



HAL
open science

Fonctionnalisation de surfaces de titane par laser nanoseconde en milieu aqueux

L Postec, I Tomashchuk, M C Marco de Lucas, J.-M Jouvard, N Zaitseva, N
Haglon, L Lavisse

► **To cite this version:**

L Postec, I Tomashchuk, M C Marco de Lucas, J.-M Jouvard, N Zaitseva, et al.. Fonctionnalisation de surfaces de titane par laser nanoseconde en milieu aqueux. Chaleur, énergie, thermodynamique - Le message de Carnot aujourd'hui... 200 ans après, Gilles Bertrand, Nov 2024, Le Creusot, France. hal-04940019

HAL Id: hal-04940019

<https://hal.science/hal-04940019v1>

Submitted on 11 Feb 2025

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Fonctionnalisation de surfaces de titane par laser nanoseconde en milieu aqueux

Functionalization of titanium surfaces by nanosecond laser in aqueous medium

L. Postec, I. Tomashchuk, M.C. Marco de Lucas, J.-M. Jouvard, N. Zaitseva, N. Haglon, L. Lavisse

Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, UMR 6303 CNRS, Université de Bourgogne

RÉSUMÉ. La fonctionnalisation de la surface des métaux à l'aide de lasers d'impulsion nanoseconde permet de produire des couches superficielles d'insertion d'éléments légers présentant des caractéristiques morphologiques diverses et trouvant des vastes applications. La présente étude explore les effets du traitement de surfaces de titane avec un laser nanoseconde Nd:YAG ($\lambda = 532$ nm) dans un milieu aqueux. Le système H-O-Ti modélisé sous Thermo-Calc montre les mêmes phases que le système binaire Ti-O, mais contrairement au système titane-air, les sous-oxydes TiO et Ti₂O₃ seraient thermodynamiquement instables dans l'eau. Dans un premier temps, le traitement par laser de surfaces de titane a été réalisé selon des lignes d'impacts à l'air et dans l'eau. Il a été trouvé que les lignes d'impacts laser réalisées dans le milieu aqueux présentent un taux d'insertion d'oxygène plus important que les lignes réalisées dans l'air, ce qui est dû aux facteurs thermodynamiques ainsi qu'à la dissociation de la molécule H₂O sous effet du plasma du titane. Dans un deuxième temps, les surfaces traitées par laser ont été produites dans l'eau. Il a été trouvé que les surfaces ainsi traitées contiennent les sous-oxydes Ti₂O₃ et TiO, ainsi que des traces du rutile (TiO₂), tandis que le traitement dans l'air produit une couche externe riche en anatase (TiO₂). La dispersion dans l'eau des particules de TiO₂, formées dans le plasma, a été proposée comme explication de cette différence de comportement.

ABSTRACT. The functionalization of metal surfaces with pulsed nanosecond lasers allows producing superficial layers enriched in light elements and having various morphology, which find diverse practical applications. The present study explores the effects of surface treatment of titanium with nanosecond Nd:YAG laser ($\lambda = 532$ nm) in aqueous medium. The H-O-Ti system modelled with Thermo-Calc exhibits the same phases as the binary Ti-O system, but unlike for titanium-air couple, the suboxides TiO et Ti₂O₃ would be thermodynamically instable in water. In the first place, the laser lines composed of successive pulses were carried out on air and in water. It was found that laser lines produced in water have higher amount of inserted oxygen than the laser lines created on air under the same operational conditions, which is due to thermodynamic factors as well as to the dissociation of H₂O molecule under the effect of titanium plasma. In the second place, the laser-treated surfaces were produced in water. It was found that such surfaces contained the suboxides Ti₂O₃ et TiO, along with traces of rutile (TiO₂), while the equivalent treatment on air produced an external layer rich in anatase (TiO₂). The loss of TiO₂ particles generated by titanium plasma in water medium was proposed as an explanation of such difference in behavior.

