состава и топографии поверхности титановых имплантатов.

В последние годы возникло новое перспективное направление, связанное с применением лазерной технологии для обработки поверхности биосовместимых металлических материалов с целью улучшения биосовместимых, трибологических и коррозионных свойств поверхности металлических имплантатов. С помощью такой технологии можно решить все указанные выше задачи модификации комплекса поверхностных свойств титановых имплантатов.

Наряду со сваркой лазерные технологии давно используются для подготовки и припасовки металлических, металлокерамических и сапфировых имплантатов для фиксации зубных протезов [13, 14]. Лазерный нагрев имеет определенные преимущества перед традиционным печным отжигом [15–22]. Применение лазерного луча обеспечивает высокое пространственное разрешение, высокую скорость обработки и не влияет на объемные свойства обрабатываемого материала. Исследования последних лет показали, что лазерная обработка поверхности металлических имплантатов обеспечивает высокую чистоту процесса, оптимальную шероховатость поверхности и хорошую биосовместимость с костной тканью. Для этих целей используются лазеры с различными длительностями импульсов, в частности, наносекундные YAG:Nd, наносекундные эксимерные, пикосекундные YAG:Nd, субпикосекундные эксимерные, фемтосекундные. Предложены лазерные технологии формирования 3-мерной пористой поверхности с высокой точностью и воспроизводимостью.

В этой связи заслуживает внимание анализ работ, посвященных исследованиям по влиянию лазерной обработки поверхности титановых имплантатов с точки зрения различных аспектов проблемы биосовместимости. Целью настоящего обзора является ознакомление читателей с некоторыми работами последних лет, выполненными зарубежными авторами в области лазерной модификации структуры, физико-химических и физико-механических свойства поверхности титановых имплантатов, а также исследования их влияния на поведение клеточных культур и взаимодействия с костными тканями. Предлагаемый читателю обзор не претендует на полный анализ всех известных публикаций в данной области. Главная цель обзора заключается в демонстрации наиболее успешных направлений использования лазерного излучения для повышения комплекса биосовместимых свойств титана и его сплавов.

Перед изложением результатов по каждой работе приводится тип используемого лазера и его основные характеристики, в частности, длина волны лазерного излучения (λ), длительность лазерного импульса (t), частота (f), мощность или энергия лазера (W , E), плот-

ность энергии или мощности (q). В ряде случаев указываются размеры лазерного луча и скорость его сканирования по поверхности мишени.

2. ИЗМЕНЕНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ

2.1. Титановые имплантаты

Наносекундный Nd:YAG-лазер ($\lambda = 1,064$ мкм, $f = 30$ кГц, $t = 300$ нс, $E = 2$ мДж, $q = 25$ Дж/см²) [23]. Лазерная обработка поверхности титана производилась в вакууме ($2 \cdot 10^{-4}$ Па). Мощность одиночного импульса была недостаточна для плавления. Следы плавления наблюдаются только при количестве лазерных импульсов 240. При большем количестве импульсов начинает формироваться специфическая морфология и на периферии кратера. Эволюция микроструктуры поверхности титана в зависимости от количества лазерных импульсов показана на рис. 1. Морфология первичных холмов и долин микронного масштаба (рис. 1, *з*) трансформируется с рос-

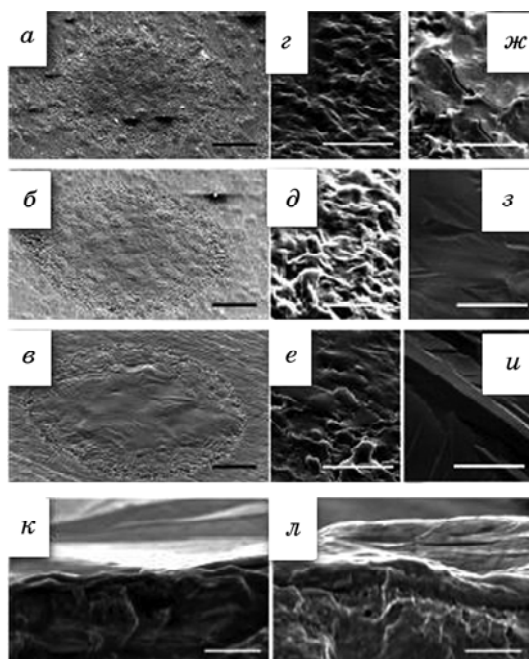


Рис. 1. Морфология поверхности Тi в зависимости от количества лазерных импульсов: *a* — 600, *б* — 1500, *в* — 21000, *г* — 240, *д* — 600, *е* — 990, *ж* — 1200, *з* — 1500, *и* — 21000 импульсов (маркер 10 мкм). Поперечное сечение: *к* — 1500, *л* — 21000 импульсов (маркер 5 мкм) [23].

том числа импульсов (рис. 1, *д*). При более 600 импульсов развитие микроструктуры замедляется (рис. 1, *е*) и появляются островки с гладкой поверхностью (рис. 1, *ж*). Такие островки содержат микро-трещины и поры, обусловленные, по-видимому, термическими напряжениями. При импульсах более 1500 (рис. 1, *з*) морфология поверхности полностью изменяется. Центральная зона при этом становится полностью гладкой и плоской с многогранной микроструктурой размером в несколько микрон и ориентированная по направлению к границе лазерного кратера. Дальнейший рост числа импульсов приводит к постепенному росту размера структурных неоднородностей до нескольких десятков микрон (рис. 1, *и*). Глубина модифицированного слоя составляет 1,5 мкм и 4,5 мкм для числа импульсов 1500 (рис. 1, *ж*) и 21000 (рис. 1, *л*) соответственно. Высота выступов в зависимости от количества импульсов растет от 0,5 мкм (600 импульсов) до 3 мкм (21000 импульсов). Когда количество лазерных импульсов становится достаточным для образования расплава, возникают капиллярные волны благодаря вариациям поверхностных термических напряжений. В результате этого процесса формируется характерный поверхностный рельеф (выступы, впадины, канавки т.д.). Рост величины рельефа приводит к снижению отражательной способности поверхности металла, что приводит к увеличению поглощенной лазерной энергии. При глубине поглощенной энергии около одного микрометра формируется расплавленная зона, и после ее кристаллизации поверхность становится более гладкой, чем исходная поверхность. Кристаллизация в более глубоких слоях расплава обуславливает формирование профилированного дендритного рельефа. Этому способствует также анизотропия поверхностных напряжений, вызванная градиентом температуры. Повышение высоты нарушенной поверхностной зоны можно объяснить движением расплава, образованием пор и фазовыми изменениями. При обработке в вакууме роль оксидного слоя в формировании поверхностной морфологии не существенна.

Наносекундный ArF-эксимерный лазер ($\lambda = 193$ нм, $t = 18$ нс, энергия в импульсе 100 мДж, $q = 1,5-5$ Дж/см², количество импульсов — 10–1000) [24]. Указанные параметры лазерного излучения использованы для полировки поверхности титана на воздухе. Для формирования текстуры на поверхности плотность энергии повышалась до $q = 8,5$ Дж/см², а количество импульсов изменялось в пределах 250–1000. Эффективная полировка проявляется при $q = 3-5$ Дж/см² (рис. 2). Как видно из данного рисунка, лазерная обработка полностью устраняет следы механической обработки на титановой поверхности. Амплитуда шероховатости R_a уменьшается от 256 нм до 25 нм. Эффект сглаживания поверхности авторы [24] связывают с двумя процессами: плавлением и кристаллизацией поверхностного слоя либо локальным разогревом и испарением вы-

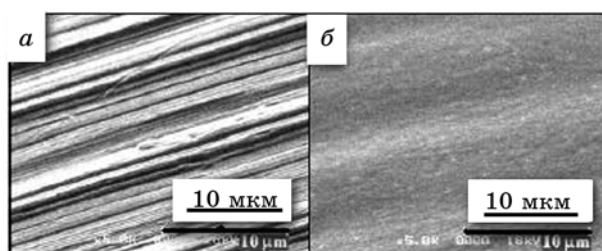


Рис. 2. Рельеф поверхности Ti после механической обработки (а) и лазерного полирования (б): количество лазерных импульсов — 10, $q = 3,5$ Дж/см² [24].

ступов при лазерном воздействии. Методом РФЭС было также показано, что толщина оксидного слоя увеличивается в два раза.

С целью формирования пористой поверхности использовались следующие характеристики ArF-эксимерного лазера: $\lambda = 248$ нм, $t = 0,5$ с, энергия в импульсе — 10 мДж, количество импульсов — 1000. Для исключения окисления обработка производилась в вакууме. На рисунке 3 приведено РЭМ изображение пористой морфологии. Поры имеют следующие приблизительные размеры: диаметр 20 мкм, глубина 10 мкм. При этом края пор оплавлены.

Фемтосекундный Ni-сапфировый лазер (с $\lambda = 800$ нм и $f = 1$ кГц, $t = 100$ фс, $q = 0,25-1,5$ Дж/см²) [25]. В этой работе изучена возможность создания периодических структур на полированной поверхности титана. Обработка производилась в вакууме (13,3 Па). На рисунке 4, в качестве примера, приведены периодические структуры, морфология которых зависит от количества импульсов при постоянной плотности энергии (0,75 Дж/см²). Минимальное количество импульсов для начала формирования периодической микроструктуры равно 10 в диапазоне энергии $q = 0,25-1,5$ Дж/см². Упорядоченные структуры параллельны электрическому вектору поляри-

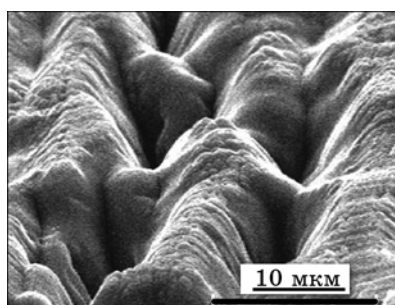


Рис. 3. Морфология пор на поверхности Ti: количество импульсов — 1000, $q = 2,4$ Дж/см² [24].

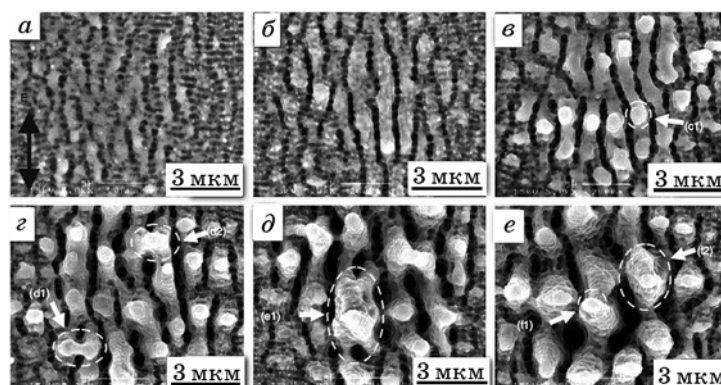


Рис. 4. Морфология поверхности Ti в зависимости от количества лазерных импульсов: *a* — 10, *б* — 25, *в* — 50, *г* — 70, *д* — 90, *е* — 110 импульсов ($q = 0,75 \text{ Дж/см}^2$) [25].

зации лазера. При импульсах более 50 на вершинах параллельных периодических структур формируются микрокапли. Изменение числа импульсов в пределах 10–25 приводит к образованию также и периодических наноструктур, совмещенных с микроструктурами.

Пикосекундный Nd:YAG-лазер ($\lambda_1 = 1064 \text{ нм}$ (тип 1) и $\lambda_2 = 532 \text{ нм}$ (тип 2), $t = 40 \text{ пс}$, $f = 2 \text{ Гц}$, $q = 4,0$ и $23,8 \text{ Дж/см}^2$ для λ_1 и $13,6 \text{ Дж/см}^2$ для λ_2 , количество импульсов — 1,5 и 30) [26]. В данном исследовании установлено, что особенности морфологии поверхности титановых образцов существенно зависят от параметров лазерного воздействия (длины волны, плотности энергии, мощности в импульсе, длительности импульса и количества лазерных импульсов). На рисунках 5 и 6 приведены изображения микроструктуры поверхности мишени для 1,5 и 30 импульсов для лазера типа 1 и 30 импульсов для лазера типа 2.

