

УДК 621.762: 537.523.4

ХАРАКТЕРИСТИКА Ti-Zr-ПОКРЫТИЯ НА ТИТАНОВОМ СПЛАВЕ Ti6Al4V¹

©2024 г. А.А. Бурков, М.А. Кулик, А.Ю. Быцур

*Хабаровский Федеральный исследовательский центр Дальневосточного отделения РАН
(ХФИЦ ДВО РАН), Институт Материаловедения ДВО РАН обособленное подразделение
ХФИЦ ДВО РАН, Хабаровск
E-mail: marijka80@mail.ru.*

Поступила в редакцию 7 августа 2023 г.

После доработки 25 октября 2023 г. принята к публикации 10 ноября 2023 г.

Впервые Ti-Zr-покрытия были приготовлены путем электроискровой обработки титанового сплава Ti6Al4V в анодной смеси титановых гранул с добавлением 2, 4 и 6 об.% порошка циркония. Структура покрытий исследовалась методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии. Материал покрытий представляет собой твердый раствор α -(Ti-Zr). При повышении содержания циркониевого порошка в анодной смеси с 2 до 6 об.% содержание циркония в покрытии возрастало с 23,5 до 34,2 ат.%. При этом по глубине покрытия его содержание было равномерным. Коррозионные свойства образцов с покрытиями исследовались методами потенциодинамической поляризации и спектроскопии электрохимического импеданса в 3,5%-ном водном растворе NaCl. Испытание на циклическую жаростойкость проводилось при температуре 900 °C в течение 100 ч. Показано, что применение Ti-Zr-покрытий позволяет снизить скорость коррозии титанового сплава Ti6Al4V до 4,3 раз и повысить его жаростойкость до 1,84 раза. При увеличении содержания циркония в покрытии микротвердость Ti-Zr-покрытий монотонно возрастала от 4,68 до 6,39 ГПа, коэффициент трения повышался от 0,71 до 0,81, а износ покрытий монотонно снижался с $11,98 \cdot 10^{-5}$ до $7,35 \cdot 10^{-5}$ мм³/(Н·м).

Ключевые слова: Ti-Zr-покрытие; сплав Ti6Al4V; электроискровое легирование; коррозия; жаростойкость; твердость; износ.

Титановые сплавы широко используются в аэрокосмической, судостроительной, машиностроительной, химической и биомедицинской отраслях благодаря уникальному сочетанию таких характеристик, как низкая плотность, высокая удельная прочность, коррозионная стойкость, химическая инертность и биосовместимость [1—3]. Так, в течение длительного периода приоритетным для клинически сложных ситуаций в имплантологии считался сплав Ti6Al4V в основном из-за его улучшенных механических характеристик. В то же время известно, что в процессе эксплуатации ионы сплава и частицы его износа могут играть решающую роль в стимуляции периимплантатного воспаления и остеолита [4]. Таким образом, идеальный материал для имплантации должен обладать

высокими износостойкостью и химической инертностью, чтобы избежать выделения частиц и ионов металлов в организм человека. В последнее время сплавы Ti-Zr рассматриваются в качестве защитных покрытий на имплантатах из-за их биосовместимости, привлекательных механических и антикоррозионных характеристик [5]: Ti-Zr-покрытия показали повышенные коррозионную стойкость, износостойкость и снижение доли высвобождающихся ионов из титанового сплава [6]. Кроме того, выявлено благотворное влияние циркония, используемого в качестве легирующего элемента: ослабляется способность живого организма к образованию фосфата кальция, что можно применить к внутренним фиксаторам, используемым в костном мозге, чтобы избежать ассимиляции с костью, поскольку кость иногда повторно ломается при извлечении устройств, состоящих из титанового сплава [7]. В настоящее время известны следующие способы нанесе-

¹Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ № 075-01108-23-01.

Состав АС для осаждения покрытий на образцах

Образец	Содержание в АС, об. %	
	титановые гранулы	порошок Zr
Z2	98	2
Z4	96	4
Z6	94	6

ния Ti-Zr-покрытий на титановые сплавы: гальваническими методами [8], лазерной наплавкой [9], электровзрывным напылением [10] и электроискровым легированием (ЭИЛ) [11].