MOTS-CLÉS. Traitement de surface par laser, oxydes de titane, microstructure

KEYWORDS. Laser surface treatment, titanium oxides, microstructure

1. Introduction

Le traitement par laser nanoseconde de surfaces de titane produit des couches d'oxydes possédant une structuration micrométrique complexe. Un apport d'énergie bien maîtrisé, associé à la flexibilité des paramètres opératoires tels que les trajectoires de balayage, la fréquence et l'énergie d'impulsion, permet de produire à la surface du titane des couches de nature, d'épaisseur et de morphologie diverses [1,2,3]. Habituellement réalisés à l'air ambiant ou dans des mélanges gazeux O₂-N₂ [4], les surfaces traitées présentent une structure stratifiée avec des nanoparticules riches en espèces de Ti(IV) déposées à la surface de couches compactes, où les oxydes stœchiométriques sont progressivement remplacées en profondeur par des sous-oxydes, voire des oxynitrides [5]. De telles couches portant naturellement les groupements -OH à la surface peuvent par la suite être modifiées chimiquement, dans le but de contrôler des propriétés telles que la mouillabilité, le comportement tribologique etc.

Peu d'études ont été dédiées au traitement laser de surface de titane en milieu aqueux. Selon les données de la littérature, le processus d'oxydation en milieu aqueux ou dans la vapeur d'eau présente un avantage thermodynamique important par rapport à l'oxydation avec O₂ de l'air. Selon [6], les énergies de Gibbs des oxydes produits dans le système Ti/H₂O sont plus basses que dans le

système Ti/O₂, bien que les phases soient identiques, avec rutil TiO₂ comme un produit final [7]. La croissance promue d'oxydes en présence de l'eau est attribuée à la diffusion des ions OH⁻ qui se déroule à la température bien au-delà du point d'ébullition de l'eau [8].

Le traitement laser nanoseconde en milieu aqueux crée un environnement encore plus propice à l'oxydation. Le pulse laser de haute énergie produit une vaporisation explosive à la surface du titane lorsque celui-ci franchit la température supercritique de 7890 K [9]. Cela conduit à la formation fulgurante d'un plasma métallique entouré par le liquide, et marque le début de l'oxydation du titane, avec formation de produits nanométriques dispersés dans le milieu. Le plasma, étant absorbant du rayonnement laser, et étant confiné par l'eau, développe des pressions de l'ordre de 20 GPa [10], et produit une onde de choc plus puissante que dans l'air. L'eau au contact du plasma entre en ébullition après la fin d'impulsion laser, et développe une bulle, dite *de cavitation*, subissant de cycles d'expansion et de compression qui aboutissent à un éclatement libérant les nanoparticules d'oxydes formés lors de l'interaction entre les atomes libres du titane et la vapeur d'eau. Dans ses conditions, à partir du début de l'impulsion laser, et jusqu'à l'éclatement de la bulle de cavitation, les molécules d'eau se retrouvant au contact du plasma sont dissociées et représentent une source d'oxygène plus réactive que l'air ambiant. Les phénomènes physiques mis en jeu lors de l'interaction laser-métal dans l'eau sont décrits en détail dans [10, 11, 12].

Jusqu'à présent, les études réalisées en milieu aqueux sur des substrats de titane se sont focalisées dans la caractérisation des nano-produits d'oxydation dispersés dans la phase liquide, où la proportion entre les phases anatase et rutil, ainsi que la granulométrie, dépendent de conditions opératoires du laser [13,14]. L'étude des surfaces traitées s'est concentrée sur la caractérisation de microstructures et l'efficacité de l'ablation dans des liquides par les pulses seuls ou dans des lignes isolées [9,15], sans s'intéresser particulièrement à la chimie de surface.

Dans le but de comprendre l'influence de l'eau sur la nature des couches d'oxydes, la présente étude s'intéresse à la caractérisation des substrats en titane traités avec laser nanoseconde Nd:YAG ($\lambda = 532$ nm) dans le milieu aqueux. Dans un premier temps, des lignes de traitement réalisées sur titane par laser à l'air et dans l'eau ont été étudiées avec MEB-EDS. Par la suite, les surfaces obtenues dans l'eau par les lignes successives et rapprochées ont été caractérisées par microscopie optique, MEB-EDS, DRX et spectroscopie Raman.