Результаты для 1064 нм-лазера. После 1 и 5 импульсов при $q = 23,8 \text{ Дж/см}^2$ (рис. 5, *а*, *г*) образуется кратер с гладким рельефом в центре. При большем увеличении (рис. 5, *б*, *д*) видны наноразмерные элементы морфологии. На периферии кратера образуются рекристаллизованные капли титана, обусловленные гидродинамическим эффектом. Установлено, что минимальная плотность энергии, необходимая для образования кратера (т.е. эффекта разрушения поверхности) составляет $0,9 \text{ Дж/см}^2$. Глубина кратера зависит от количества лазерных импульсов и равна 50 и 240 мкм для одного и пяти импульсов соответственно. Скорость абляции в обоих случаях составляет около 48 мкм/пульс. После 30 импульсов и $q = 40 \text{ Дж/см}^2$ образуются трещины, а гидродинамические эффекты на краю кратера проявляются слабее. На рисунках 5, *а*, *г* видно, что при плотности энергии $q = 23,8 \text{ Дж/см}^2$ поглощенная энергия

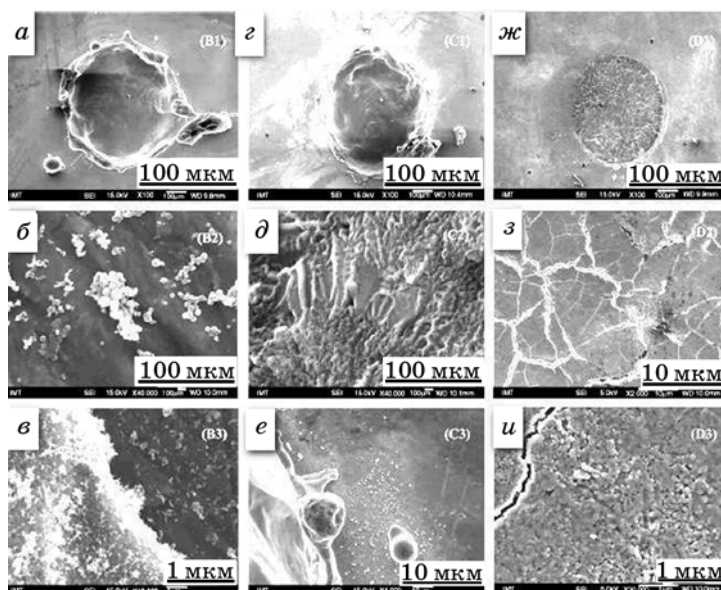


Рис. 5. Морфология поверхности Ti в зависимости от мощности лазера и количества импульсов: *a, б, в* — $q = 23,8$ Дж/см²; *z-u* — $q = 4,0$ Дж/см². 1 импульс: *a, б, в* — кратер, центр кратера, край кратера соответственно; 5 импульсов: *z, д, e* — кратер, центр кратера, край кратера соответственно; 30 импульсов: *ж, з, и* — кратер, центр кратера, край кратера соответственно [26].

превышает порог температуры плавления титана, образуется расплав в центре кратера и часть расплава выталкивается на периферию кратера. Морфологические особенности, связанные с образованием микротрещин и нанозерен обусловлены быстрым нагревом и охлаждением.

Результаты для 532 нм-лазера. Характер модифицированной поверхности титана показан на рис. 6. При плотности энергии $q = 13,6$ Дж/см² и 30 импульсах наблюдается абляция в центральной зоне обработанной поверхности (рис. 6, *a, б, в*) формируется волнообразная микроструктура в области периферии пятна (рис. 6, *z*) и характерная наноразмерная структура вдали от центра пятна (рис. 6, *д, e*). Увеличение числа импульсов до 50 и 100 способствует образованию более четкой волнистой микроструктуры и более глубокого кратера. Более высокое значение пороговой энергии разрушения поверхности для данного лазера ($q = 0,6$ Дж/см²) по сравнению с 1064 нм-лазером объясняется различием в коэффициентах отражения в зависимости от длины излучения. Для коротковолнового лазера эта величина для титана равна 0,49, а для второго типа лазера — 0,55, так как меньший коэффициент отражения обуславливает

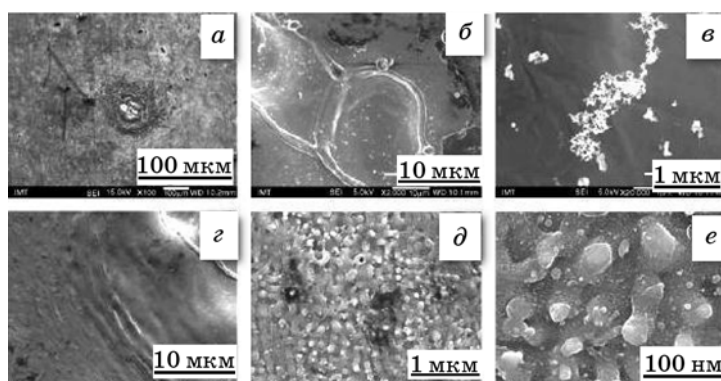


Рис. 6. Морфология поверхности Ti в различных участках лазерного кратера: *a* — весь кратер; *б, в* — центр кратера; *г, д, е* — край кратера (30 импульсов, $q = 13,6 \text{ Дж/см}^2$) [26].

большее поглощение лазерной энергии в металле [26].

Химический анализ показал, что концентрация кислорода в центре кратера и вдали от него составляет 6,04 и 8,85% соответственно. В необлученной области содержание кислорода 4,34%. Повышение концентрации кислорода связано с процессом окисления при лазерном воздействии на воздухе. Формирование оксида на поверхности титанового имплантата оказывает благоприятное влияние с точки зрения повышения коррозии, сопротивлению износа и твердости.

Наносекундный Nd:YVO₄-лазер ($f = 5\text{--}35 \text{ кГц}$, мощность в пике — 14,5–50 кВт, $t = 10\text{--}17 \text{ нс}$, $q = 31\text{--}280 \text{ Дж/см}^2$, $v = 100\text{--}300 \text{ мм/с}$) [27]. Данная работа посвящена детальному исследованию влияния лазерной обработки на фазовые изменения в поверхностном слое титановых имплантатов. При всех параметрах обработки титановых образцов на воздухе имеет место плавление поверхности и последующая сверхбыстрая кристаллизация. С помощью рентгеноструктурного анализа обнаруживаются следующие кристаллические фазы, образованные в результате лазерного воздействия: α -Ti (гексагональный), β -Ti (кубический), TiO (кубический), Ti₃O (ромбоэдрический), Ti₆O (ромбоэдрический). Установлено, что процесс окисления титана на воздухе и количество оксидных фаз существенно зависят от режимов лазерной обработки. Таким образом, с помощью лазерной обработки можно контролировать процессы окисления поверхности имплантатов.

Фемтосекундный Ti-сапфирный лазер ($\lambda = 0,8 \text{ мкм}$, $t = 65 \text{ фс}$, энергия в импульсе — 1 мДж, $f = 1 \text{ кГц}$, $q = 0,067\text{--}2,9 \text{ Дж/см}^2$) [28]. Обработка производилась на воздухе. Диаметр лазерного пучка и количество импульсов варьировались в диапазоне 100–1200 мкм и 1–30000 соответственно. Плотность энергии изменялась в заданных

пределах. Обработка фемтосекундным лазером приводит к образованию разнообразных морфологических особенностей на поверхности титана. Среди них обнаружены наноструктурные особенности (нанопоры, нановыступы) с размерами порядка 20 нм, сетки из многократных параллельных канавок (бороздок) с периодом субмикронного уровня, микрорельеф в диапазоне 1–15 мкм с различной конфигурацией, гладкие участки с гладкими микронеоднородностями, гладкие поверхности с равномерно распределенными сфероподобными наноструктурами с размером до 10 нм. Таким образом, обработка титана фемтосекундным лазером приводит к формированию более разнообразной морфологии поверхности по сравнению с морфологией, полученной при воздействии импульсов большей длительности.

Фемтосекундный Yb:KYW-лазер ($\lambda = 1030$ нм, $t = 500$ фс, $f = 1–50$ Гц, $v = 0–500$ мкм/с, $q = 1$ Дж/см²) [29]. В данной работе исследована возможность формирования рифленой поверхности на титане с помощью фемтосекундного лазера. На рисунке 7 приведены изображения микростолбчатой морфологии в зависимости от числа лазерных импульсов при постоянной плотности энергии $q = 1$ Дж/см². Для первых пяти импульсов характерно образование случайно распределенных поверхностных пор (ямок) (рис. 7, а, б); между 5 и 20 импульсами формируются небольшие впадины и холмики (рис. 7, в, г); и при 50 импульсах видна волнистая морфология с периодом, большим, чем длина волны лазера (рис. 7, д). С ростом количества импульсов такие волны трансформируются в микростолбчатый рельеф, при котором вершины столбиков выступают над уровнем поверхности. Максимальная высота выступов соответствует 200 импульсам и далее не увеличивается (рис. 7, ж, з). На периферии лазерного пятна формируется рябь с периодом 700 нм. Такая морфология возникает при таких режимах, когда плотность энергии

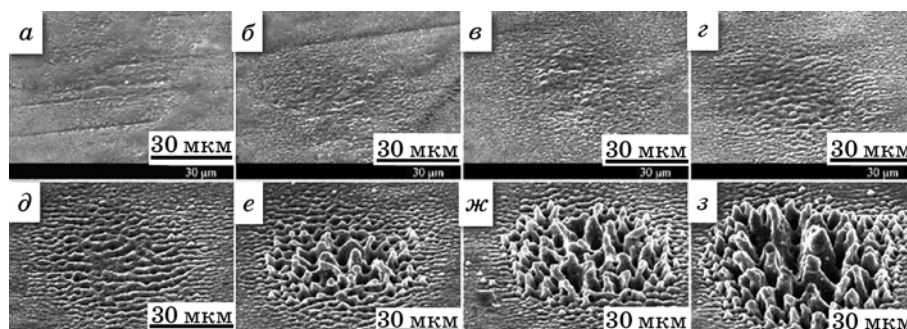


Рис. 7. Морфология поверхности Ti в зависимости от количества лазерных импульсов при $q = 1,0$ Дж/см²: а — 1, б — 5, в — 10, г — 20, д — 50, е — 75, ж — 100, з — 1000 импульсов [29].

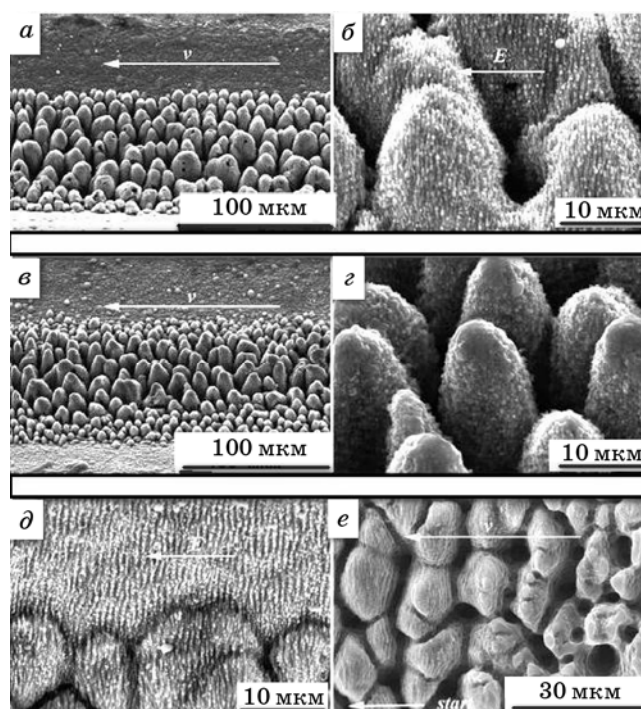


Рис. 8. Морфология поверхности Ti в зависимости от скорости сканирования лазерного луча при $q = 1,0 \text{ Дж/см}^2$: а, б, в, з — 10 мм/с; д, е — 50 мм/с [29].