Технология ЭИЛ хорошо себя зарекомендовала для осаждения металлических покрытий на титановые сплавы [12, 13]. Ее применение позволяет создавать покрытия с высокой адгезией к титановой подложке благодаря конвективному перемешиванию металлов в условиях многократного импульсного воздействия низковольтных электрических разрядов [14, 15]. Известно, что методом ЭИЛ получено Ti-Zr-покрытие на титановом сплаве Ti6Al4V с использованием циркониевого электрода [11]. Однако при этом не исследованы состав, коррозионные и трибологические свойства модифицированной поверхности. Ранее нами была разработана методика автоматизированного ЭИЛ нелокализованным электродом (ЭИЛНЭ), в которой вместо жестко закрепленного электрода в виде стержня используются помещенные в металлические контейнеры анодные смеси (АС), состоящие из гранул диаметром от 2 мм [16]. Методика ЭИЛНЭ хорошо подходит для осаждения Ti-Zr-покрытий при использовании АС из титановых гранул с добавлением порошка циркония.

В данной работе исследовались состав, коррозионные и трибологические свойства Ti-Zr-покрытий на титановом сплаве Ti6Al4V, приготовленных методом ЭИЛНЭ, в зависимости от содержания циркония в АС.

Материалы и методика исследования. В качестве АС использовали титановые гранулы диаметром 4 мм и порошок электролитического циркония (ТУ 95-259-88) чистотой не менее 99,5%. Исходный порошок циркония был разделен на фракции с помощью приемов для ситового анализа. В работе использовалась фракция частиц 63—125 мкм, содержание порошковой фракции в АС варьировали от 2 до 6 об.% (табл. 1). Титановые гранулы из сплава BT1-00 имели форму цилиндра ($d = 4 \pm 0,1$; $h = 4 \pm 0,5$ мм). Подложка (катод) была изготовлена также в форме цилиндра ($d = 12 \pm 0,1$; $h = 10 \pm 0,5$ мм) из титанового сплава Ti6Al4V. Шероховатость Ra торцевой поверхности подложки составляла $0,753 \pm 0,09$ мкм.

Схема установки для осаждения покрытий нелокализованным анодом с добавлени-

ем порошка подробно описана в работе [17]. Генератор разрядных импульсов IMES-40 вырабатывал импульсы тока прямоугольной формы амплитудой 110 А, длительностью 200 мкс и частотой 1000 Гц при напряжении 30 В. Для предотвращения азотирования поверхности образцов в рабочий объем контейнера подавался аргон со скоростью 5 л/мин.

Общее время нанесения покрытия составляло 10 мин. Кинетика массопереноса исследовалась поочередным взвешиванием катода через каждые 2 мин ЭИЛНЭ на аналитических весах Vibra HT120 с точностью 0,1 мг. Для обеспечения воспроизводимости результатов исследовали привес катода для трех образцов из каждой серии. Рентгеновский дифрактометр ДРОН-7 в CuK_α -излучении использовался для определения фазового состава образцов в диапазоне углов $2\theta = 20\text{—}90^\circ$. Микроструктура покрытий исследовалась с применением сканирующего электронного микроскопа Vega 3 LMN (Tescan, Чехия), оснащенного энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) X-max 80 (Oxford Instruments, Великобритания). Шероховатость покрытий измеряли на профилометре 296. Краевой угол смачивания определяли методом «сидячей» капли [18] при комнатной температуре.