2. Matériaux et méthodes

Une plaque de titane laminée de 1 mm d'épaisseur a été utilisée comme substrat. Les traitements laser ont été réalisés avec une source laser nanoseconde Nd:YAG doublée en fréquence ($\lambda = 532$ nm) de chez Kaluti System. Les paramètres du traitement laser ont été les suivants : temps d'impulsion de 5 ns, puissance moyenne de 1,4 W, fréquence d'impulsion de 10 kHz, diamètre du spot laser à l'air de 50 μ m, vitesse d'avance entre 12 et 1000 mm/s. Les lignes laser ont été réalisées sur une longueur de 8 mm. Les surfaces traitées de 8 mm x 16 mm ont été produites par des lignes successives espacées de 10 μ m. Les traitements dans l'eau ont été réalisés dans une cuve contenant 600 ml d'eau distillée de 3 cm d'épaisseur. Lors des traitements dans l'eau et à l'air, le spot laser a été focalisé à la surface du substrat en prenant en considération la réfraction dans l'eau. Les calculs thermodynamiques ont été réalisés avec logiciel Thermo-Calc en utilisant la base de données TCHEA3.

3. Résultats et discussion

L'observation au cours du traitement laser dans l'eau (Figure 1a) met en évidence la formation d'un plasma confiné par une couche d'eau suffisamment épaisse. Portée localement à l'ébullition, l'eau forme les bulles de cavitation qui se déplacent progressivement vers les bords de l'échantillon, où elles sont facilement observables même après la fin du traitement. Compte tenu d'hautes températures habituellement atteintes dans le plasma du titane (~10 000 K [16]), on peut supposer la dissociation des molécules d'eau environnante, ce qui enrichit le plasma en ions oxydants OH⁻ (détectés dans les spectres d'émission selon [10]) et en ions H⁺ qui peuvent, au contraire, induire des réactions de réduction avec le substrat métallique après la recombinaison en H₂.

La section isotherme du diagramme de phases à l'équilibre H-O-Ti à 1000°C (Figure 1b) prédit la formation des mêmes oxydes du titane que dans le système Ti-O, comme il a été rapporté dans [6,8]. La ligne reliant la composition de l'eau avec le point du titane pur permet de suivre la succession des phases théoriquement possibles, avec TiO₂ rutil comme produit final.

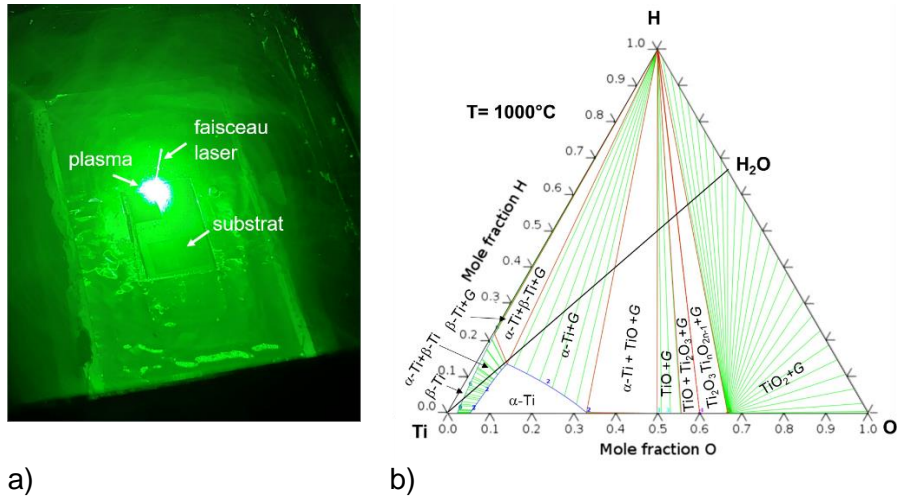


Figure 1. Le plasma confiné lors de traitement du titane dans l'eau (a); le système H-O-Ti à 1000°C (b).

La comparaison des lignes réalisées par laser à l'air et dans l'eau (Figure 2a-b) montre des différences notables dans la morphologie. A l'air (Figure 2a), avec des grandes vitesses d'avance (500-1000 mm/s) le traitement laser donne lieu à des zones fondues isolées bien symétriques et entourées par un anneau formé par la matière fondue expulsée. La réduction de la vitesse d'avance engendre progressivement le recouvrement entre les zones d'impact. Aux vitesses faibles (≥ 50 mm/s), un nouveau phénomène surgit : en plus de recouvrement entre les impacts, qui sont alors très rapprochés, on observe des pulsations périodiques qui traduisent le transfert de chaleur devenant non-stationnaire. Finalement, aux très faibles vitesses (12 mm/s) des cratères avec des bords surélevés se forment par une évacuation explosive de la chaleur lors de la surchauffe périodique du substrat. La fréquence de ce phénomène est environ 40 fois inférieure à la fréquence d'impulsion laser.

