УДК 621.78:669.295

КОРОЗІЙНА ПОВЕДІНКА У ФІЗІОЛОГІЧНОМУ РОЗЧИНІ ТИТАНОВОГО СПЛАВУ ВТ6с ПІСЛЯ ХІМІКО-ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ

І. М. ПОГРЕЛЮК [1], *В. М. ФЕДІРКО* [1], *О. В. ТКАЧУК* [1], *Р. В. ПРОСКУРНЯК* [1], *Т. В. КОРОЛЬОВА* [2]

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

[2] *ДВНЗ "Тернопільський державний медичний університет ім. І. Я. Горбачевського МОЗ України"*

Досліджено корозійну тривкість титанового сплаву ВТ6с з оксинітридними покривами в ізотонічному 0,9%-му розчині NaCl при 36 та 40°С, який моделює середовище людського організму в нормальному та запальному станах відповідно. Виявлено, що з підвищенням температури розчину опір корозії модифікованого киснем нітридного покриву на базі Ti_2N фази знижується, а на базі TiN фази – суттєво зростає. Встановлено, що корозійна тривкість оксинітридного покриву, сформованого на базі Ti_2N фази, незалежно від температури розчину, вища за більшого вмісту кисню в оксинітриді, а на базі TiN фази – за меншого.

Ключові слова: *титановий сплав ВТ6с, оксинітридні покриви, корозія, 0,9%-й розчин NaCl.*

Титановий сплав ВТ6с з (α+β)-структурою – перший, що зареєстрований як імплантат у стандартах ASTM (F-136-84) [1]. Його часто використовують у стоматології та ортопедії, оскільки володіє високою питомою міцністю, відмінною корозійною тривкістю та доброю сумісністю з тканинами [2–4]. Висока корозійна тривкість сплаву у фізологічних розчинах є результатом утворення на його поверхні термодинамічно стабільного адгезійного захисного оксидного шару, який в основному містить диоксид титану (TiO_2) в модифікації рутилу [5–7]. Однак практичне використання сплаву в медицині нерідко обмежене через механічні та трибологічні властивості (низькі твердість та зносотривкість, високий коефіцієнт тертя тощо) [8–10].

Нітриди титану, якими можна поліпшити поверхневі властивості сплаву, широко застосовують в ортопедичних імплантатах як покриви для головок протезів кульшових суглобів, зубних імплантатів і інструментів для стоматологічих операцій [11–13]. Останнім часом зріс інтерес до оксинітридів титану, які поєднують кращі властивості металевого нітриду та діелектричного оксиду титану [14–17]. Регулюючи співвідношення азот/кисень, можна змінювати характеристики оксинітриду титану [14, 16].

Нижче досліджено корозійну тривкість сплаву ВТ6с у 0,9%-му NaCl при 36 і 40°С з оксинітридними покривами, сформованими під час одно- та двоступеневого окиснення нітридних шарів.

Методика. Вивчали зразки розміром 10×15×1 mm з (α+β)-сплаву, які заздалегідь полірували алмазною пастою, щоб досягти шорсткості R_a = 0,4 μm, промивали в спирті та висушували.

Контактна особа: І. М. ПОГРЕЛЮК, e-mail: pohrelyuk@ipm.lviv.ua

Азотували сплав шляхом термодифузійного насичення в азоті за 850°C впродовж 12 h. Насичували як за динамічних, так і статичних умов. У першому випадку p_{N_2} = 1 Pa, швидкість натікання $I = 7 \cdot 10^{-3}$ Pa/s, а у другому – $p_{N_2} = 10^5$ Pa. До температури азотування зразки нагрівали у вакуумі 10^{-3} Pa зі швидкістю 0,040°C/s. Після ізотермічної витримки їх охолоджували в азоті зі середньою швидкістю 0,028°C/s. Після охолодження до 500°C систему вакуумували. Оксинітрували сплав у два етапи, щоб отримати оксинітридні покриви різної стехіометрії. За одноступеневого окиснення (I етап) заздалегідь азотовані зразки нагрівали у вакуумі 10^{-3} Pa до температури 650°C, за якої у камеру напускали кисневмісне газове середовище (p_{O_2} = 0,001 Pa), і охолоджували до 500°C та вакуумували систему. За двоступеневого (II етап) попередньо окиснені за низької температури зразки нітриду титану окиснювали за тією ж схемою, але при 850°C.