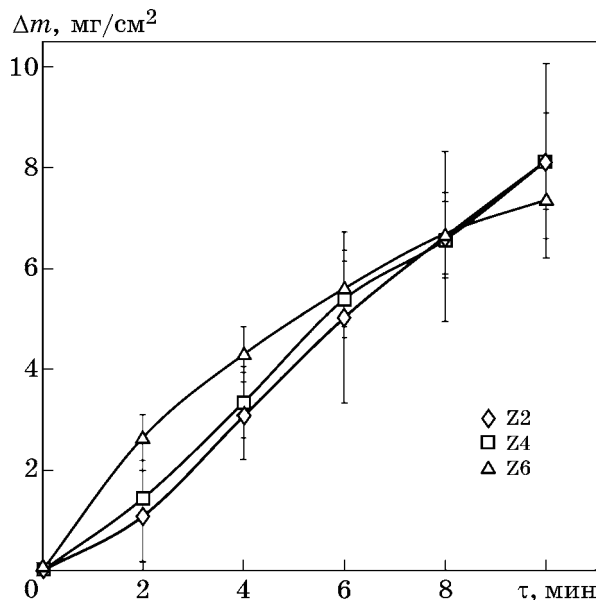
Поляризационные испытания проводились в 3,5%-ном растворе NaCl с использованием гальваностата P-2X (Electro Chemical Instruments, Россия) со скоростью сканирования 20 мВ/с. В трехэлектродной ячейке стандартный хлорсеребряный электрод служил электродом сравнения, в качестве контрэлектрода использовался графитовый стержень, а образец с площадью экспозиции покрытия 1 см² был рабочим электродом. Образцы перед съемкой выдерживали 30 мин для стабилизации тока разомкнутой цепи. Плотность коррозионного тока определяли методом экстраполяции по Тафелю. Импедансные исследования выполняли на прибо-

ре Z2000 («Элинс», Россия) в диапазоне частот от 10^5 до 1 Гц. Циклические испытания на жаростойкость проводили в муфельной печи при температуре 900 °С на воздухе. Общее время испытаний составило 100 ч. Образцы выдерживали при заданной температуре ~6 ч, затем извлекали и охлаждали в эксикаторе до комнатной температуры.

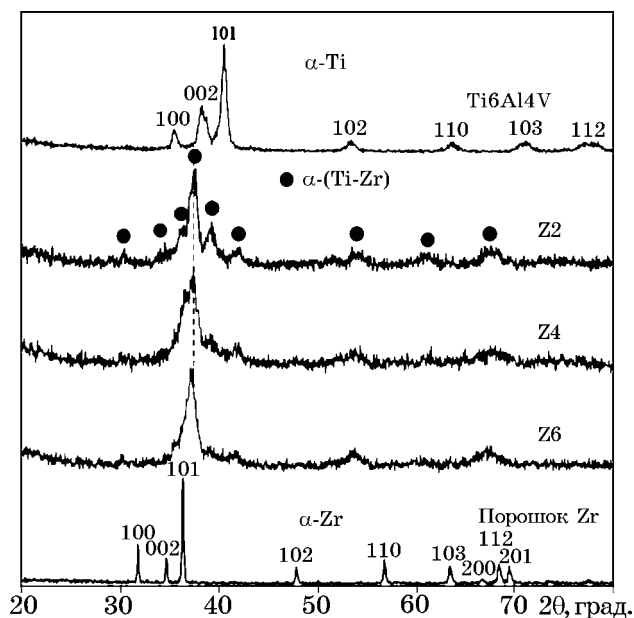
В ходе испытаний все образцы помещались в корундовый тигель для учета массы расслоившихся оксидов. Весы для определения изменения массы всех образцов имели чувствительность 0,1 мг. Твердость покрытий ($HV_{0,05}$) измерялась на микротвердометре PMT-3М при нагрузке 0,5 Н по методу Виккерса. Исследование износостойкости и коэффициента трения образцов выполнены по процедуре ASTM G99-17 при сухом трении скольжения при скорости 0,47 м·с⁻¹ и нагрузке 25 Н. Время тестирования составляло 10 мин. В качестве контртела использовали диски из быстрорежущей стали Р6М5 с твердостью 60 HRC. Износ измеряли гравиметрическим способом. Образец каждого типа испытывался не менее четырех раз.

Результаты исследования и их обсуждение. Изучение массопереноса при ЭИЛ имеет значение для выявления увеличения массы катода (привес). Величина привеса особенно важна при использовании новых электродных материалов. В случае эрозии катода покрытие не будет сформировано, а при низких значениях привеса толщина и сплошность покрытия будут неудовлетворительными. С увеличением длительности электроискровой обработки катод непрерывно набирал массу (фиг. 1). Характерно, что скорость привеса практически не зависела от содержания циркониевого порошка в АС. Так, для образцов типов Z2 и Z4 кривые привеса были близкими, а образец Z6 в начале обработки ускоренно набирал массу, но скорость его привеса монотонно снижалась и за 10 мин ЭИЛНЭ средние значения суммарного привеса были ниже по сравнению с другими покрытиями.