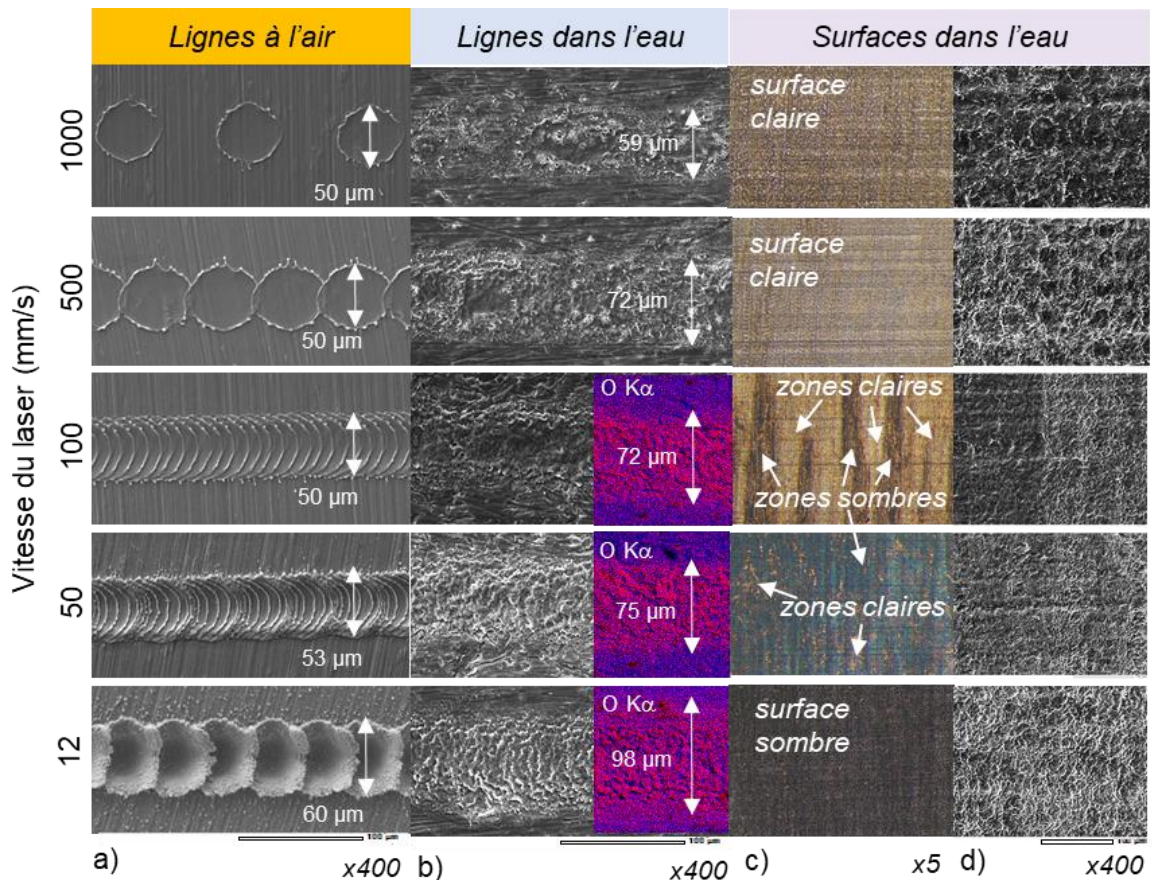


Figure 2. Images topographiques MEB ou MEB/EDS (a,b,d) et optiques (c) des lignes et des surfaces de titane traités par laser.