Фазовий склад поверхневих шарів сплаву після термодифузійної обробки визначали методом рентгенівського фазового аналізу на дифрактометрі ДРОН-3.0 (фокусування за схемою Брегга–Брентано, CuK_α-випромінювання (λ = 1,54056 Å)). Напруга на аноді рентгенівської трубки 30 kV за струму 20 mA. Сканували з кроком 0,05°. Використовували пакети програмного забезпечення Sietronix і Powder Cell 2.4 [18], за якими виконували Фур'є-обробку дифрактограм, визначали місця дифракційних максимумів відбиття, ідентифікованих за даними картотеки JCPDS–ASTM [19], і періоди ґраток. Оксинітридну фазу ідентифікували за еталонною дифрактограмою оксинітриду титану еквіатомного складу, яку отримали, моделюючи структуру згідно з моделлю Levi [20], яка допускає розупорядкування лише у неметалічній підгратці (атоми N і O випадково займають позиції (½ ½ ½), тоді як атоми титану обов'язково – позиції (0 0 0)).

Для оцінки корозійної тривкості сплаву з окисненими нітридними покривами виконували електрохімічні дослідження при 36 і 40°C в ізотонічному 0,9%-му розчині NaCl. Потенціодинамічні поляризаційні криві знімали на потенціостаті у діапазоні потенціалів –1,0…2,5 V зі швидкістю розгортки 2 mV/s. Потенціал вимірювали відносно хлорсрібного електрода порівняння. Використовували триелектродну скляну комірку з Ag/AgCl порівняльним (насиченим KCl) і допоміжним платиновим електродами. Поверхню робочого електрода зі сплаву покривали епоксидною смолою, залишаючи непокритою 1 cm^2. Потенціал корозії та густину струму корозії визначали за поляризаційними кривими методом екстраполяції Тафеля.

Мікроструктуру та хімічний склад поверхневих шарів сплаву після потенціодинамічних досліджень оцінювали за допомогою сканівного електронного мікроскопа EVO-40XVP (Carl Zeiss) зі системою мікроаналізу INCA ENERGY 350 (Oxford Instruments).

Рентгенівський фазовий аналіз. У результаті азотування сплаву формуються дифузійна зона (твердий розчин азоту в α-титані) та нітридна плівка на поверхні [21]. Залежно від парціального тиску азоту змінюється як склад нітридної плівки, так і її товщина. Зокрема, за p_{N_2} = 1 Pa вона містить 65% фази Ti_2N і 4% фази TiN, а за $p_{N_2} = 10^5$ Pa – 18 і 67%, відповідно, тобто за тиску 1 Pa формується нітридна плівка на базі фази Ti_2N, а за 10^5 Pa – на базі фази TiN. Склад нітриду титану TiN зі збільшенням парціального тиску азоту наближається до стехіометричного. Товщина нітридної плівки при цьому зростає від 3 до 7 μm.

Після одноступеневого окиснення нітридних покривів на поверхні формується оксинітридна плівка, яку ідентифікували за рефлексами (111), (200) і (220) оксинітридної фази TiN_xO_{1-x}. Відносна інтенсивність цих рефлексів покриву на базі фази TiN вища, ніж на базі фази Ti_2N.

Склад оксинітриду титану залежить від типу нітридного покриву. Згідно зі залежністю параметра гратки оксинітриду титану від вмісту азоту (кисню), після одноступеневого окиснення нітридного покриву на базі фази Ti_2N формується оксинітрид титану з більшим вмістом кисню, ніж після окиснення на базі фази TiN, про що свідчить вище значення параметра гратки оксинітриду титану (0,4270 проти 0,4242 nm). Це пов'язано з меншим ступенем укомплектування неметалевої підґратки нітриду титану Ti_2N перед окисненням.

Після двоступеневого окиснення відносна інтенсивність рефлексів оксинітридної фази на поверхні сплаву зростає. Вміст кисню в оксинітриді титану зменшується, що пов'язано з пришвидшенням дифузійних процесів за вищої температури окиснення (850 проти 650°C). При цьому вміст кисню в оксинітриді титану, сформованому на базовому Ti_2N покриві, більший, ніж на базовому TiN. Параметр його гратки зі зміною Ti_2N покриву на TiN збільшується від 0,4245 до 0,4274 nm. Таким чином, вміст кисню в оксинітриді титану більший за його формування на базовому Ti_2N покриві та одноступеневого окиснення (рис. 1).

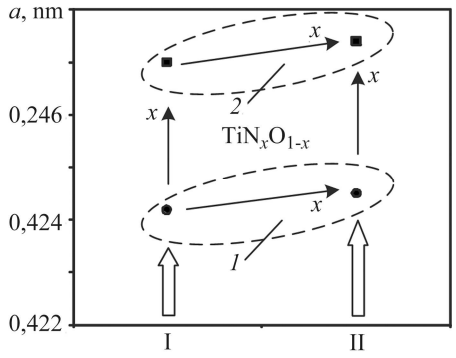

Рис. 1. Параметр ґратки оксинітриду титану залежно від умов його формування:
1, *2* – базові Ti_2N та TiN покриви;
I, II – одно- та двоступеневе окиснення.