Рентгеновские дифрактограммы Ti-Zr покрытий представлены на фиг. 2. Рефлексы покрытий не совпадали с рефлексами титанового сплава и исходного порошка циркония. Известно, что сплавы системы Ti-Zr образуют непрерывный ряд твердых растворов как в высокотемпературной β -фазе, так и в низкотемпературной α -фазе [19]. Это

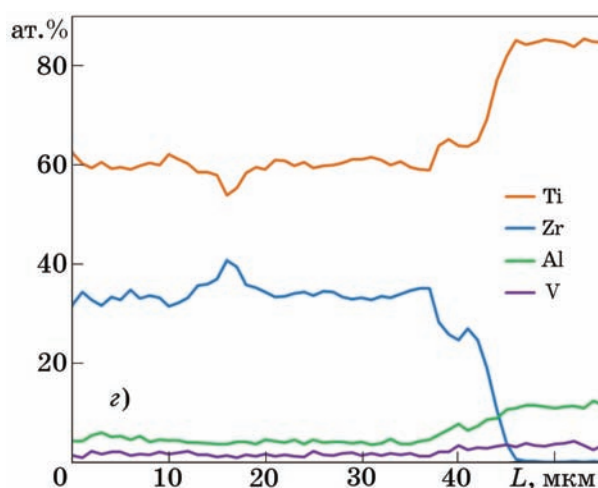
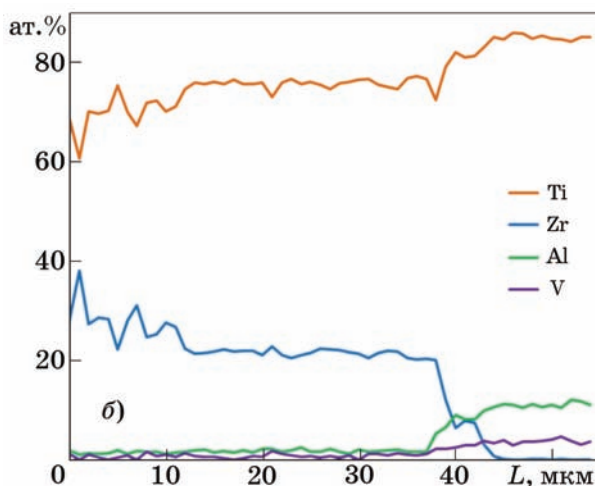
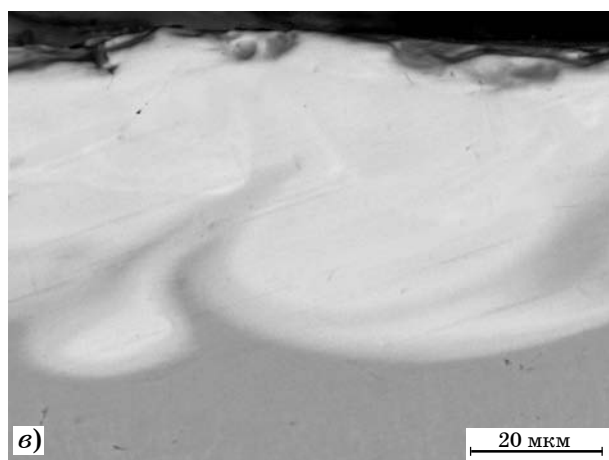
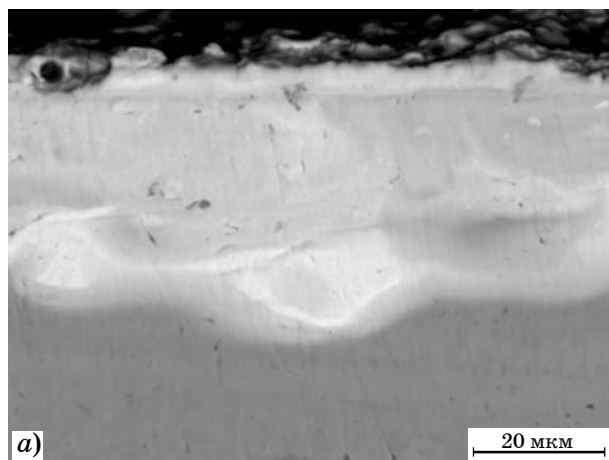