превышает пороговую для плавления металла и ниже порога формирования микростолбчатой структуры ($q \cong 0,5 \text{ Дж/см}^2$).

На рисунке 8 приведены изображения поверхности, характеризующие обработку при сканировании лазерного луча ($v = 10$ и 50 мкм/с , $q \cong 1 \text{ Дж/см}^2$). При большей скорости сканирования выступы видны над поверхностью. При меньшей скорости сканирования выступы более широкие и находятся ниже исходной поверхности. В общем, морфология поверхности в режиме сканирования имеет аналогичный вид, как и в режиме стационарного луча. Однако при скорости $v = 10 \text{ мкм/с}$ возникает структурная особенность, которая не обнаруживается при стационарной обработке: поверхность покрыта рябью, которая формируется на краю одиночного лазерного пятна. Волнообразная (ребристая) морфология связана с неоднородным распределением лазерной энергии, обусловленным интерференцией падающего и рассеянного излучения на шероховатой поверхности материала [29]. Периодические структурные элементы (рябь) обычно ориентированы перпендикулярно электрическому вектору падающего луча, и их период приблизительно равен длине волны лазерного излучения.

В работе [29] период волновой структуры равен около 700 нм, что ниже длины волны излучения лазера $\lambda = 1030$ нм. Это различие можно объяснить повышением реальной части индекса отражения для материала, благодаря развитию наноструктуры в процессе действия первых лазерных импульсов [29].

При стационарном режиме волнистая структура формируется в том случае, когда мощность излучения ниже порога формирования столбчатой микроструктуры, выше точки плавления материала мишени. Поскольку пространственное распределение плотности энергии в лазерном луче характеризуется распределением Гаусса, можно предположить, что волны, формирующиеся на периферии зоны радиации для потока выше порога образования столбчатой микроструктуры, являются следствием меньшей интенсивности лазерного луча в этой области.

Тот факт, что при режиме сканирования столбчатая структура формируется непосредственно перед и в конце сканирования без образования волнистости, позволяет предположить, что волны (рябь) возникают после формирования микростолбчатого рельефа, а не одновременно [29].

В действительности, при облучении каждая точка поверхности подвергается различной плотности мощности лазерного излучения.

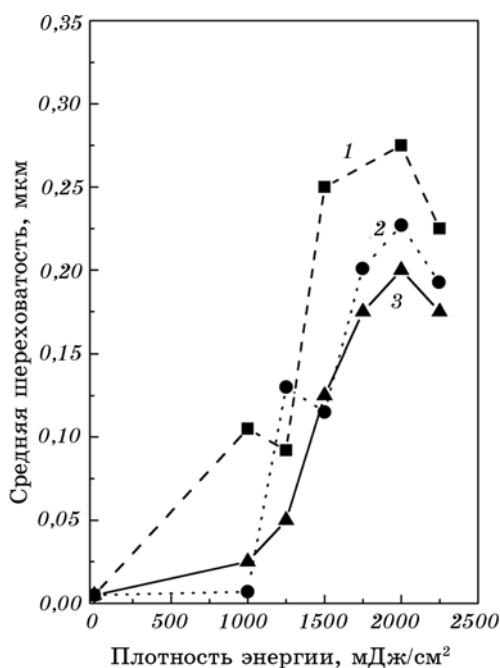


Рис. 9. Зависимость параметра рельефа R_a поверхности сплава Ti-6Al-4V от плотности энергии [30].

2.2. Имплантаты из сплава Ti–6Al–4V

Наносекундный Nd:YAG-лазер ($W = 40$ Вт, $\lambda = 1,064$ мкм, $t = 10$ нс, $f = 120$ Гц) [30]. В работе для модификации поверхности Ti–6Al–4V использовался наносекундный Nd:YAG-лазер. Особенностью данного лазера является прямоугольная форма сечения лазерного луча, обеспечивающая равномерную обработку поверхностного пятна. Ранее было показано, что предварительная подготовка металлической мишени оказывает важное влияние на формирование ее морфологии при лазерной обработке. Поэтому образцы были предварительно отполированы до зеркального состояния. Естественный оксидный слой на такой поверхности имеет толщину примерно 5–10 нм. Зависимость среднего параметра шероховатости R_a от плотности энергии и числа лазерных импульсов приведена на рис. 9. Как видно из данного рисунка, рельеф существенно растет после плотности энергии, превышающей 1 Дж/см². При плотности более 2 Дж/см² отмечается эффект сглаживания рельефа. Аналогичный эффект наблюдается и при увеличении числа лазерных импульсов.

Микросекундный Nd:YAG-лазер ($\lambda = 1,06$ мкм, $t = 200$ мкс, $f = 2$ Гц, $q = 0–200$ Дж/см²) [31]. Изучено влияние лазерной обработки на характеристики смачиваемости и морфологии поверхности сплава. На рисунке 10 приведена зависимость глубины лазерных кратеров от плотности энергии. С помощью данной кривой можно определить коэффициент абсорбции света, используя формулу:

$$X = \alpha^{-1} \ln(F/F_t),$$

где X — глубина кратера на импульс; F_t — пороговое значение плотности энергии. Расчет дает следующие значения α и F_t для одиночного импульса: $5 \cdot 10^3$ см⁻¹ и 73 Дж/см² соответственно. Энергетический диапазон, указанный на рис. 10, можно разделить на три области. Для области I (0–30 Дж/см²) характерно отсутствие каких-либо видимых морфологических изменений на поверхности сплава; для области II (30–70 Дж/см²) отмечаются незначительные топологические изменения, вызванные поверхностной деформацией; при больших энергиях (область III) 70–145 Дж/см² лазер приводит к локальному плавлению поверхности. Необходимо подчеркнуть, что процесс плавления является неоднородным вдоль поверхности. Оно начинается с различных элементов структуры (места с разной температурой плавления, в том числе, межзеренные границы). Постепенно различные участки расплавов объединяются, образуя жидкую микрованну. Наконец, при энергии выше 145 Дж/см² (область IV) начинается абляция (испарение), которая соответствует температуре 3280°C. Обычно в этих условиях формируется видимый факел, состоящий из газовых и твердотельных частиц мишени.

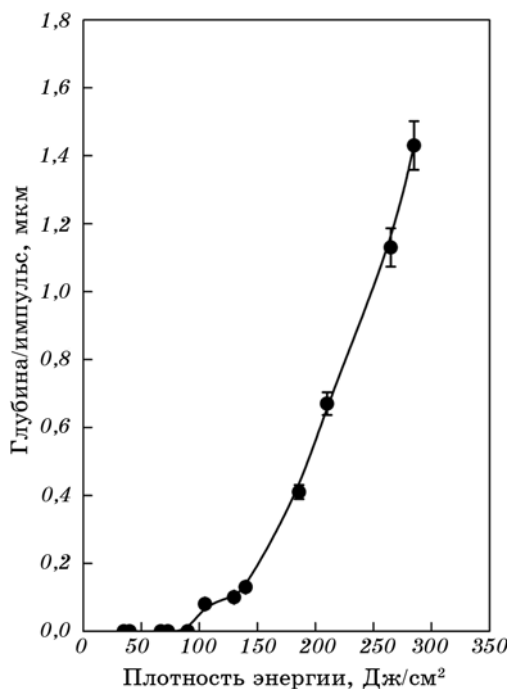


Рис. 10. Зависимость глубины кратера на поверхности сплава Ti-6Al-4V от плотности энергии [31].

На рисунке 11 показана зависимость поверхностной температуры сплава Ti-6Al-4V от плотности энергии. Температура плавления и испарения для данного сплава оценена как 1668 и 3280°C соответственно. Оценить температуру в конце лазерного импульса для Ti-6Al-4V можно по формуле [31]:

$$T_f - T_i = \frac{(1 - R)F}{\rho c(4kt_p)^{0,5}},$$

где T_f и T_i — финальная и начальная поверхностная температура в °C соответственно; R — коэффициент отражения (0,6); c — теплоемкость (0,52 Дж·г⁻¹·°C⁻¹); ρ — плотность сплава (4,51 г·см⁻³); k — коэффициент диффузии (0,07 см²·с⁻¹); t_p — длительность импульса (200 мкс).

Изменение поверхностной морфологии в зависимости от плотности энергии представлено на фотографиях рис. 12. Рисунок 12, б характеризует начало плавления на краю кратера при 70 Дж/см². Для данной морфологии типичны случайные флуктуации дендритной структуры. При больших энергиях (140 Дж/см²) наблюдается сглаживание следов от механической обработки (рис. 12, в). На ри-

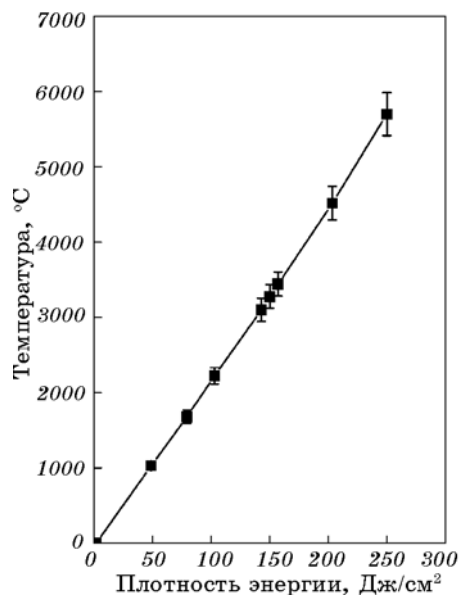


Рис. 11. Зависимость температуры поверхности сплава Ti-6Al-4V от плотности энергии [31].

сунке 12, *з* приведена гладкая микроструктура после 10 импульсов. Центральная часть кратера соответствует максимальной лазерной энергии при гауссовом распределении.

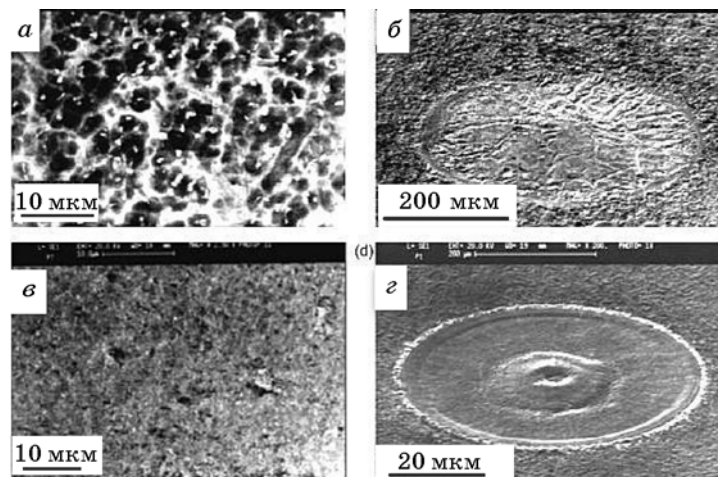


Рис. 12. Морфология поверхности сплава Ti-6Al-4V в зависимости от плотности энергии: *а* — исходная поверхность; *б* — $q = 70$ Дж/см²; *в* — $q = 140$ Дж/см²; *з* — $q = 210$ [31].

При энергиях более 200 Дж/см^2 можно наблюдать латеральное растекание расплавленного металла, а при 10 импульсах видно образование микротрещин. Их появление обусловлено механическими напряжениями, возникающими из-за большого градиента поверхностной температуры благодаря возникновению плазменного факела излучения. Поверхностная энергия после лазерного воздействия растет примерно в 1,5 раза. Это свидетельствует об улучшении смачиваемости поверхности исследуемого сплава. Этому способствует формирование плотного оксидного слоя.