Fig. 1. Lattice parameter of titanium oxynitride depending on conditions of its formation:
1, *2* – Ti_2N and TiN coatings.
I, II – one- and two-stage oxidation.

Потенціодинамічні дослідження. Побудували (рис. 2) потенціодинамічні поляризаційні криві сплаву з нітридними покривами на базі фаз Ti_2N і TiN після азотування, а також з оксинітридними, після одно- та двоступеневого окиснення, зняті у 0,9% NaCl при 36 і 40°C.

Нітридний покрив на базі фази Ti_2N при 36 °C. На анодній гілці потенціодинамічної кривої, знятої після азотування (рис. 2*a*, крива *1*), виявили два піки при 0,07 і 0,3 V, обумовлені анодним розчиненням нітридної плівки з формуванням на поверхні захисних пасивних плівок, які сповільнюють процес.

Після одноступеневого окиснення нітридного покриву за потенціалів 0,1… 1,0 V зафіксували широку пасивну область, яка, очевидно, зумовлена тривкістю оксинітридної плівки, сформованої під час модифікування киснем нітриду титану (рис. 2*a*, крива *2*). Густина струму повної пасивації $0{,}013 \cdot 10^{-4}$ A/cm^2. У діапазоні потенціалів 1,0…1,9 V швидкість розчинення поверхневої плівки зростає. Після двоступеневого окиснення покриву анодне розчинення аналогічне (рис. 2*a*, крива *3*), як і після одноступеневого. У діапазоні потенціалів –0,19…0,23 V виявили першу пасивну область, спричинену тривкістю оксинітридної плівки. Слід зазначити, що діапазон її потенціалів вужчий, ніж після одноступеневого окиснення, що, імовірно, пов'язано з компонентним складом оксинітриду, а відтак, його захисними властивостями. Густина струму повної пасивації $0{,}1 \cdot 10^{-4}$ A/cm^2. Подальше її зростання зумовлено розчиненням і формуванням на поверхні пасивної плівки, що відповідає другій пасивній області за потенціалів 0,70…1,45 V і характеризується густиною струму повної пасивації $0{,}2 \cdot 10^{-4}$ A/cm^2.

Нітридний покрив на базі фази Ti_2N при 40 °C. На анодній гілці потенціодинамічної кривої, знятої після азотування (рис. 2*b*, крива *1*), за потенціалів

0,05…0,50 V присутні два піки розчинення з формуванням на поверхні продуктів корозії. При 0,75…1,5 V виявили пасивну область з густиною струму пасивації $0{,}9 \cdot 10^{-4}$ A/cm^2, що пов'язано з утворенням на поверхні пасивних плівок, які гальмують анодне розчинення.

Після одно- та двоступеневого окиснення нітридного покриву анодні процеси аналогічні. За потенціалів 0,05…0,4 V виявили два піки анодного розчинення оксинітридної плівки (рис. 2*b*, криві *2* і *3*), густина струму якого після одноступеневого окиснення нижча.