Фиг. 1. Кинетика привеса Δm катода при осаждении покрытий Z2, Z4, Z6



Фиг. 2. Сравнительные рентгеновские дифрактограммы приготовленных Ti-Zr-покрытий, сплава Ti6Al4V и порошка циркония

может служить объяснением, почему все Ti-Zr-покрытия содержат α -фазу. Для сравнения: из-за большего, чем у титана (1,47 Å), атомного радиуса циркония (1,62 Å) его добавление вызвало увеличение параметров решетки α -фазы, что отразилось в смещении дифракционных рефлексов в сторону малых углов. Аналогичная ситуация наблюдалась для сплавов Ti-Zr в работе [20]. Чем выше содержание порошка циркония в АС, тем более очевидным был сдвиг, как показано на рентгенограммах для образцов Z2—Z6. Бо-



Фиг. 3. Изображения поперечного сечения покрытий Z2 (а), Z6 (е) в режиме фазового контраста и распределение элементов по глубине L покрытия (б, з) по данным ЭДС анализа

лее того, с увеличением содержания циркония возрастала полуширина рефлексов α -фазы.

Получены электронные растровые изображения поперечного сечения покрытий Z2 и Z6 в режиме обратноотраженных электронов (фиг. 3, а, е). Толщина покрытий находилась в узком диапазоне от 36 до 59 мкм. В микроструктуре обоих покрытий наблюдались светлые, богатые цирконием, участки, демонстрирующие процесс конвективного перемешивания циркония с титаном подложки. Металлографические исследования широкого горизонта покрытий показали, что они имеют плотную структуру с небольшим количеством мелких пор и поперечных трещин. При возрастании содержания циркония концентрация поперечных трещин увеличилась из-за возросшего градиента коэффициентов термического расширения с титановой подложкой. Граница раздела меж-

ду покрытием и подложкой имеет плавный градиент, что может свидетельствовать о хорошей адгезии Zr-Ti-покрытий к титановому сплаву.

На фиг. 3, б, з показано распределение элементов (Ti, Zr, Al, V) по сечению покрытий согласно данным ЭДС анализа. При увеличении добавки циркония в АС с 2 до 6 об.% его среднее содержание в покрытии возросло с 23,5 до 34,2 ат.%. Содержание титана в покрытиях находилась в диапазоне от 60 до 75 ат.%. Содержания алюминия и ванадия в покрытиях находились в диапазоне соответственно от 1,8 до 4,6 и от 0,81 до 1,7 ат.%. Их присутствие в покрытиях указывает на участие материала подложки в формировании покрытия. Характерно, что в покрытиях с большей добавкой циркония содержание алюминия и ванадия было выше. Это можно объяснить тем, что порошковые компоненты АС участвуют в формировании по-