Les lignes réalisées dans l'eau (Figure 2b) sont sensiblement plus larges et irrégulières, avec la structure ordonnée complètement remplacée par des vaguelettes de matière fondue, figée par un refroidissement brutal, et comportant des nombreuses cavités provoquées par la vaporisation explosive [9] (Figure 3a). La cause principale de cette empreinte diffuse des impacts laser réside en déviations aléatoires du faisceau par rapport à sa position initiale, engendrées par le phénomène de réfraction du faisceau dans l'eau mouvante [15]. Aux faibles vitesses d'avance, le phénomène d'explosions périodiques observable à l'air ne survient pas du fait d'une conductivité thermique de l'eau élevée.

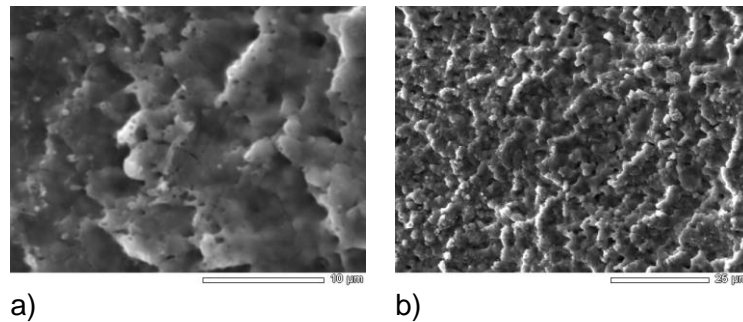


Figure 3. La microstructure type des lignes (a) et des surfaces (b) produites dans l'eau (12 mm/s).

L'analyse EDS des lignes réalisées dans l'eau montre un taux d'insertion d'oxygène plus important que pour les lignes réalisées à l'air indépendamment de la vitesse d'avance (Figure 4a), ce qui est en accord avec les considérations thermodynamiques favorisant l'oxydation dans l'eau et avec le fait qu'il s'agit d'un état condensé de la matière. En plus, l'eau constitue une source plus riche d'oxygène que l'air atmosphérique, de fait de la proportion entre les éléments dans ces deux milieux. La teneur en oxygène mesurée par EDS est malgré cela inférieure à la stœchiométrie du TiO_2 , donnant naissance aux oxydes sous-stœchiométriques.

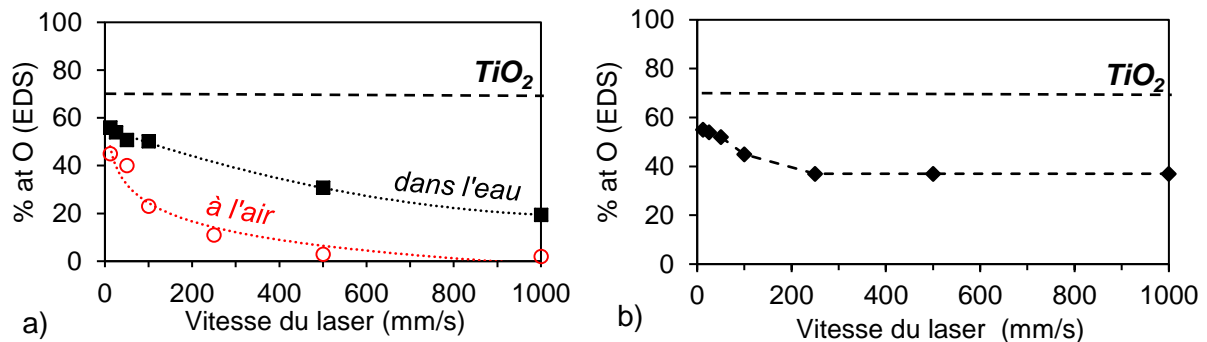


Figure 4. La teneur moyenne en O selon l'analyse EDS pour a) les lignes et b) les surfaces laser.

Les surfaces traitées dans l'eau (Figure 2d) présentent une morphologie similaire aux lignes, avec de nombreuses vaguelettes et micropores (Figure 3b) issues de la vaporisation explosive [9]. Globalement elles sont plus lisses que les surfaces produites à l'air, où l'accumulation d'oxydes aux bords des impacts produit une structure en dents de scie [17], avec une alternance de crêtes et de vallées. L'analyse EDS des surfaces traitées dans l'eau (Figure 4b) montre que malgré un recouvrement important entre les impacts et les lignes, la teneur en oxygène, bien qu'elle soit plus grande que dans le cas de lignes, demeure inférieure à la stœchiométrie du TiO_2 . A titre de comparaison, la surface traitée dans l'eau avec une vitesse d'avance de 12 mm/s ne contient en moyenne que 55% at. O selon l'analyse EDS, alors que la surface traitée à l'air [17] dans les mêmes conditions contient 67% at. O.