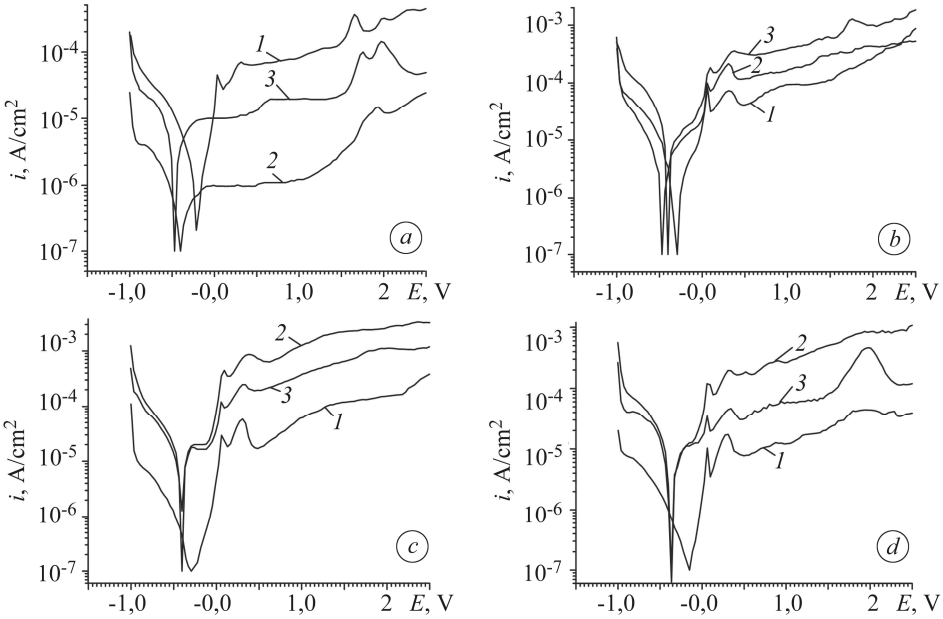

Рис. 2. Потенціодинамічні криві сплаву ВТ6с у 0,9% NaCl при 36 (*a*, *c*) і 40°C (*b*, *d*) після азотування (*1*); одно- (*2*) та двоступеневого окиснення (*3*) нітридного покриву на базі фаз Ti_2N (*a*, *b*) і TiN (*c*, *d*).

Fig. 2. Potentiodynamic polarization curves of BT6c alloy in 0.9% NaCl at 36 (*a*, *c*) and 40°C (*b*, *d*) after nitriding (*1*); one- (*2*) and two-stage oxidation (*3*) of nitride coating based on Ti_2N phases (*a*, *b*) and TiN (*c*, *d*).

Нітридний покрив на базі фази TiN при 36 °C. На анодній гілці потенціодинамічної кривої, знятої після азотування (рис. 2 *c*, крива *1*), за потенціалів 0,1… 0,4 V виявили два піки анодного розчинення нітридної плівки з формуванням на поверхні продуктів корозії.

Після одноступеневого окиснення нітридного покриву (рис. 2*c*, крива *2*) за потенціалів –0,31…–0,10 V фіксували коротку пасивну область. Густина струму повної пасивації $0{,}2 \cdot 10^{-4}$ A/cm^2. Після двоступеневого характер анодної кривої (рис. 2*c*, крива *3*) аналогічний, як після одноступеневого.

Нітридний покрив на базі фази TiN при 40 °C. На анодній гілці потенціодинамічної кривої, знятої після азотування (рис. 2*d*, крива *1*), за потенціалів 0,05… 0,40 V виявили два піки анодного розчинення нітридної плівки. Після одноступеневого окиснення (рис. 2*d*, крива *2*) аналогічно, як і після азотування, ці піки зберігаються. Подальше зростання густини струму спричинене розчиненням поверхневої плівки. Після двоступеневого окиснення нітридного покриву на анодній кривій за потенціалів –0,20…–0,05 V присутня коротка пасивна область (рис. 2*d*, крива *3*) внаслідок захисної дії оксинітридної плівки. Аналогічно, як і за односту-

пеневого окиснення, з'являються два піки її анодного розчинення. За потенціалів 0,7…1,4 V виявили пасивну область з густиною струму пасивації $0,6 \cdot 10^{-4}$ A/cm^2.

СЕМ спостереження та енергодисперсійний рентгенівський аналіз. На рис. 3 зображено поверхню сплаву ВТ6с з нітридними та оксинітридними покривами, сформованими під час одно- та двоступеневого окиснення нітридних шарів, після потенціодинамічних досліджень у фізіологічному розчині при 36 і 40°С.