Характеристики покрытий образцов

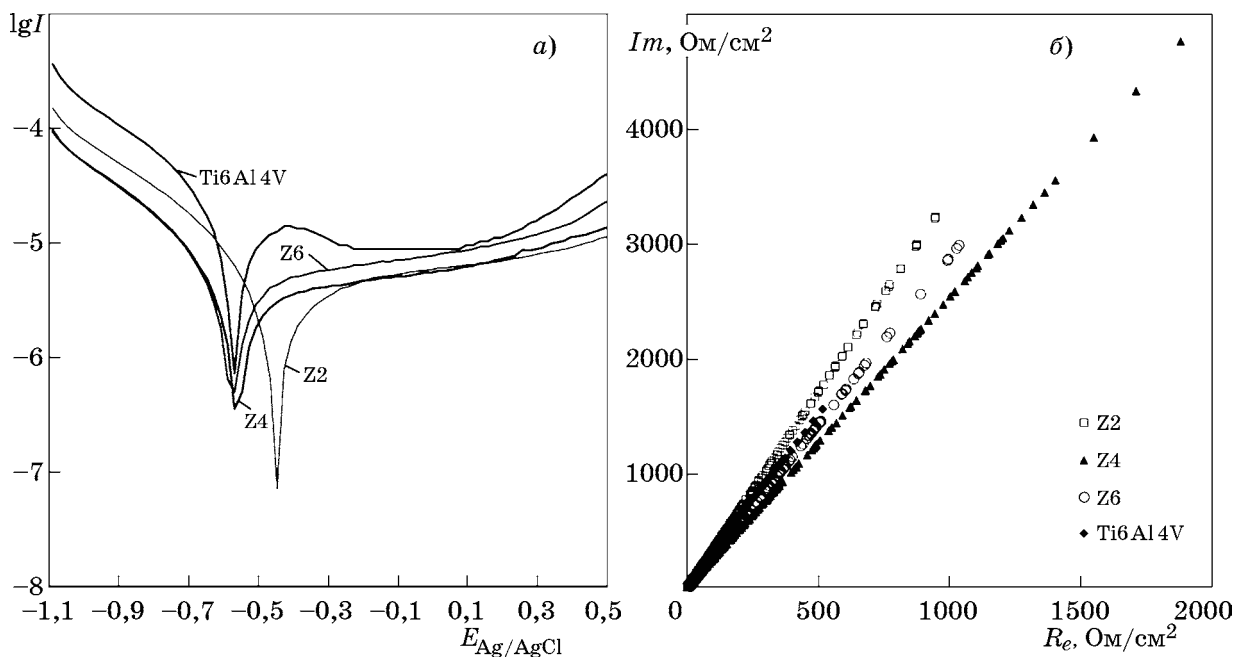
Параметр	Образец		
	Z2	Z4	Z6
Толщина, мкм	41,7±9,0	59,2±11,2	35,8±8,2
Шероховатость Ra , мкм	5,18±0,83	4,48±1,19	4,25±1,36
Угол смачиваемости, °	80,1±3,9	85,9±1,9	78,5±1,9

крытия более активно по сравнению с объемными электродами [21]. Таким образом, при увеличении доли порошка циркония в АС степень участия титановых гранул в формировании покрытия снижалась. Шероховатость поверхности покрытий находилась в диапазоне от 4,25 до 5,18 мкм. Угол контакта с водой находился в диапазоне от 78,5 до 80,1° (табл. 2), что выше по сравнению с титановым сплавом (57,5°). Это говорит о том, что свободная поверхностная энергия покрытий ниже, чем у исходного сплава. Как результат, это может снизить активность поверхности к коррозии [22].

На основании вышеизложенного можно сформулировать основные положения модели ЭИЛНЭ с порошком металлического циркония. Частицы порошка прикреплялись к поверхности гранул и подложки за счет поверхностных сил в ходе вращения контейнера с гранулами. В процессе ЭИЛНЭ при

входе титановых гранул в контакт с катодом возникают электрические разряды, в результате которых происходит жидкофазный перенос металла с поверхности гранулы в микрованну расплава на подложке. Порошок циркония, оказавшийся в межэлектродном промежутке в момент развития разрядного канала, растворяется в жидком титане и погружается в микрованну расплава на катоде, где процесс конвективного смешивания титана и циркония продолжается. Так формируется покрытие. Этот процесс слабо зависит от концентрации порошка циркония в АС, но из-за большей удельной поверхности порошок циркония гораздо активнее участвует в формировании покрытия по сравнению с титановыми гранулами.

На фиг. 4, а показаны поляризационные графики в логарифмических координатах, построенные по результатам потенциодинамических испытаний Ti-Zr-покрытий, а так-



Фиг. 4. Поляризационные кривые (а) и импедансные графики в координатах Найквиста (б) для Ti-Zr-покрытий и сплава Ti6Al4V