Непрерывный CO_2 -лазер ($\lambda = 10,6 \text{ мкм}$, $W = 3\text{--}6 \text{ кВт}$, $v = 0,5\text{--}1 \text{ м/мин}$) [32]. В данной работе исследуется влияние на структуру поверхности сплава Ti-6Al-4V сверхбыстрого охлаждения при лазерном плавлении поверхности образца, помещенного в жидкий азот. Установлено, что глубина расплавленной зоны зависит как от мощности, так и от скорости сканирования. Например, для $W = 3$ и 6 кВт и скорости сканирования 1 и $0,5 \text{ м/мин}$ толщина модифицированного слоя составляет 250 и 470 мкм соответственно. Особенность микроструктуры обработанного слоя заключается в формировании фаз нитрида титана и азотистого мартенсита, что существенно повышает твердость обработанной поверхности.

Наносекундный Nd:YAG-лазер ($\lambda_1 = 355 \text{ нм}$ (УФ), $\lambda_2 = 632 \text{ нм}$ (зеленый) и $\lambda_3 = 1064 \text{ нм}$ (ИК)) [33]. Авторы данной работы провели систематическое исследование формирования лазернотекстурированной поверхности сплава Ti-6Al-4V. Обработка проводилась в атмосферных условиях. Установлено, что геометрическими параметрами рифленой поверхности можно управлять, изменяя такие характеристики лазерного излучения, как длина волны, частота импульсов, диаметр и скорость сканирования лазерного луча. Применительно к Ti-6Al-4V оптимальные размеры элементов рельефа получены при использовании УФ-лазера при частоте импульсов $f = 50 \text{ Гц}$, $t = 35 \text{ нс}$, $q = 58,8 \text{ Дж/см}^2$, $d = 8,5 \text{ мкм}$, $v = 250 \text{ мм/с}$. При таких режимах высота и ширина ребер — 11 и 14 мкм соответственно, а расстояние между ними — 30 мкм. Такая рельефная поверхность может обеспечивать наилучшую интеграцию имплантатов. После лазерного плавления отмечается небольшое обеднение поверхности атомами алюминия при сохранении исходной концентрации ванадия.

3. ПОВЕДЕНИЕ КОСТЕОБРАЗУЮЩИХ КЛЕТОК

Диодный лазер ($W = 1,5 \text{ кВт}$, $q = 1142 \text{ Вт/см}^2$) [34]. Обработка поверхности сплава Ti-6Al-4V проводилась в атмосфере кислорода. По данным РФЭС концентрация кислорода на исходной поверхности составляла 12,2% масс., а после лазерной обработки — 18,4% масс. При этом характеристика смачиваемости поверхности после

обработки улучшается в три раза. Благодаря этому, скорость роста остеобластов на такой поверхности приблизительно в 1,5 раза выше, чем для механически обработанного титана. По мнению авторов [34] повышение адгезии и скорости деления клеток на обработанной лазером поверхности сплава обусловлено не ростом шероховатости и концентрации кислорода, а ростом поверхностной энергии, что и влияет на увеличение смачиваемости поверхности.

Авторы работы [35] использовали программируемую технологию лазерного спекания 3-хмерных твердотельных конструкций для получения пористых образцов из сплава Ti-6Al-4V и провели исследование поведения остеобластов на их поверхности. Спекание порошка размером 24–45 мкм производилось Nd:G-лазером в атмосфере аргона. Образцы имели пористую морфологию. Размеры цилиндрических пор были в пределах 700–1000 мкм (рис. 13). Перед нанесением клеток поверхность образцов подвергалась пескоструйной обработке порошком корунда. Эксперименты *in vitro* показали, что скорость роста клеток для данных образцов в 2,5 раза выше по сравнению с компактными титановыми образцами.

Nd:YAG-лазер ($W = 200$ Вт, диаметр лазерного луча — 3,5 мм) [36]. После лазерного воздействия рельеф поверхности сплава Ti-6Al-4V изменился от 0,21 до 0,45 мкм. При этом характеристика смачиваемости растет. Причиной роста шероховатости поверхности являются процессы плавления и быстрой кристаллизации металла. Важно отметить, что при лазерной обработке химический состав основных компонентов сплава (Ti, Al, V) остается практически неизменным. В тоже время установлено образование на поверхности оксида титана (рутил) за счет диффузии атмосферного кислорода в расплавленную лазером зону. Его концентрация достигает 54% масс. Величина адгезии и скорость деления остеобластов на поверхности Ti-6Al-4V, обработанной лазером, приблизительно в два раза выше по сравнению с необработанным образцом. Этот эффект свя-

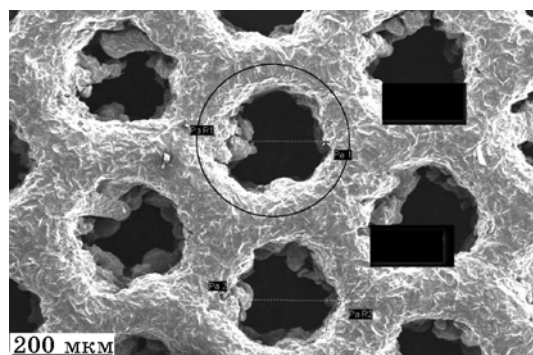


Рис. 13. Морфология пористой поверхности сплава Ti-6Al-4V [43].

зан с повышением характеристики смачиваемости обработанной поверхности и свидетельствует об улучшении биосовместимости титановых имплантатов. Улучшение смачиваемости поверхности обусловлено тремя факторами: ростом ее шероховатости, повышением концентрации кислорода и ростом полярной компоненты поверхностной энергии.

Nd:YAG-лазер ($\lambda = 1064$ нм, $W = 36$ Вт, $t = 100$ нс, $f = 10$ Гц, энергия в импульсе — 100–500 мДж, диаметр лазерного луча — 100 мкм) [37]. Исследовалось поведение 2ТЗ-остеобластов на обработанной поверхности Ti–6Al–4V. Максимальная плотность энергии составляла 10^3 Дж/см², что превышает порог плавления сплава (0,7 Дж/см²). Результаты можно суммировать следующим образом: рост среднего параметра шероховатости — 600%, рост характеристики смачиваемости — 50%, рост интенсивности деления клеток остеобластов — 200%.

Как известно, использование пористого титана повышает механическую компоненту связи между металлом и костью. Кроме того, пористый материал снижает механические напряжения между металлом и костью, возникающих из-за несоответствия модулей упругости. Однако поры в объеме материала существенно снижают механическую прочность протезов. В связи с этим проводятся многочисленные исследования по установлению оптимальной пористости в объеме титана. Для гибкого управления пористостью в последние годы разработан метод послойного формирования объемного пористого металла путем послойного наращивания лазерным плавлением титанового порошка, непрерывно подаваемого в зону плавления [38–41]. Скорость сканирования лазерного луча (Nd:YAG-лазер), количество поступающего порошка и толщина синтезируемого слоя управляются с помощью специальной компьютерной программы. Получаемый по данной технологии массивный титан с пористостью около 27% имеет существенно меньший модуль упругости (от 44 до 2,6 ГПа), близкий к костной ткани [42]. Предел прочности при этом изменяется в диапазоне 24–463 МПа. Размер пор изменяется в пределах между 10 и 200 мкм. Эксперименты *in vitro* показали, что величина адгезии и скорость деления остеобластов существенно выше по сравнению с полированной поверхностью титана.

Nd:YVO₄-лазер ($\lambda = 355$ нм, $t = 30$ нс, $f = 500$ Гц, $q = 7,7$ – $21,2$ Дж/см²) [43]. Данная работа посвящена детальному исследованию поведения остеобластов на текстурированной лазерной обработкой поверхности Ti–6Al–4V. Лазерные дорожки создавались путем сканирования лазерного луча диаметром 9 мкм со скоростью 2–4 мм/с. Оплавленные и закристаллизованные дорожки имели ширину 11–13 мкм и глубину 8–12 мкм; расстояние между ними изменялось от 20 до 60 мкм. В качестве примера на рисунке 14 показана морфология ла-

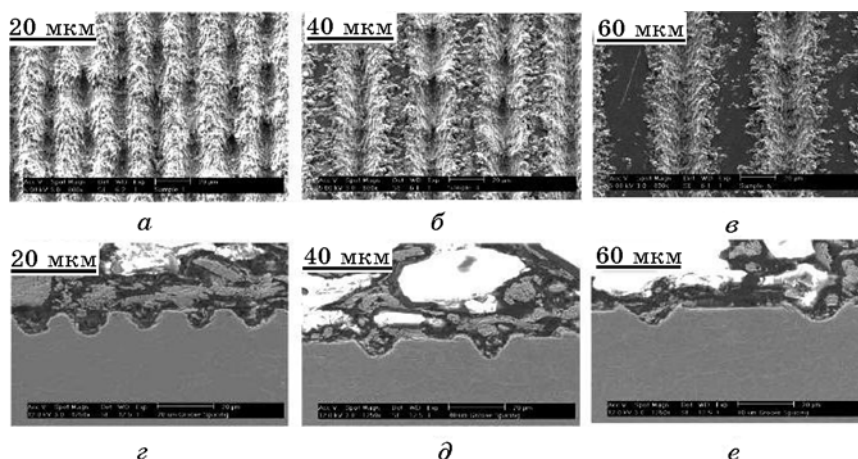


Рис. 14. Микрорельеф поверхности Ti после УФ-лазерной обработки: а, б, в — лазерные канавки; г, д, е — поперечное сечение [43].

зерных дорожек разной геометрии для одиночных лазерных импульсов. Геометрией дорожек можно управлять, изменяя количество лазерных импульсов. В экспериментах *in vitro* продемонстрировано, что адгезия человеческих остеобластов существенно увеличивается на текстурированной поверхности титанового сплава.

4. ОСТЕОИНТЕГРАЦИЯ

4.1. Усилие извлечения имплантатов

4.1.1. Титановые имплантаты

Nd:YAG-лазер ($\lambda = 532$ нм, $f = 10$ Гц, $q = 3,5$ мДж/см²) [44]. Рассматривается возможность формирования упорядоченной решетки на поверхности дентальных имплантатов с помощью лазерного луча. Винтовые титановые имплантаты имели следующие размеры: длина 7 мм; внешний диаметр 3,75 мм; высота резьбы 0,6 мм. Лазерный луч диаметром 9 мм направлялся на поверхность винтовой части титанового имплантата через кварцевый киноформ. Данное устройство позволяет фокусировать на поверхности металла до 290 точек с шагом 30 мкм. После лазерного воздействия на поверхности формировалась упорядоченная сетка пор диаметром 10–19 мкм, глубиной 7–11 мкм и расстоянием между порами 20 мкм (рис. 15). Параметры такой сетки управляются системой фокусировки лазерного излучения. Толщина оксидного слоя после лазерной обработки составляла около 10 нм. Биосовместимость *in vivo* оценивалась пу-

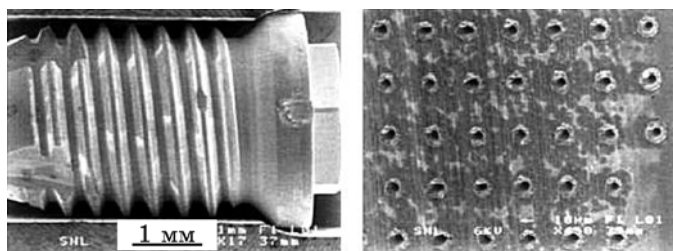


Рис. 15. Формирование решетки кратеров на поверхности титанового дентального имплантата с помощью лазерного луча [44].

тем измерения силы извлечения имплантата, вживленного в кость кролика. Эффект усиления прочности связи между металлом и костью составил 50% (в сравнении с механически обработанным имплантатом).