L'observation de ces substrats au microscope optique (Figure 2c) révèle des surfaces de couleur claire dorée pour les grandes vitesses d'avance (500-1000 mm/s), la coexistence des zones claires dorées et bleues sombres pour les vitesses moyennes (50-100 mm/s), et finalement des surfaces de couleur bleu sombre avec des petits points dorés pour les vitesses d'avance les plus faibles. L'analyse Raman met en évidence la présence d'un sous-oxyde de type TiO dans les zones claires dorées (Figure 5a), quel que soit la vitesse d'avance, alors que les zones sombres contiennent en plus le sous-oxyde Ti_2O_3 (Figure 5b) dont la couleur est violet sombre. La réduction de la superficie des zones claires dorées avec la diminution de la vitesse d'avance reflète alors la progression de l'oxydation de surface. La distribution macroscopique des zones sombres en Ti_2O_3 couvrant la surface dorée riche en TiO est remarquablement hétérogène, possiblement due à la réfraction du faisceau laser par l'eau

mouvante. Alors qu'aux vitesses d'avance élevées (500 mm/s) Ti_2O_3 prend la forme de petits ilots sombres, aux vitesses plus faibles (100 mm/s), des tigrures sombres inégales et irrégulières étirées perpendiculairement aux lignes du laser sont formées (Figure 2c). Finalement, la surcouche de Ti_2O_3 homogène n'est formée qu'aux vitesses les plus basses, de 12 mm/min.

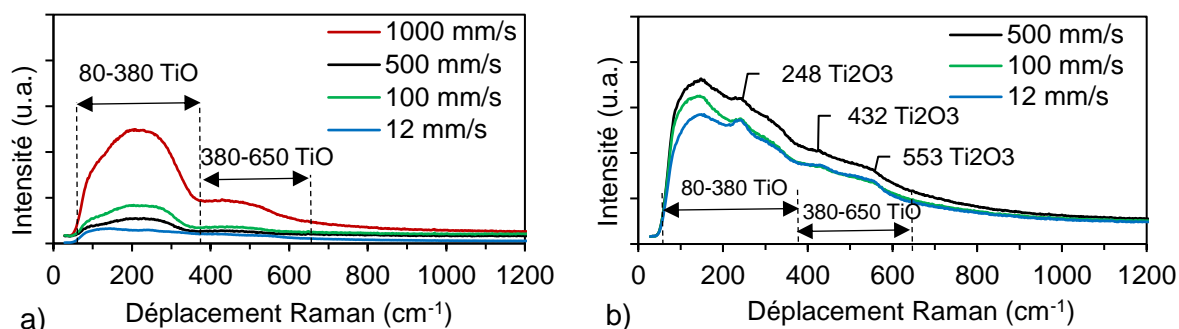


Figure 5. Spectres Raman des zones a) claires et b) sombres dans les surfaces traitées dans l'eau.

L'analyse DRX des surfaces traitées dans l'eau a confirmé la formation du sous-oxyde γ -TiO dans toutes les conditions de traitement, alors que les pics du β - Ti_2O_3 augmentent avec la diminution de la vitesse du laser. Les deux phases étant stables à haute température et n'étant pas stables dans l'eau du point de vue de thermodynamique [6], leur présence est due au cyclage thermique rapide produit par le traitement laser nanoseconde. Pour les vitesses < 50 mm/s, les diffractogrammes montrent des pics très faibles du TiO_2 rutile, indiquant une très faible quantité de cette phase pourtant thermodynamiquement stable. Contrairement aux surfaces traitées à l'air [17], la formation de TiO_2 anatase n'est pas observée. La structure de phases est donnée dans Table 1.

Table 1. La structure de phases identifiées par DRX.