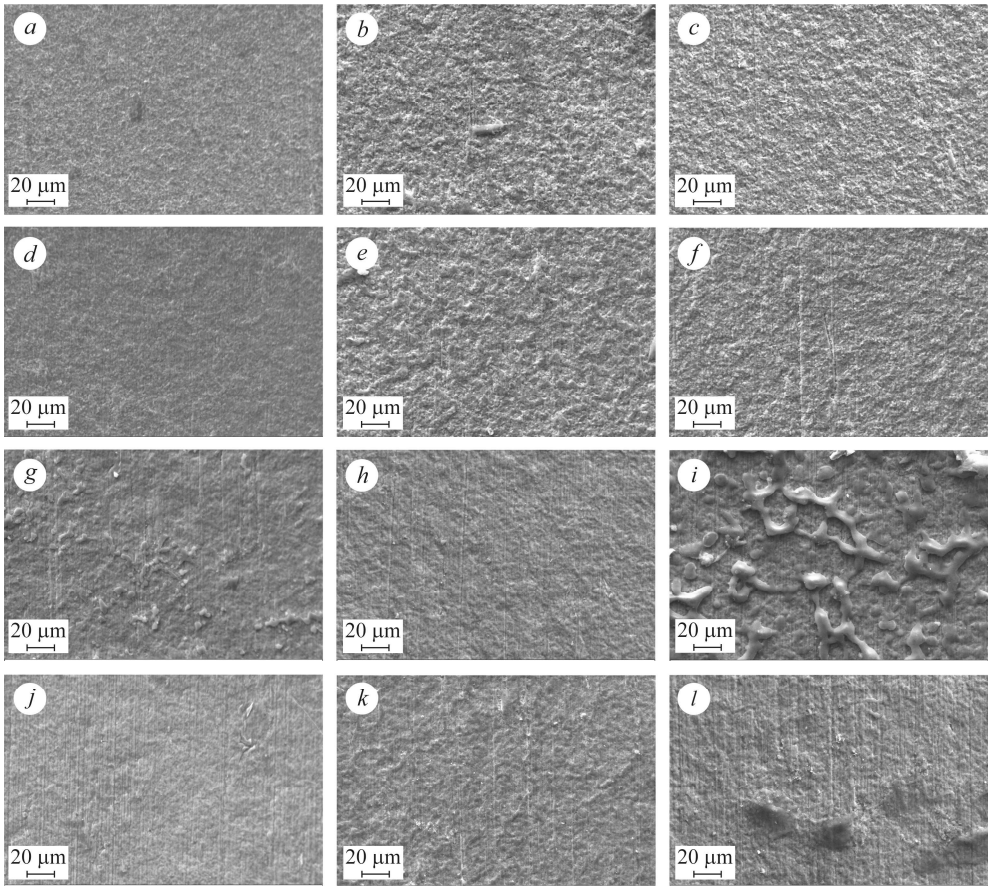

Рис. 3. Морфологія поверхні сплаву ВТ6с після потенціодинамічних досліджень у 0,9% NaCl при 36°С (*a–c*, *g–i*) і 40°С (*d–f*, *j–l*) після азотування (*a*, *d*, *g*, *j*); одноступеневого (*b*, *e*, *h*, *k*) і двоступеневого (*c*, *f*, *i*, *l*) окиснення нітридного покриву на базі Ti_2N (*a–f*) і TiN (*g–l*) фаз.

Fig. 3. Surface morphology of BT6c alloy after nitriding (*a*, *d*, *g*, *j*); one- (*b*, *e*, *h*, *k*) and two-stage (*c*, *f*, *i*, *l*) oxidations of nitride coating based on Ti_2N (*a–f*) and TiN (*g–l*) phase resulting from potentiodynamic polarization in 0.9% NaCl at 36°C (*a–c*, *g–i*) and 40°C (*d–f*, *j–l*).

На поверхні сплаву ВТ6с з нітридним покривом на базі Ti_2N фази після потенціодинамічних досліджень у 0,9% NaCl при 36°С відчутних слідів корозії не зафіксували (рис. 3*a*). Згідно з енергодисперсійним рентгенівським аналізом, вміст хімічних елементів на поверхні такий (wt.%): 93,65 Ti; 6,11 N; 0,23 Cl. Для оксинітридних покривів характерна рівномірна корозія (рис. 3*b*, *c*). Вміст хлору на поверхні сплаву після одноступеневого окиснення 2,43 wt.%, а після двоступеневого – 0,93 wt.%; на ній присутні продукти корозії (рис. 3*b*).

За вищої температури розчину (40°C) вміст хлору на поверхні нітридного покриву 0,11 wt.% і вона практично не кородує (рис. 3*d*). Водночас оксинітридний покрив, сформований після одноступеневого окиснення нітридного, рівномірно розчиняється (рис. 3*e*). На поверхні сплаву після двоступеневого окиснення присутні продукти та сліди виразкової корозії (рис. 3*f*).

На сплаві з нітридним покривом на базі TiN фази після потенціодинамічних досліджень у 0,9% NaCl при 36°C виявили продукти корозії (рис. 3*g*). Поверхня одноступенево окисненого покриву однорідна (рис. 3*h*) і згідно з енергодисперсійним рентгенівським аналізом містить 71,29 at.% титану і 28,71 at.% азоту. СЕМ спостереженнями на двоступенево окисненому покриві зафіксували високу густину фрагментів продуктів корозії (рис. 3*i*).

За вищої температури розчину (40°C) вміст хлору на поверхні нітридного покриву 0,06 wt.%, а за нижчої 1,08 wt.%. Її вигляд вказує на слабше розчинення (рис. 3*j*). На одноступенево окисненому нітридному покриві виявили виразкову корозію (рис. 3*k*), а на двоступенево окисненому – продукти корозії з меншою, ніж за нижчої температури фізрозчину (рис. 3*l*), густиною.

Корозійні процеси в ізотонічному 0,9%-му розчині NaCl після одно- та двоступеневого окиснення нітридних покривів інтенсифікуються. Після модифікування нітриду титану киснем густина струму корозії, яка є визначальною під час оцінювання корозійної тривкості покриву, зростає (рис. 4).