В работе [45] лазерной обработке (тип лазера не указан) подвергались титановые винтовые дентальные имплантаты (длина 5 мм, диаметр 3,75 мм). На рисунке 16 приведено изображение поверхности после лазерной обработки. Морфология поверхности характеризуется сотоподобной ячеистой решеткой с малыми порами. Диаметр, глубина и расстояние между порами равнялись 25, 20 и 10–12 мкм соответственно. Испытание *in vivo* на кроликах показало, что усилие извлечения имплантатов с лазерной обработкой равно 62,57 Н/см (для машинной обработки оно составляет 23,58 Н/см). Таким образом, упорядоченная пористая структура поверхности, созданная лазером, значительно увеличивает остеоинтеграцию по сравнению с механически обработанными имплантатами.

Nd:YAG-лазер ($\lambda = 1054$ нм, $t = 30$ нс, энергия в импульсе — 1–3 Дж, $q = 2\text{--}6 \cdot 10^9$ Вт/см²) [46]. Данная работа посвящена изучению влияния различной морфологии поверхности имплантатов на ос-

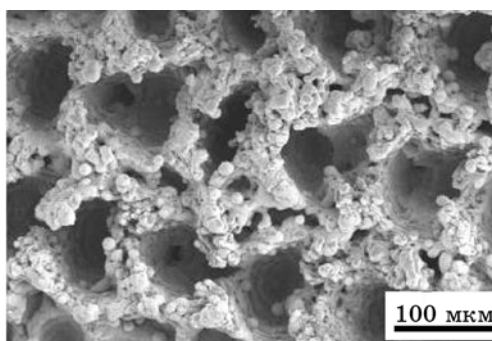


Рис. 16. Сотоподобный рельеф поверхности титанового имплантата после лазерной обработки [45].

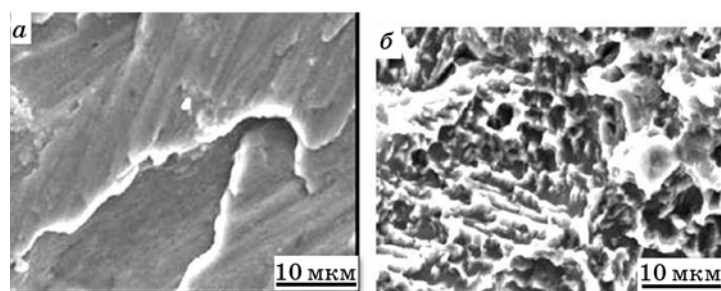


Рис. 17. Морфология поверхности титана после механической (а) и комбинированной (б) обработок [47].

теоинтеграцию. Использовались два способа изменения морфологии поверхности титановых винтовых дентальных имплантатов (диаметром 3 мм), изготовленных механической обточкой: пескоструйная обработка (ПО) порошком Al_2O_3 (250 мкм) и лазерное воздействие в вакууме после ПО. Расплавленная зона имела глубину 4–5 мкм. Испытание эффекта влияния морфологии на остеоинтеграцию проводилось *in vivo* (на кроликах). Характеристикой биосовместимости являлась величина усилия извлечения имплантатов спустя 3 месяца после операции. Получены следующие величины прочности связи кость–имплантат (в Н/см) после различных обработок поверхности имплантатов: механическая 24, ПО 26, ПО + лазер (лазер 1 Дж) 35 и 41 ПО + лазер (лазер 3 Дж). Таким образом, показана эффективность комбинированной обработки с применением лазера.

Nd:YAG-лазер ($\lambda = 1054$ нм, $W = 3,0$ кВт, $f = 3$ кГц) [47]. Исследовалась эффективность остеоинтеграции *in vivo* (на кроликах) титановых имплантатов, поверхность которых после механического точения обрабатывалась сначала ПО и лазером, а затем химическим травлением. ПО производилась с помощью песка корунда (250 мкм). Химическое травление производилось в водном растворе азотной и соляной кислот. Параметр шероховатости поверхности после комплексной обработки $R_a = 2,28$ мкм, что превышает исходное значение 0,23 мкм. Из рисунка 17 видно существенное изменение морфологии поверхности имплантата после ПО, лазера и химического травления. Эксперименты *in vivo* показали существенный рост усилия извлечения имплантатов после указанной комплексной обработки (98,9 Н/см) по сравнению с исходными образцами (45,0 Н/см).

4.1.2. Имплантаты из сплава Ti–6Al–4V

Nd:YAG-лазер ($\lambda = 1,064$ мкм, $q = 5 \cdot 10^7$ Вт/мм²) [48]. Лазерная модификация поверхности винтовых дентальных имплантатов из

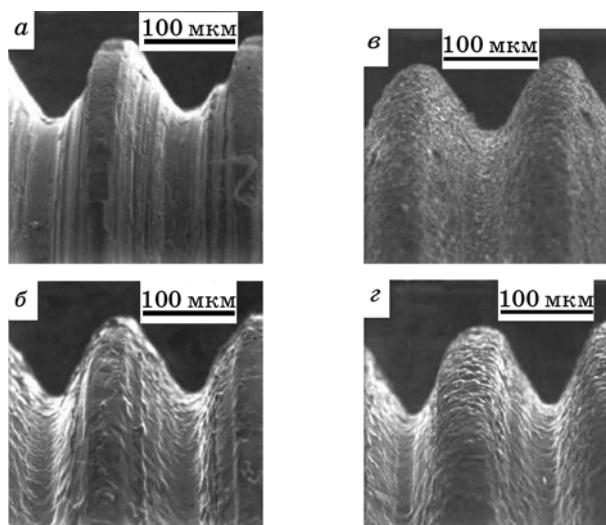


Рис. 18. Морфология поверхности винтовых дентальных имплантатов из сплава Ti-6Al-4V после следующих обработок: *а* — механическая, *б* — лазерная ($5 \cdot 10^{11}$ Вт/см²), *в* — пескоструйная, *г* — пескоструйная + лазерная ($5 \cdot 10^{11}$ Вт/см²) [48].

сплава Ti-6Al-4V проводилась в вакууме ($1 \cdot 10^{-3}$ Па). Исходная поверхность титановых образцов была отпескоструена порошком оксида алюминия (50 мкм). Эффект остеоинтеграции в экспериментах на кроликах (*in vivo*) анализировался после 3-х месяцев имплантации. Морфология поверхности после пескоструйной обработки (ПО) и лазерного воздействия показана на рис. 18, *а*, *б*, *в*, *г*. Видно, что лазерное оплавление поверхности существенно изменяет ее структуру по сравнению с механической и пескоструйной обработками. Особенностью лазерной обработки является формирование волнистой текстуры с периодом 50–100 мкм. При большем увеличении можно также наблюдать присутствие застывших капель металла диаметром около 50 мкм и высотой 10 мкм. Химический анализ показал небольшое уменьшение поверхностной концентрации алюминия после лазерного плавления. Исследование *in vivo* показали, что величина усилия извлечения имплантатов, обработанных лазером, равна 68 Н/см, что заметно больше по сравнению с механической обработкой и ПО (55 Н/см).

Импульсный лазер ATZ-EVUS Company Vilseck [49]. Исследовалась *in vivo* (на кроликах) сила сцепления между костью и цилиндрическим имплантатом, изготовленным из сплава Ti-6Al-4V (длина и диаметр — 5,5 мм и 3,5 мм соответственно). На полированной поверхности имплантата лазерным лучом формировалась упорядоченная пористая решетка с размерами пор 100, 200 и 300 мкм. Рас-

стояние между порами было в два раза больше их диаметра. Сила удержания имплантатов в бедренной кости кролика после 12 недель для всех лазерных морфологий была в пределах 43–54 МПа, что выше по сравнению с отпескоструенной поверхностью с порами 200 мкм (36 МПа).

4.2. Образование новой костной ткани

Nd:YAG-лазер ($\lambda = 1054$ нм, $W = 65$ Вт, $t = 100$ нс, $f = 10$ кГц) [50]. Лазер использовался для формирования пор на полированной поверхности цилиндрических образцов из сплава Ti-6Al-4V. Диаметр пор равен 110, 200 и 300 мкм; аналогичный размер имела и их глубина. Часть обработанных лазером образцов подвергалась ПО (500–700 мкм порошок оксида алюминия). Величина шероховатости поверхности между порами после ПО составляла $R_a = 7,25$ мкм. Оценка эффекта остеоинтеграции производилась путем определения плотности новой костной ткани после извлечения имплантата из кости кролика (*in vivo* эксперимент). Из рисунка 19 видно, что поверхность с лазерными порами 200 мкм и последующей ПО проявляет наилучшую остеоинтеграцию (максимальный процент но-

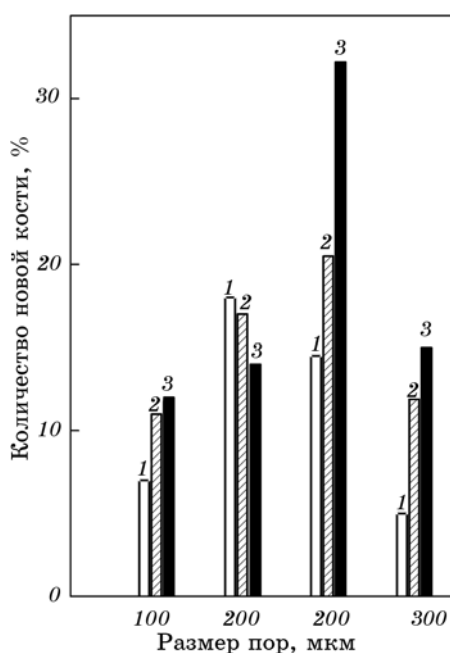


Рис. 19. Зависимость количества новой кости на поверхности имплантата из сплава Ti-6Al-4V от размера пор и времени выдержки после имплантации: 1–3, 2–6 и 3–12 недель соответственно [50].

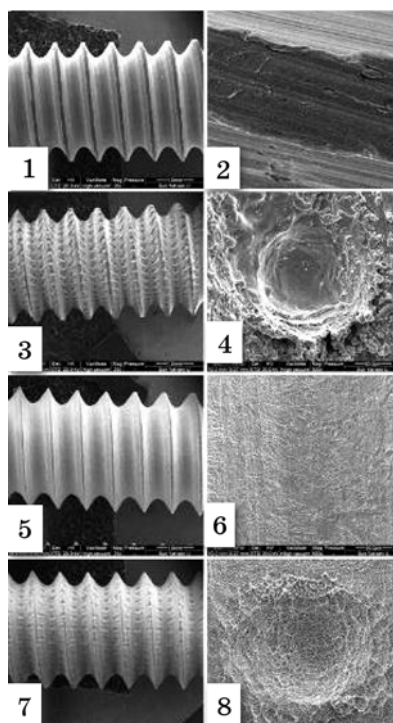


Рис. 20. Морфология поверхности титановых дентальных имплантатов после различных обработок: 1, 2 — механическая, 3, 4 — лазерная, 5, 6 — химическое травление, 7, 8 — лазерная + химическое травление [51].

вой костной ткани) по сравнению с другими состояниями поверхности имплантата.

Nd:YAG-лазер ($\lambda = 1054$ нм, $f = 7,8$ кГц, энергия в импульсе — 180 мДж) [51]. Применяли следующее сочетание обработок поверхности титановых дентальных имплантатов после механической резки (А): лазерная (В); травление в кислоте 18% HCl + 49% H₂SO₄ (С); лазерная + травление в кислоте (Д).

На рисунке 20 представлено изображение поверхности после раз-

ТАБЛИЦА 1. Количество новой кости для различных имплантатов [51].