Phase	%at. O [18]	Groupe de l'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
γ -TiO*	40-55	Fm-3m	4,1840	4,1840	4,1840	90,00	90,00	90,00
β - Ti_2O_3 *	60	R-3c	5,1260	5,1260	13,8780	90,00	90,00	120,00
Rutile TiO_2	67	P42/mnm	4,6257	4,6257	2,9806	90,00	90,00	90,00
α -Ti	0-33	P63/mmc	2,9514	2,9514	4,6814	90,00	90,00	120,00

* une phase stable à haute température (1719 et 1250°C) selon le diagramme de phase O-Ti [19].

** une phase stable aux températures $> 180^\circ C$ [19]

Différents facteurs peuvent limiter la formation du rutile, mais il est difficile à imaginer que la conductivité thermique élevée de l'eau ait pu empêcher la formation du TiO_2 en freinant l'oxydation de la surface, puisque le plasma du titane atteint des températures très élevées [16]. Les données de littérature indiquent que dans les conditions utilisées (fluence, λ), la formation du TiO_2 a effectivement lieu dans le plasma [13,14], mais uniquement sous forme de nanoparticules. Ces nanoparticules sont évacuées par des mouvements de convection dans l'eau environnante après l'éclatement de la bulle de cavitation, tandis qu'elles retombent à la surface pour s'y agréger lors du traitement à l'air. Compte tenu du volume important d'eau dans la cuve, ces particules n'ont pas pu alors être observées lors des expériences menées dans ce travail. D'autre part, on peut supposer le déroulement concurrent des réactions d'oxydation et de réduction dans la couche superficielle, qui s'enrichit non seulement en oxygène (sous forme d'hydroxyde OH^-), mais aussi en hydrogène, ce qui peut produire les oxydes sous-stœchiométriques par la réduction du TiO_2 . De tels effets ont été précédemment observés lors du traitement de la surface du titane avec le plasma de la vapeur d'eau [20].

4. Conclusions

Les modifications opérées sur des surfaces en titane par un traitement laser nanoseconde Nd:YAG ($\lambda = 532$ nm) dans un milieu aqueux ont été étudiées et comparées aux traitements réalisés à l'air. Les analyses EDS des lignes d'impacts et de surfaces traitées ont montré que le processus d'oxydation de la surface en milieu aqueux est plus efficace qu'à l'air. Cependant, l'analyse par DRX des surfaces traitées ne montre qu'une faible proportion de TiO_2 rutile et absence d'anatase, à différence des surfaces traitées à l'air. Pour des vitesses de traitement élevées (1000 mm/s), il est possible d'obtenir dans l'eau une couche de surface dorée contenant du γ -TiO, alors que pour une faible vitesse

d'avance (12 mm/s) il résulte une couche de surface sombre contenant du β -Ti₂O₃. Ces deux sous-oxydes n'étant pas thermodynamiquement stables dans l'eau, leur formation s'explique par le cyclage thermique rapide du traitement laser nanoseconde. La quantité très faible du rutile à la surface de substrat peut être attribuée à différents facteurs, notamment à l'évacuation dans le milieu aqueux des nanoparticules du TiO₂ formées dans le plasma.

Parmi les perspectives immédiates de cette étude, des mesures de rugosité et une évaluation de son influence sur la mouillabilité des surfaces seraient intéressantes, ainsi qu'une étude de la réactivité chimique des surfaces porteuses du γ -TiO (dites surfaces dorées) et du Ti₂O₃ (les surfaces sombres).