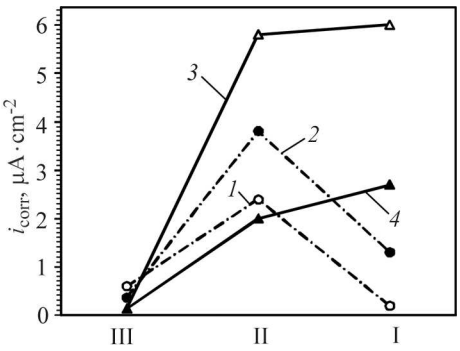

Рис. 4. Залежність густини струму корозії від хіміко-термічної обробки сплаву ВТ6с: *1*, *2* – покриви на базі Ti_2N фази при 36 і 40°C; *3*, *4* – на базі TiN фази при 36 і 40°C. I, II – одноступеневе та двоступеневе окиснення; III – азотування.

Fig. 4. Dependence of corrosion current density on the thermochemical treatment of BT6c alloy: *1*, *2* – Ti_2N coatings at 36 and 40°C; *3*, *4* – TiN coatings at 36 and 40°C. I, II – one- and two-stage oxidations; III – nitriding.

Винятком є нітридний покрив на базі фази Ti_2N після одноступеневого окиснення, який досліджували за температури розчину 36°C. Його краща корозійна тривкість, очевидно, зумовлена складом сформованого оксинітриду титану (найвищий вміст кисню, див. рис. 1 і 4) з максимальним ступенем захисту. Густина струму корозії такого покриву втричі нижча (рис. 4, крива *1*), а густина струму анодного розчинення – на два порядки порівняно з нітридним (див. рис. 2*a*, крива *2*). Підтверджує поліпшену корозійну тривкість і найширша пасивна область на анодній гілці потенціодинамічної кривої. Під час поляризації на покриві формуються продукти корозії на основі титану, кисню і хлору, що, очевидно, стає додатковим бар'єром для руйнування поверхні сплаву.

Під час двоступеневого окисненя нітридного покриву густина струму корозії зростає в 4 рази. Внаслідок появи на ньому слідів виразкової корозії (рис. 4*f*) за вищої температури розчину (40°C) значно зростає густина струму корозії (рис. 4, крива *2*), а отже, погіршуються захисні властивості поверхні.

Після двоступеневого окиснення нітридного покриву на базі TiN фази, яке досліджували за температури розчину 36°C, густина струму корозії зростає на порядок, а після одноступеневого – ще більше (рис. 4, крива *3*). Це можна полегшити як компонентним складом оксинітриду, так і якістю його поверхні. З підвищенням температури розчину до 40°C густина струму корозії оксинітридних покривів суттєво зменшується (рис. 4, крива *4*), тобто модифіковані киснем нітридні покриви на базі TiN фази тривкіші до корозії за вищої температури розчину, особливо після двоступеневого окиснення. Причому термпература розчину відчутніше впливає на корозійну тривкість модифікованого киснем нітридного покриву на базі TiN фази, ніж на базі Ti_2N фази, про що свідчить суттєвіша зміна густини струму корозії.

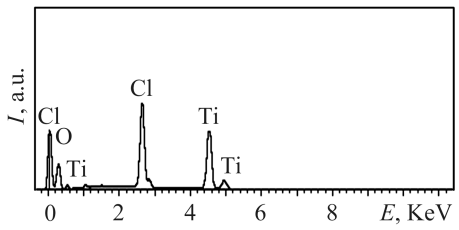

Рис. 5. Енергодисперсійний спектр плівки, сформованої на поверхні сплаву ВТ6с під час двоступеневого окиснення нітридного покриву на базі TiN фази після потенціодинамічних досліджень у 0,9% NaCl при 36°C.

Fig. 5. EDX spectrum of film formed on the surface of BT6c alloy in the process of two-stage oxidation of nitride TiN coating after potentiodynamic polarization in 0.9% NaCl at 36°C.

Корозійна тривкість модифікованого киснем нітридного покриву на базі Ti_2N фази за обох температур фізіологічного розчину вища за більшого вмісту кисню у сформованому оксинітриді титану, тобто після одноступеневого його окиснення. За температури розчину 36°C густина струму корозії нижча на порядок, а за 40°C – втричі (рис. 4, криві *1*, *2*). Відповідно і анодне розчинення поверхні відбувається за нижчих густин струмів (див. рис. 3). Причиною цього є те, що кисень, якого більше в оксинітриді титану, перешкоджає хлору руйнувати поверхню. При цьому формуються продукти корозії, які додатково захищають поверхню. Це чітко проявляється за нижчої температури розчину (див. рис. 3*h*). У той же час на поверхні окисненого нітридного покриву після потенціодинамічних досліджень за температури розчину 40°C виявили виразкову корозію (див. рис. 3*l*), що вказує на його гіршу корозійну тривкість. Тут вміст титану зростає до 96,82 at.%. Окрім цього, на поверхні зафіксували ванадій (1,41 at.%), що опосередковано свідчить про відсутність оксинітридної плівки.