Группа имплантатов	Количество новой кости, %
1	27,30
3	38,00
5	42,71
7	49,71

личных обработок. На исходной поверхности 1 видны линии от механического воздействия. На поверхности 3 видны поры размером около 100 мкм (как результат абляции). Для поверхности 5 характерно присутствие микропор размером 1–3 мкм. Более рельефная поверхность типична для имплантатов группы 7. Здесь видны макро- (до 100 мкм) и микропоры (1–3 мкм), а также выступы вокруг пор. Средний параметр шероховатости R_a для имплантатов группы 1, 3, 5 и 7 равен (в мкм): 0,16, 10,26, 0,82, 7,49 соответственно. Имплантаты вживлялись в кости кроликов. Средние значения усилия извлечения и количество новой костной ткани после 4-х недель имплантации для всех групп образцов приведены в табл. 1.

Таким образом, наиболее эффективная обработка дентальных имплантатов с точки зрения остеоинтеграции состоит из комбинации лазерного воздействия и последующего кислотного травления.

5. СИНТЕЗ АПАТИТНЫХ ФАЗ В ФИЗИОЛОГИЧЕСКОМ РАСТВОРЕ

CO₂-лазер ($W = 10\text{--}24$ Вт, диаметр лазерного луча — 200 мкм, скорость сканирования — 2,5 мм/с, перекрытие лазерных дорожек — 50%) [52]. Изучено влияние обработки лазером оксидного слоя TiO_2 , полученного на поверхности титана золь-гель-методом, на способность формирования слоя апатита CaP при выдержке в физрастворе. После воздействия лазера оксидный слой состоит из кристаллических фаз анатаза и рутила. Максимальная концентрация рутила (63%) соответствует минимальной мощности, тогда как при максимальной мощности содержание этой фазы снижается до 39%. Эффект лазерной обработки по сравнению с печным отжигом на формирование слоя апатита виден на рис. 21. Как видно из данного рисунка, лазерная модификация ($W = 20$ Вт) приводит к образованию плотного слоя CaP после выдержки в физрастворе в течение 4 суток. После обычного отжига при 500°C биосовместимое покрытие

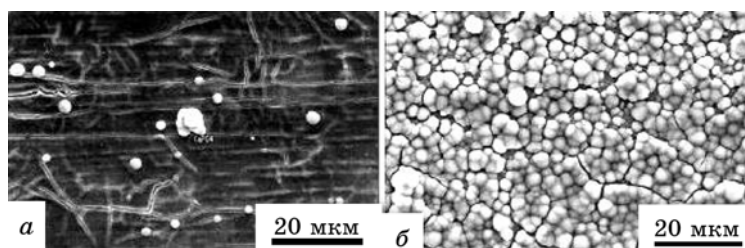


Рис. 21. Формирование фосфата кальция на поверхности Ti при выдержке в физиологическом растворе: *a* — предварительный термический отжиг; *б* — предварительная лазерная обработка [52].

отсутствует. Топографический анализ показал, что лазерная обработка формирует поры (размером 5–50 нм), которые и повышают химическую активность оксидного слоя по отношению к физиологическому раствору. Возможной причиной данного эффекта является сохранение в нанопорах большого количества ОН-групп, способствующих росту зародышей апатита СаР.

Nd:YAG-лазер ($\lambda = 1,064$ мкм, $f = 30$ кГц, $t = 300$ нс, $E = 2$ мДж, $q = 25$ Дж/см², скорость сканирования — 18 мм/с, подача титанового порошка — 38 г/мин) [53]. В данной работе использована лазерная технология приготовления пористого титана для имплантатов. Суть этой технологии заключается в оплавлении лазерным лучом титанового порошка (50–150 мкм), плавно поступающего на поверхность титанового имплантата. Пористость такого покрытия составляет 25%. Авторы [53] показали, что после анодного окисления на поверхности формируется оксид TiO₂, морфология которого обусловлена формированием оксидных нанотрубок. Подобная наноморфология способствует эффективному росту апатита при выдержке в физрастворе. Таким образом, совмещение технологии лазерной обработки и последующего анодного окисления может быть эффективным способом повышения биоактивности титановых имплантатов.

6. НАНЕСЕНИЕ БИОСОВМЕСТИМЫХ ПОКРЫТИЙ

Nd:YAG-лазер ($\lambda = 355$ нм, $t = 10$ нс, $f = 10$ Гц, энергия в импульсе — 50 мДж) [54]. Использовался для нанесения ГА-покрытия на полированную поверхность сплава Ti–6Al–4V. В качестве мишени служил спрессованный из ГА-порошка образец с плотностью 1,5 г/см³. Обработка проводилась в вакуумной камере. Количество импульсов на мишени изменялось в диапазоне 100–18000. Температура подложки поддерживалась при 575°C. Толщина покрытия для минимального и максимального числа импульсов составляла 0,04 и 5 мкм соответственно. Морфология покрытия в зависимости от числа импульсов представлена на рис. 22. Основной особенностью такой морфологии является наличие застывших капель и наноразмерных зерен. Их соотношение определяется количеством лазерных импульсов. Фазовый состав покрытия содержит частицы ГА, α -ТСР и аморфного фосфата кальция. Механические испытания методом царапания показали, что усилие разрушения покрытия снижается при росте его толщины.

Nd:YAG-лазер ($\lambda = 266$ нм, $t = 5$ нс, $f = 5$ Гц, энергия в импульсе — 2 Дж) [55]. Исследуется возможность лазерного осаждения ГА-покрытия на полированную поверхность сплава Ti–6Al–4V. В качестве мишени применялась пластина из прессованного порошка ГА. Процесс осаждения производился в вакуумной камере. Подложка

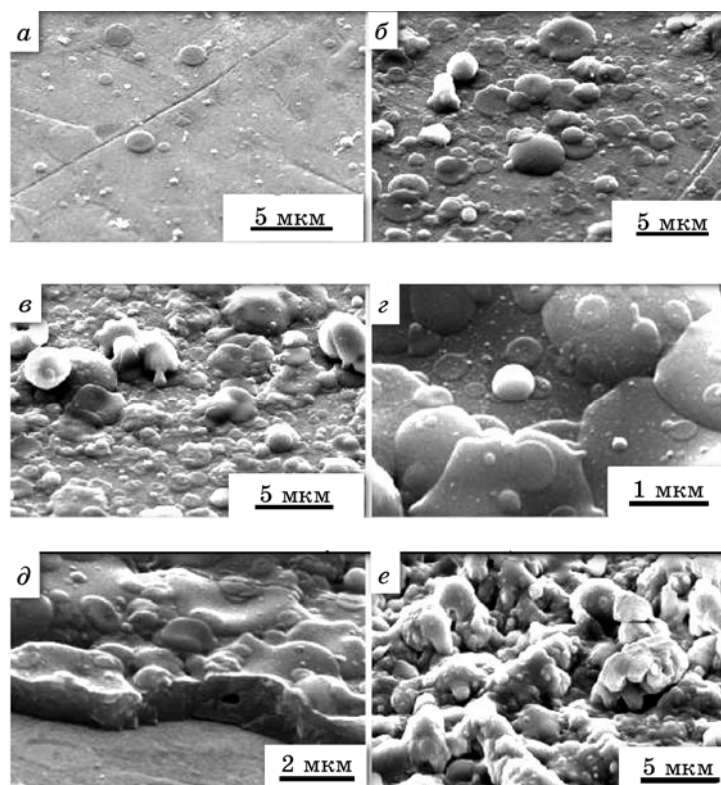


Рис. 22. Зависимость морфологии поверхности сплава Ti-6Al-4V от количества лазерных импульсов: *a* — 100, *б* — 500, *в* — 1000, *г* — 2000, *д* — 2000, *е* — 18000 импульсов [54].

из сплава поддерживалась при температуре 575°C. Отношение С/Р в готовом кристаллическом покрытии (толщиной 3 мкм) соответствовало стехиометрическому составу чистого ГА (1,66).

Диодный лазер ($\lambda = 808$ нм, W — до 1,5 кВт) [56]. Авторы предложили комбинированную технологию, включающую традиционный золь-гель метод и лазерное облучение. Покрытия наносились на отпескоструенную поверхность сплава Ti-6Al-4V. Наилучшие покрытия (5 мкм) получены при мощности 120 Вт и скорости сканирования лазерного луча 1 мм/с. Эксперименты *in vitro* показали, что скорость роста клеток остеобластов на титане с покрытием на 43% выше по сравнению с пескоструйной обработкой.

Nd:YAG-лазер (W — до 0,5кВт) [67]. ГА-покрытия создавались на титане с помощью программируемой лазерной технологии. Суть метода состоит в том, что непрерывно в зону лазерного расплава подается порошок фосфата кальция (45–150 мкм) в атмосфере аргона. Лазерный луч сканируется по поверхности титановой пластины со

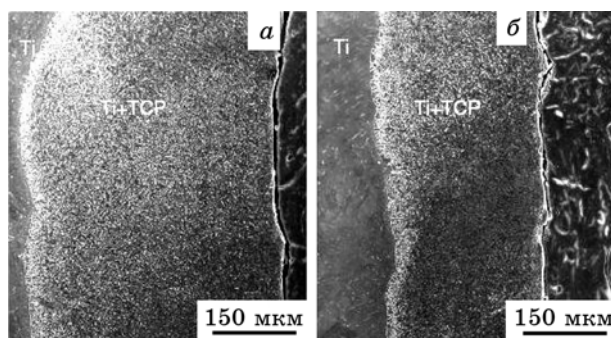


Рис. 23. Морфология покрытия из фосфата кальция на поверхности Ti для разных мощностей лазера: *a* — 500 Вт, *б* — 400 Вт [57].

скоростью 10 мм/с, при подаче порошка — 9 г/мин. Оба эти процесса управляются с помощью специальной компьютерной программы. Поперечное сечение покрытия показано на рис. 23. Как видно из этого рисунка, толщина покрытия зависит от мощности лазерного излучения. Она равна 250 и 400 мкм для мощности 400 и 500 Вт соответственно. Кроме того, толщина конечного покрытия определяется также скоростью сканирования лазерного луча и скоростью подачи порошка.

Микротвердость покрытия растет от 200 (для подложки) до сред-

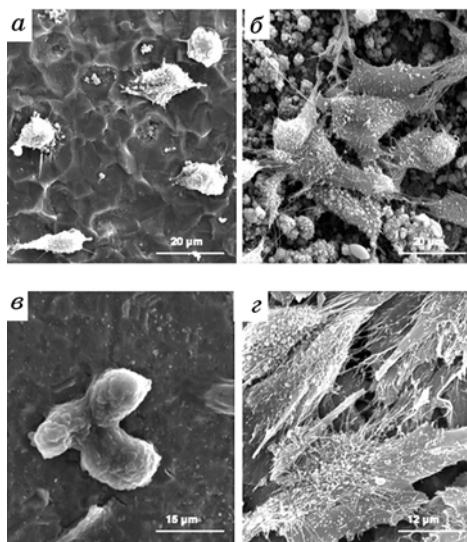


Рис. 24. Распределение остеобластов на поверхности Ti после 5 суток: *a* — без покрытия, *б* — покрытие из фосфата кальция; после 11 суток: *в* — без покрытия, *г* — покрытие из фосфата кальция [57].

него значения 902 HV для покрытия. По данным структурного анализа покрытие состоит из кристаллической фазы. На рисунке 24 продемонстрирован эффект нанесенного покрытия на рост клеток остеобластов. На поверхности чистого титана клетки практически не осаждаются. Основным преимуществом лазерного осаждения керамического покрытия является возможность создания промежуточного градиентного слоя Ti-ГА между подложкой и покрытием, что существенно увеличивает силу адгезии покрытия. Кроме того, толщина покрытия может быть существенно увеличена по сравнению с традиционным методом плазменного распыления.