Таблица 3

Коррозионные характеристики покрытий образцов

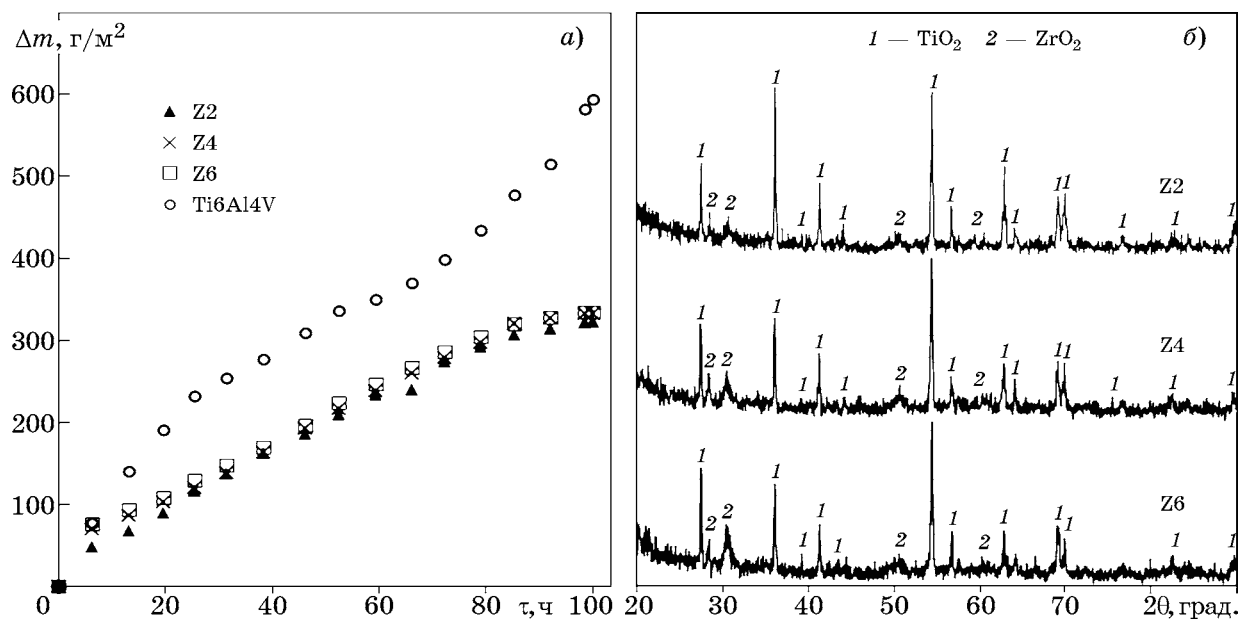
Параметр	Образец			
	Ti6Al4V	Z2	Z4	Z6
E_{cor} , В	-0,568	-0,448	-0,568	-0,568
I_{cor} , мкА/см ²	13,9	3,70	3,23	4,28

же чистого сплава Ti6Al4V. Потенциал коррозии E_{cor} и плотность тока коррозии I_{cor} были определены экстраполяцией анодных и катодных наклонов тафелевских участков поляризационных кривых (табл. 3). Физический смысл потенциала коррозии заключается в том, что он характеризует склонность материала к самопроизвольной коррозии. Согласно полученным данным потенциал коррозии осажденных покрытий находился в диапазоне от -0,448 до -0,568 В относительно хлорсеребряного электрода. Наиболее высокий потенциал коррозии отмечался у покрытия Z2, тогда как для покрытий Z4, Z6 и титанового сплава он имел одинаковые значения. Плотность тока коррозии покрытий немонотонно изменялась в зависимости от концентрации порошка циркония в АС, и находилась в интервале от 3,23 до 4,28 мкА/см² с максимумом у образца Z2 и минимумом у образца Z4. Плотность тока коррозии сплава Ti6Al4V составляла 13,9 мкА/см², что выше, чем у Ti-Zr-покрытий. Это приводит к выводу об эффективности

применения Ti-Zr-покрытий для снижения скорости коррозии титанового сплава.

Для изучения коррозионных характеристик всех образцов использовали спектроскопию электрохимического импеданса (СЭИ) — метод с низким уровнем сигнала, который наносит незначительный ущерб образцу [23]. Результаты, полученные в ходе экспериментов методом СЭИ, показаны на фиг. 4, б. Оси Im и Re представляют собой мнимую и действительную составляющие электрического импеданса. Диаграммы Найквиста всех покрытий характеризуются сходными емкостными контурами в высокочастотной области. Известно, что большие значения действительной и мнимой составляющих импеданса при низких частотах отражают более высокую коррозионную стойкость материала [22]. Так, наибольшие значения импеданса были у покрытия Z4, а наименьшие — у образца Z6. Следовательно, образец Z4 имел лучшую коррозионную стойкость. Значения импеданса титанового сплава были значительно меньше, чем у Ti-Zr-покрытий. В целом данные по СЭИ хорошо согласуются с данными поляризационных испытаний.