Водночас опір корозії модифікованого киснем нітридного покриву на базі TiN фази вищий за меншого його вмісту в оксинітриді титану, тобто після двоступеневого окиснення. Під дією хлору тут також полегшується руйнування поверхні. А через більшу на один квалітет її шорсткість (0,86 проти 0,36 μm) зростає кількість активних центрів розчинення, що посилює цей процес. Проте одночасно пришвидшується відновлення поверхневої плівки на основі оксихлориду титану, оскільки енергодисперсійний рентгенівський аналіз вказує на сильні сигнали Ti, O і Cl. Зокрема, на рис. 5 подані результати цього аналізу після корозії при 36°C для окисненого нітридного покриву. Внаслідок формування цих сполук знижується густина струму корозії, проте суттєвіше – за вищої температури фізіологічного розчину, де ці процеси активізуються.

Слід зауважити, що на поверхні одноступенево окисненого нітридного покриву на базі TiN фази під час досліджень за температури розчину 40°C виявили виразкову корозію і зафіксували алюміній (4,53 at.%) та ванадій (2,03 at.%) (рис. 3*e*), що погіршує його захисні властивості. За обох температур розчину густина стру-

му анодного розчинення, так само, як і густина струму корозії, після одноступеневого окиснення нітридного покриву зростає суттєвіше, ніж після двоступеневого (рис. 4, криві *3* і *4*).

ВИСНОВКИ

З підвищенням температури ізотонічного 0,9% розчину NaCl від 36 до 40°С, що моделює перехід від нормального до запального стану людського організму, слабшає опір корозії оксинітридного покриву, сформованого на базі фази Ti_2N, у той час як сформованого на базі фази TiN суттєво зростає.

Корозійна тривкість оксинітридного покриву, утвореного на базі фази Ti_2N, незалежно від температури розчину, вища за більшого вмісту кисню в оксинітриді титану, а модифікованого киснем нітридного покриву на базі фази TiN вища за меншого його вмісту. Це обумовлено формуванням під час анодної поляризації поверхневої захисної плівки на основі оксихлориду титану. З підвищенням температури фізіологічного розчину ці процеси активізуються.

РЕЗЮМЕ. Исследована коррозионная стойкость титанового сплава ВТ6с с оксинитридными покрытиями в изотоническом 0,9% растворе NaCl при 36 и 40°С, который моделирует среду человеческого организма в нормальном и воспалительном состояниях соответственно. Выявлено, что с повышением температуры раствора сопротивление коррозии модифицированного кислородом нитридного покрытия на базе Ti_2N фазы снижается, а на базе TiN фазы – существенно возрастет. Установлено, что коррозионная стойкость оксинитридного покрытия, сформированного на базе Ti_2N фазы, независимо от температуры раствора, выше при большем содержании кислорода в оксинитриде, когда на базе TiN фазы – при меньшем.

SUMMARY. The corrosion behaviour of BT6c titanium alloy with oxynitride coatings was studied in isotonic 0.9% NaCl solution at temperatures of 36 and 40°C, simulating the environment of a body fluid in normal and inflammatory conditions, respectively. It was shown that increase of the solution temperature from 36 to 40°C leads to the decrease of corrosion resistance of oxynitride coating formed on the basis of Ti_2N phase, while for the oxynitride coating on the basis of the TiN phase the corrosion protection is significantly improved. It was determined that corrosion resistance of the oxynitride coating formed on the basis of Ti_2N phase regardless of the solution temperature is higher the higher is the oxygen content in the titanium oxynitride, whereas on the basis of TiN phase it is better at less oxygen content.