CO₂-лазер ($W = 2,5$ кВт, скорость сканирования — 140 мм/мин, размер лазерного луча — 15 мм×1 мм) [58]. В данной работе предложено создание градиентных ГА-покрытий на поверхности сплава Ti-6Al-4V с использованием лазерного плакирования. Поскольку при лазерном нагреве происходит изменение отношения Ca/P до 1,4 вместо 1,6 в стехиометрическом ГА, в исходных порошках весовой процент соединений CaH-PO₄·2H₂O и CaCO₃ составлял 81,1% и 18,9% соответственно. Для улучшения биоактивности в данный порошок добавлялось небольшое количество церия. С целью уменьшения термических напряжений между покрытием и подложкой, возникающих при лазерном воздействии, создавались три промежуточных слоя: (1) 80% Ti + порошок, (2) 40% Ti + 60% порошок, (3) 100% порошок. На рисунке 25 приведено поперечное сечение созданного градиентного покрытия. Видно, что покрытие является плотным и имеет хороший контакт с титановой поверхностью. Последнее демонстрируется плавным характером изменения микротвердости по толщине покрытия без участка резкого спада. Рентгеноструктурный анализ подтвердил, что основными фазами покрытия являются ГА и β-трикальций фосфат. Дальнейшие испытания показали, что клетки остеобласта (ROS17/28) на обработанной поверхности оказываются в три раза более активными по сравнению с исходным титаном.

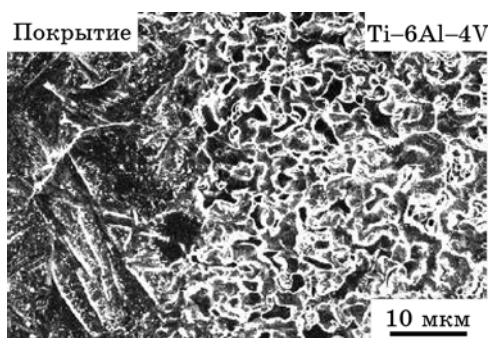


Рис. 25. Граница раздела между сплавом и покрытием [58].

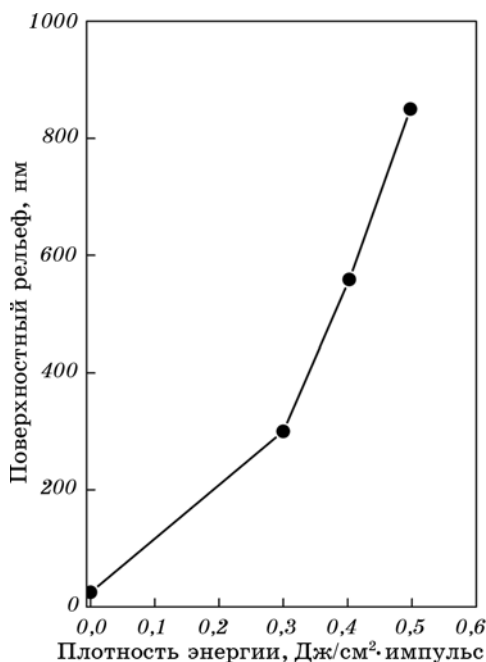


Рис. 26. Зависимость шероховатости поверхности Тi от плотности энергии лазерного излучения [59].

Эксимерный лазер (KrF и ArF) [59]. Авторами [59–64] предложен новый подход к лазерному осаждению ГА-покрытий на титане, так называемая лазерно-ассистированная методика. В этом методе используются два эксимерных лазера. При этом KrF-излучение предназначено для абляции ГА-мишени, в то время как ArF-лазер облучает титановую подложку. В этом случае для получения кристаллического покрытия не требуется полный разогрев подложки. Нагрев приповерхностной зоны лазером оказывается достаточным для формирования совершенной структуры покрытия. Преимуществом данного метода является, во-первых, отсутствие интенсивного окисления поверхности титана и, во-вторых, создание оптимальной шероховатости, способствующей хорошей адгезии ГА-покрытия. Величина шероховатости управляется плотностью энергии одиночного импульса ассистирующего лазерного излучения (рис. 26).

7. КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА

7.1. Титановые имплантаты

Nd:YAG-лазер ($\lambda = 1,064$ мкм, $f = 30$ кГц, $t = 300$ нс, энергия в им-

ТАБЛИЦА 2. Цветовая гамма окисленной поверхности титана [65].

Скорость сканирования, мм/с	0	300	180	120	88	55
Плотность энергии, Дж/см ²	0	54	90	125	184	294
Цвет	серебря- ный	серебря- ный	золоти- стый	коричне- вый	пурпур- ный	голубой

пульсе — 1,9 Дж, $W = 57$ Вт) [65]. В данной работе изучена цветовая гамма оксидных слоев, образующихся на поверхности титана лазерным плавлением поверхности на воздухе. Исходная шероховатость поверхности титановой мишени равнялась 1,5 мкм. Цветовая гамма поверхности титана в зависимости от плотности энергии и скорости сканирования лазерного луча приведена в табл. 2.

Основной фазой окисленной поверхности является кристаллический оксид Ti_2O для всех плотностей потока до 90 Дж/см² и TiO выше данного значения. При более высокой плотности энергии (294 Дж/см²) на рентгеновских дифрактограммах обнаруживается пик от оксида TiO_2 (рутил), аморфной и кристаллической фазы Ti_2O_3 . Оптическая микроскопия показала, что пространственное распределение цветов является неоднородным. Области перекрытия лазерных дорожек имеют другую цветовую гамму, чем на самой дорожке. Они являются результатом комбинации различных цветов в зонах порядка десятков микрометров. В результате такого перекрытия можно наблюдать такие дополнительные цвета, как красный и желтый. Разнообразие и интенсивность цветов определяется распределением и перекрытием различных оксидных фаз.

YAG:Nd-лазер ($\lambda = 1,064$ мкм, $t = 5$ и 20 мс, $f = 10$ и 30 Гц, мощность импульса — 10,8 и 20,5 Дж, скорость сканирования лазерного луча — в пределах 150–1200 мм/мин) [66]. Обработка производилась в атмосфере аргона для исключения окисления в процессе лазерного переплава поверхности. Толщина переплавленного слоя и его ширина лежали в пределах 0,5–1 мм и 1,7–2,0 мм соответственно, в зависимости от режима облучения. Для коррозионных испытаний поверхность обрабатывалась таким образом, что переплавленные лазером дорожки частично перекрывались. Непосредственно перед коррозионными испытаниями обработанная поверхность подвергалась механической полировке для уменьшения шероховатости. Микроструктурный анализ подтвердил формирование на поверхности мартенситной структуры благодаря сверхвысокой скорости охлаждения после лазерного плавления поверхностной области. В ре-

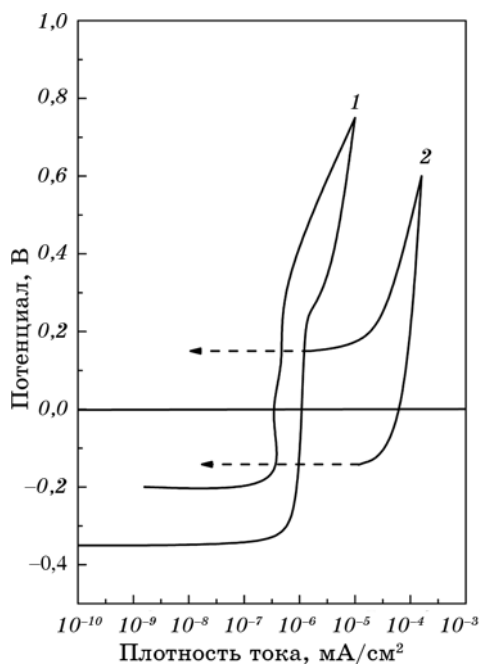


Рис. 27. Поляризационные кривые (коррозионные испытания) [35]: 1 — после лазерной обработки, 2 — исходный образец.

зультате структурного превращения микротвердость увеличилась до 280 HV , что значительно больше исходного значения 170 HV . Коррозионные испытания проводились путем регистрации потенциодинамических поляризационных кривых (по стандартной 3-хэлектродной методике) для образцов, помещенных в 3%-раствор NaCl. Из поляризационных кривых, приведенных на рис. 27, видно существенное улучшение коррозионной стойкости поверхности титана после лазерного воздействия.

7.2. Имплантаты из сплава Ti-6Al-4V

Эксимерный KrF-лазер ($\lambda = 248\text{ нм}$, $t = 25\text{ нс}$, $f = 20\text{ Гц}$, скорость сканирования — 1 мм/с) [67]. Изучено влияние лазерной обработки на коррозионные свойства титанового сплава Ti-6Al-4V. Обработка проводилась в среде аргона. Коррозионные испытания проводились в 2М-растворе NaCl. Эксперименты показали, что после лазерного воздействия критический ток коррозии и критический потенциал коррозии изменились следующим образом: $6,8 \cdot 10^{-8}\text{ А/см}^2$ (исходный $9,72\text{ А/см}^2$), $5,56\text{ В}$ (исходный $3,51\text{ В}$). По мнению авторов данной работы, улучшение коррозионной стойкости после лазерного

ТАБЛИЦА 3. Характеристики коррозии [60].

Обработка	Потенциал коррозии, мВ	Ток коррозии, мкА	Скорость коррозии, $\cdot 10^{-6}$ мм/год
Механическая	-199	0,003	29
Лазерная	+50	0,00059	7

воздействия обусловлено сегрегацией атомов алюминия в пределах α -фазы и формирования более стойкого слоя оксида алюминия.

Nd:YAG-лазер ($\lambda = 1,06$ мкм, $t = 200$ мкс, $f = 2$ Гц, $q = 0-200$ Дж/см²) [31]. Испытания на коррозию в Hank's растворе образцов сплава Ti-6Al-4V дали следующие результаты (для 140 Дж/см²): скорость коррозии снизилась в 4 раза; потенциал и ток коррозии снизились приблизительно в 2 и 4 раза соответственно.

Nd:YAG-лазер ($\lambda = 1,06$ мкм, $W = 0,5$ кВт, $t = 2,6$ мс, $f = 4$ Гц, скорость сканирования — 250 мм/мин в среде аргона) [68]. Коррозионные испытания поверхности образцов Ti-6Al-4V состоящих из оплавленных и перекрывающихся лазерных дорожек проводились в физиологическом Hank's растворе. Характеристики коррозии приведены в табл. 3.

Улучшение коррозионной стойкости после лазерной обработки объясняется плавлением и окислением поверхности сплава, имеющей благоприятную морфологию оксидного и нижележащего приповерхностной области.

8. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Nd:YAG-лазер ($\lambda = 1,06$ мкм, $t = 200$ мкс, $f = 2$ Гц, $q = 140$ Дж/см²) [31]. Для данных характеристик лазерного излучения микротвердость поверхности сплава Ti-6Al-4V изменилась от 394 HV для исходного состояния до 850 HV для обработанного образца.

Nd:YAG-лазер ($\lambda = 1,064$ мкм, $t = 35$ нс, $f = 5$ кГц, $q = 4-60$ Дж/см², скорость сканирования — 50 мм/с) [69]. Перекрытие лазерных дорожек составляло 50%. Испытания на износ показали, что коэффициент трения после лазерной обработки снизился в два раза (в условиях фреттинг-коррозии).

Nd:YAG-лазер ($\lambda = 1,064$ мкм, $t = 10$ мс, напряжение — 240 и 300 В, диаметр луча — 1,4 мм) [70]. Авторами данного исследования предложено использование лазерных ударных волн для упрочнения стоматологических литых протезов из титана. Титановые образцы были предварительно отпескоструены порошком корунда (50 мкм). Лазерная обработка проводилась в атмосфере аргона. Глубина проникновения ударных волн для указанных напряжений составляла 0,47 и 0,72 мм соответственно. Перекрытие лазерных оплавленных

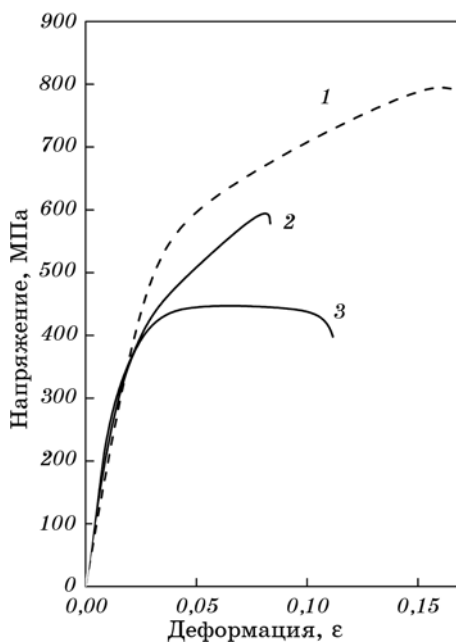


Рис. 28. Кривые напряжение–деформация: 1 — лазер 300 Вт, 2 — лазер 200 Вт, 3 — технически чистый титан [68].