Bibliographie

- ¹L. Lavisse, J.M. Jouvard, L. Imhoff, O. Heintz, J. Korntheuer, C. Langlade, S. Bourgeois, M.C. Marco de Lucas, Pulsed laser growth and characterization of thin films on titanium substrates, *Applied Surface Science* 253 (2007) 8226-8230.
- ²I. Shupyk, L. Lavisse, J.-M. Jouvard, M.C. Marco de Lucas, S. Bourgeois, F. Herbst, J.-Y. Piquemal, F. Bozon-Verduraz, M. Pilloz, Study of surface layers and ejected powder formed by oxidation of titanium substrates with a pulsed Nd:YAG laser beam, *Applied Surface Science* 255 (2009) 5574-5578.
- ³V. Optasanu, E. Bourillot, R. Selon, L. Lavisse, A. Sanchot, P. Vitry, A. Kanjer, P. Berger, E. Lesniewska, T. Montesin, Characterization of Oxygen-Enriched Layers of TA6V, Titanium, and Zirconium by Scanning Microwave Microscopy, *Oxidation of Metals* 88 (2016) 531-542.
- ⁴F. Torrent, Functionalization of metallic surfaces by titanium oxynitrides thin films obtained by laser irradiation under controlled atmosphere and by PVD, Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, 2013.
- ⁵D.P. Adams, R.D. Murphy, R.D., D.J. Saiz, D.A. Hirschfeld, M. Rodriguez, P. Kotula, B.H. Jared, Nanosecond pulsed laser irradiation of titanium: Oxide growth and effects on underlying metal, *Surface and Coatings Technology* 248 (2014) 38-45.
- ⁶A. K. Podshivalova, I. K. Karpov, Thermodynamic analysis of the stability of titanium oxides in the TiO-TiO₂ range, *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 52 (2007) 1147-1150.
- ⁷ Y. Wouters, A. Galerie, J.-P. Petit, Thermal Oxidation of titanium by water vapour, *Solid State Ionics* 104 (1997) 88-96.
- ⁸ Y. Wouters, A. Galerie, J.-P. Petit, Photoelectrochemical study of oxides thermally grown on titanium in oxygen or water vapor atmospheres, *Journal of Electrochemical Society* 154 (2007) C587-C593.
- ⁹P. Ouyang, P. Li, E.G. Leksina, S.V. Michurin, L. He, Effect of liquid properties on laser ablation of aluminum and titanium alloys, *Applied Surface Science* 360 (2015) 880-888.
- ¹⁰A. Nath, A. Khare, Laser-induced high-pressure and high-temperature conditions at the titanium–water interface and their implication on TiO₂ nanoparticles, *Journal of the Optical Society of America B* 29 (2012) 351-356.
- ¹¹D. Kim, B. Oh, H. Lee, Effect of Liquid Film on Near-Threshold Laser Ablation of a Solid Surface, *Applied Surface Science* 222 (2004) 138-147.
- ¹²X. Song, X. Kailu, X. Wu, G. Wilde, Nanoparticles produced by nanosecond pulse laser ablation of a metallic glass in water, *Journal of Non-Crystalline Solids* 517 (2019) 119-126.
- ¹³G. Guillén, S. Shaji, I. Mendivil, D. Avellaneda, G. Castillo, T.K. Roy, D. Garcia-Gutierrez, B. Krishnan, Effects of ablation energy and post-irradiation on the structure and properties of titanium dioxide nano-materials, *Applied Surface Science* 405 (2017) 183-194.
- ¹⁴E. Giorgetti, M. Muniz-Miranda, S. Caporali, P. Canton, P. Marsili, C. Vergari, F. Giammanco, TiO₂ nanoparticles obtained by laser ablation in water: Influence of pulse energy and duration on the crystalline phase, *Journal of Alloys and Compounds* 643 (2014) 575-579.
- ¹⁵ T. Wuttisarn, V. Saetang, C. Dumkum, Laser Micromachining of Titanium Alloy in Water with Different Temperatures, *Key Engineering Materials* 777 (2018) 333-338.
- ¹⁶ M. Girault, Etude d'un plasma généré lors d'un traitement de surface métallique par ablation laser dans l'air : caractérisations du rayonnement et des nanoparticules induits, 2015, Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne.
- ¹⁷ N. Zaitseva, I. Tomashchuk, M.-C. Marco De Lucas, J.-M. Jouvard, L. Lavisse, Influence of surface roughness on phosphonation and wettability of nanosecond laser-treated titanium surfaces, *Advanced Engineering Materials* 26 (2024) 2401046.
- ¹⁸ H. Okamoto, Oxygen-Titanium, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 32(5) (2011) 473-474.
- ¹⁹ J.L. Murray, H.A. Wriedt, The O-Ti (Oxygen-Titanium) System, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 8(2) (1987) 148-155.
- ²⁰ L. Pranevicius, S. Tuckute, L.L. Pranevicius, K. Gedvilas, Water Vapor-Plasma-Enhanced Oxidation of Thin Titanium Films, *Acta Physica Polonica A* 123 (2013) 907-910.