1. *In situ* impedance spectroscopy study of the electrochemical corrosion of Ti and Ti–6Al–4V in simulated body fluid at 25°C and 37°C / V. A. Alves, R. Q. Reis, I. C. B. Santos, D. G. Souza, T. de F. Gonçalves, M. A. Pereira-da-Silva, A. Rossi, and L. A. da Silva // Corr. Sci. – 2009. – **51**. – P. 2473–2482.
2. *Milošev I., Metikoš–Huković M., Strehblow H.-H.* Passive film on orthopaedic TiAlV alloy formed in physiological solution investigated by X-ray photoelectron spectroscopy // Biomater. – 2000. – **21**. – P. 2103–2113.
3. *Electrochemical* behaviour of Ti–6Al–4V alloy and Ti in azide and halide solutions / F. El-Taib Heakal, A. A. Ghoneim, A. S. Mogoda, and Kh. Awad // Corr. Sci. – 2011. – **53**. – P. 2728–2737.
4. *Study* of the biotribocorrosion behaviour of titanium biomedical alloys in simulated body fluids by electrochemical techniques / M. K. Dimah, F. Devesa Albeza, V. Amigó Borrás, ans A. Igual Muñoz // Wear. – 2012. – **294–295**. – P. 409–418.
5. *Tailoring* the surface properties of Ti6Al4V by controlled chemical oxidation / F. Variola, J.-H. Yi, L. Richert, J. D. Wuest, F. Rosei, and A. Nanci // Biomater. – 2008. – **29**. – P. 1285–1298.
6. *Wear* and corrosion behaviour of Ti–13Nb–13Zr and Ti–6Al–4V alloys / I. Cvijović-Alagić, Z. Cvijović, S. Mitrović, V. Panić, M. Rakin // Corr. Sci. – 2011. – **53**. – P. 796–808.
7. *Microstructure*, microhardness and corrosion resistance of remelted TiG2 and Ti6Al4V by a high power diode laser / M. R. Amaya-Vazquez, J. M. Sanches-Amaya, Z. Boukha, and F. J. Botana // Corr. Sci. – 2012. – **56**. – P. 36–48.

8. *Corrosion* resistance properties of plasma nitrided Ti–6Al–4V alloy in nitric acid solutions / A. Fossati, F. Borgioly, E. Galvanetto, and T. Bacci // Corr. Sci. – 2004. – **46**. – P. 917–927.
9. *Structural* and tribological properties of the plasma nitrided Ti-alloy biomaterials: Influence of the treatment temperature / M. Rahman, I. Reid, P. Duggan, D. P. Dowling, G. Hughes, and M. S. J. Hashmi // Surf. Coat. Technol. – 2007. – **201**. – P. 4865–4872.
10. *Vadiraj A. and Kamaraj M.* Effect of surface treatments on fretting fatigue damage of biomedical titanium alloys // Tribol. Int. – 2007. – **40**. – P. 82–88.
11. *Bioactivity* of TiN-coated titanium implants / S. Piscanec, L. Colombi Ciacchi, E. Vesselli, G. Comelli, O. Sbaizero, S. Meriani, and A. De Vita // Acta Mater. – 2004. – **52**. – P. 1237–1245.
12. *Surface* characterization of passive film formed on nitrogen ion implanted Ti–6Al–4V and Ti–6Al–7Nb alloys using SIMS / L. Thair, U. Kamachi Mudali, S. Rajagopalan, R. Asokamani, and B. Raj // Corr. Sci. – 2003. – **45**. – P. 1951–1967.
13. *Wear* and corrosion behaviour of various surface treated medical grade titanium alloy in biosimulated environment / F. Yildiz, A.F. Yetim, A. Alsaran, and I. Efeoglu // Wear. – 2009. – **267**. – P. 695–701.
14. *Titanium* oxynitride thin films sputter deposited by the reactive gas pulsing process / J.-M. Chappé, N. Martin, J. Lintymer, F. Sthal, G. Terwagne, and J. Takadoum // Appl. Surf. Sci. – 2007. – **253**. – P. 5312–5316.
15. *Maury F. and Duminica F.-D.* TiO_xN_y coatings grown by atmospheric pressure metal organic chemical vapor deposition // Surf. Coat. Technol. – 2010. – **205**. – P. 1287–1293.
16. *Chan M.-H. and Lu F.-H.* X-ray photoelectron spectroscopy analyses of titanium oxynitride films prepared by magnetron sputtering using air/Ar mixtures // Thin Solid Films. – 2009. – **517**. – P. 5006–5009.
17. *Structure* and property of epitaxial titanium oxynitride grown on MgO(001) substrate by pulsed laser deposition / H. Do, Y.-H. Wu, V.-T. Dai, C.-Y. Peng, T.-C. Yen, and L. Chang // Surf. Coat. Technol. – 2013. – **214**. – P. 91–96.
18. *Powder* Diffraction File 1974: Search manual alphabetical listing and search section of frequently encountered phases, Inorganic. – Philadelphia, 1974.
19. *Kraus W. and Nolze G.* Powder Cell – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns // J. Appl. Crystallogr. – 1996. – **29**. – P. 301–303.
20. *Levi G., Kaplan W. D., and Bamberger M.* Structure refinement of titanium carbonitride (TiCN) // Mater. Lett. – 1998. – **35**. – P. 344–350.
21. *Corrosion* resistance of BT6c alloy with nitride coatings in Ringer's solution / I. M. Pohrelyuk, V. M. Fedirko, O. V. Tkachuk, and R. V. Proskurnyak // Corr. Sci. – 2013. – **66**. – P. 392–398.

Одержано 24.10.2017