дорожек было около 50%. На рисунке 28 показан эффект лазерного упрочнения. Как видно из данного рисунка, максимальная прочность на растяжение достигнута для 300 В.

9. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Известно, что лазерная обработка материалов, включая резку, сверление, сварку, модифицирование поверхностного слоя, обеспечили не только новый уровень качества и производительности традиционных технологических процессов, но и привели к принципиально новым конструкторским и технологическим решениям в машиностроении, микроэлектронике, авиакосмической технике и др. Этот опыт позволил достичь значительных результатов и в применении лазера для сварки деталей металлических зубных протезов и ортодонтических аппаратов взамен технологии пайки. В последние годы возникло новое направление, связанное с применением лазерной технологии для обработки поверхности биосовместимых титановых имплантатов с целью оптимизации ее топографии и физико-химических свойств. Повышение интереса к данному научному направлению обусловлено повышением требований к биосовместимости имплантатов и зубных протезов. Приведенные в настоящем об-

зоре результаты зарубежных исследований демонстрируют, что лазерная обработка представляется перспективной как с точки зрения обеспечения более высокого качества микроморфологии поверхности материала, так и с точки зрения повышения их коррозионной стойкости. Следует отметить, что работы, направленные на улучшение физико-химических свойств поверхности титановых имплантатов с помощью лазерной обработки, находятся на начальной стадии своего развития и еще не получили практического применения в стоматологии и ортопедии. Для более глубокого понимания природы изменения свойств поверхности под действием лазерной обработки необходимы дальнейшие исследования с применением современных поверхностно-чувствительных аналитических методов, обеспечивающих получение количественной информации на атомно-молекулярном уровне.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Онищенко, Р. Р. Илик, *Вісник стоматології*, № 4: 716 (1997).
2. Р. Р. Илик, *Современная стоматология*, № 3: 62 (1998).
3. Р. Р. Илик, *Современная стоматология*, № 3: 65 (1998).
4. А. М. Потапчик, *Ортопедия, травматология и протезирование*, № 3: 34 (1998).
5. Р. Р. Илик, *Вісник стоматології*, № 1: 55 (1999).
6. В. С. Онищенко, Р. Р. Илик, *Новини стоматології*, № 1: 16 (1999).
7. С. Ю. Иванов, А. Ф. Бизяев, М. В. Ломакин и др., *Стоматологическая имплантология* (Москва: ГОУ ВУНМЦ МЗ РФ: 2000).
8. Я. Заблоцкий, *Імплантація в незначному протезуванні* (Львів: ГалДент: 2006).
9. С. А. Балабанников, Н. А. Ночевная, И. В. Гайдук, *Стоматологическая имплантология* (Москва: ГОУ ВУНМЦ МЗ РФ: 2000).
10. В. Л. Параскевич, *Дентальная имплантология* (Минск: ООО «Медицинское информационное агентство»: 2006).
11. С. П. Ошкадеров, *Материалы для медицины. Неорганическое материаловедение* (Ред. Г. Г. Гнесин, В. В. Скороход) (Киев: Наукова думка: 2008), с. 629.
12. А. И. Иголкин, *Титан*, № 1: 86 (1993).
13. А. А. Прохончуков, А. И. Смирнов, В. И. Ребров и др., *Стоматология*, № 3: 43 (1999).
14. А. А. Прохончуков, Н. А. Жижина, *Лазеры в стоматологии* (Москва: Медицина: 1986), с. 176.
15. И. Я. Дехтяр, М. М. Нищенко, Ю. Н. Петров, *Металлофизика*, **68**: 42 (1977).
16. И. Я. Дехтяр, М. М. Нищенко, *Металлофизика*, **4**: 29 (1982).
17. М. М. Нищенко, *Металлофизика*, **14**: 39 (1993).
18. М. М. Нищенко, Б. П. Ковалюк, Ю. Н. Никифоров, *Металлофиз. новейшие технол.*, **26**, № 9: 1227 (2004).
19. М. М. Нищенко, М. А. Васильев, С. И. Сидоренко, С. М. Волошко, Н. Ю.

- Вилкова, *Металлофиз. новейшие технол.*, **23**: 983 (2001).
20. М. М. Нищенко, М. А. Васильев, С. И. Сидоренко, С. М. Волошко, Н. Ю. Вилкова, *Металлофиз. новейшие технол.*, **24**: 203 (2002).
 21. М. М. Нищенко, М. А. Васильев, С. И. Сидоренко, С. М. Волошко, Н. Ю. Вилкова, *Металлофиз. новейшие технол.*, **25**: 603 (2003).
 22. М. О. Васильев, П. А. Гурин, В. С. Філатова, *Науковий вісник Ужгородського університету. Сер. Фізика*, № 17: 87 (2005).
 23. E. Gyorgy, A. Perez del Pino, P. Serra et al., *Appl. Surf. Sci.*, **197–198**: 851 (2002).
 24. M. Bereznaia, I. Pelsoczi, Z. Toth et al., *Biomaterials*, **24**: 4197 (2003).
 25. M. Tsukamotoa, K. Asukab, H. Nakanoc et al., *Vacuum*, **80**: 1346 (2006).
 26. W. Xue, B. Vamsi Krishna, A. Bandyopadhyay, and S. Bose, *Acta Biomaterialia*, **3**: 1007 (2007).
 27. F. J. C. Braga and F. C. Rodrigo, *Appl. Surf. Sci.*, **253**: 9203 (2007).
 28. A. Y. Vorobyev and C. Guo, *Appl. Surf. Sci.*, **253**: 7272 (2007).
 29. V. Oliveira, S. Ausset, and R. Vilar, *Appl. Surf. Sci.*, **255**: 7556 (2009).
 30. H. Li, S. Costil, V. Barnier et al., *Surf. Coat. Technol.*, **201**: 1383 (2006).
 31. M. E. Khosroshahi, M. Mahmoodi, and J. Tavakoli, *Appl. Surf. Sci.*, **253**: 8772 (2007).
 32. A. Zielińska, M. Jazdzewska, A. Narożniak-Łuksza, and W. Serbiński, *J. Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, **18**: 123 (2006).
 33. A. Y. Fasasi, S. Mwenifumbo, N. Rahbar et al., *Mater. Sci. Eng. C*, **29**: 5 (2009).
 34. L. Hao, J. Lawrence, and L. Li, *Appl. Surf. Sci.*, **247**: 602 (2005).
 35. D. A. Hollandera, M. von Waltera, T. Wirtzb et al., *Biomaterials*, **27**: 955 (2006).
 36. J. Lawrence, L. Hao, and H. R. Chew, *Surf. Coat. Technol.*, **200**: 5581 (2006).
 37. N. Mirhosseini, P. L. Crouse, M. J. J. Schmidh et al., *Appl. Surf. Sci.*, **253**: 7738 (2007).
 38. R. Banerjee, S. Nag, and H. L. Fraser, *Mater. Sci. Eng. C*, **25**: 282 (2005).
 39. X. D. Zhang, C. Brice, D. W. Mahaffey et al., *Scripta Mater.*, **44**: 2419 (2000).
 40. K. I. Schwendner, R. Banerjee, P. C. Collins et al., *Scripta Mater.*, **45**: 1123 (2001).
 41. R. Banerjee, P. C. Collins, A. Gen, and H. L. Fraser, *Mater. Sci. Eng. A*, **358**: 343 (2003).
 42. W. Xue, B. Vamsi Krishna, A. Bandyopadhyay, and S. Bose, *Acta Biomaterialia*, **3**: 1007 (2007).
 43. J. Chen, J. P. Ulerich, E. Abelev et al., *Mater. Sci. Eng. C*, **29**: 1442 (2009).
 44. C. Hallgrena, H. Reimersb, D. Chakarobv et al., *Biomaterials*, **24**: 701 (2003).
 45. S.-A. Cho and S.-K. Jung, *Biomaterials*, **24**: 4859 (2003).
 46. A. Karacs, A. Joob Fancsaly, T. Divinyi et al., *Mater. Sci. Eng. C*, **23**: 431 (2003).
 47. Sh.-H. Hsu, B.-Sh. Liu, W.-H. Lin et al., *Bio-Med. Mater. Eng.*, **17**: 53 (2007).
 48. G. Peto, A. Karacs, Z. Paszti et al., *Appl. Surf. Sci.*, **186**: 7 (2002).
 49. M. Muller, F.F. Hennig, T. Hothorn et al., *J. Biomechanics*, **39**: 2123 (2006).
 50. H. E. Gotza, M. Muller, A. Emmelc et al., *U. Biomaterials*, **25**: 4057 (2004).
 51. M. Rong, L. Zhou, Z. Gou et al., *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, **20**: 1721 (2009).
 52. N. Moritz, S. Arevab, J. Wolked, and T. Peltolaa, *Biomaterials*, **26**: 4460 (2005).
 53. K. Das, V. Krishna Balla, A. Bandyopadhyay, and S. Bose, *Scripta Materialia*,

- 59: 822 (2008).
54. J. M. Fernandez-Pradas, L. Cleries, G. Sardin, and J. L. Morenza, *Biomaterials*, **23**: 1989 (2002).
 55. O. Blinda, L. H. Kleinb, B. Daileya, and L. Jordan, *Dent. Mater.*, **21**: 1017 (2005).
 56. N. Mirhosseini, P. L. Crouse, L. Li , and D. Garrod, *Appl. Surf. Sci.*, **253**: 7998 (2007).
 57. M. Roy, B. Vamsi Krishna, A. Bandyopadhyay, and S. Bose, *Acta Biomaterialia*, **4**: 324 (2008).
 58. M. Zheng, D. Fan, X.-K. Li et al., *Appl. Surf. Sci.*, **255**: 426 (2008).
 59. H. Katayama, M. Katto, and T. Nakayama, *Surf. Coat. Technol.*, **204**: 135 (2009).
 60. T. Nakayama, M. Kuwata, and T. Matsutani, *Chinese Journal of Laser B*, **10**: 1 (2001).
 61. M. Katto, M. Nakamura, T. Tanaka, and T. Nakayama, *Appl. Surf. Sci.*, **197–198**: 768 (2002).
 62. M. Katto, M. Nakamura, T. Tanaka et al., *Surf. Coat. Technol.*, **169–170**: 712 (2003).
 63. T. Nakayama, T. Tanaka, Y. Tsumoto et al., *Appl. Phys. A*, **79**: 833 (2004).
 64. H. Katayama, K. Ishibashi, M. Dodo et al., *IEEJ Trans. EIS*, **126**: 1283 (2006).
 65. A. Perez del Pino, P. Serra, and J. L. Morenza, *Appl. Surf. Sci.*, **197–198**: 887 (2002).
 66. Z. Sun, I. Annergren, D. Pan, and T. A. Mai, *Mater. Sci. Eng. A*, **345**: 293 (2003).
 67. T. M. Yue, J. K. Yu, Z. Mei, and H. C. Man, *Materials Letters*, **52**: 206 (2002).
 68. N. Zaveri, M. Mahapatra, A. Deceuster et al., *Electrochimica Acta*, **53**: 5022 (2008).
 69. M. C. Marco de Lucas, L. Lavissee, and G. Pillon, *Tribology International*, **41**: 985 (2008).
 70. I. Watanabe, M. McBride, P. Newton, and K. S. Kurtz, *Dent. Mater.*, **25**: 629 (2009).