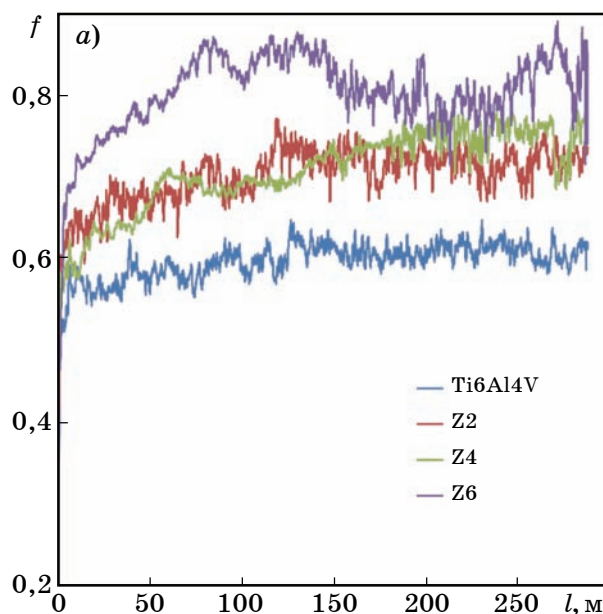
Испытание образцов на жаростойкость характеризует не только сопротивляемость материала покрытия окислению, но и его сплошность. На фиг. 5, а отражена кинетика изменения массы образцов с покрытиями и титанового сплава в ходе испытания на циклическую жаростойкость при темпе-



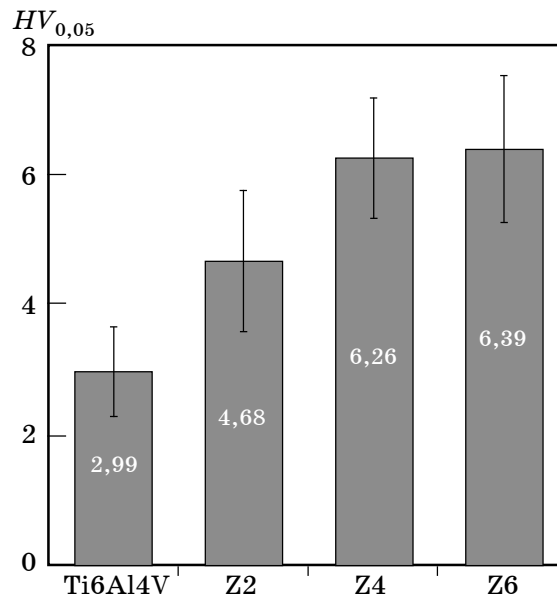
Фиг. 5. Циклическая жаростойкость покрытий при температуре 900 °С (а) и рентгеновские дифрактограммы покрытий (б)

ратуре 900 °С. Схожее поведение образцов с покрытиями говорит о высокой воспроизводимости сплошности покрытий, осажденных методом ЭИЛНЭ. За 100 ч испытаний их привес составил от 323,1 до 334,3 г/м², что от 1,77 до 1,84 раза меньше по сравнению с титановым сплавом без покрытия. Высокотемпературный привес обусловлен фиксацией кислорода на поверхности образцов в виде рутила TiO₂, который образовался при окислении титана преимущественно из подложки (фиг. 5, б). Помимо него на дифрактограммах присутствуют рефлексы диоксида циркония (ZrO₂), причем по сравнению с рефлексами рутила они широкие, что указывает на значительно меньший размер областей когерентного рассеяния фазы ZrO₂. Примечательно, что рефлексы на оси 2θ 30,5 и 50,6° лучше всего совпадают с карточкой №27-997 базы PdWin кубической высокотемпературной модификации ZrO₂, однако в работе [24] указывается, что кубическая фаза не может существовать при температурах ниже 2500 °С. Кривые привеса покрытий имели линейный характер примерно до 80 ч суммарной выдержки, после чего привес начал замедляться, соответствуя параболическому закону. В случае титанового сплава после ~70 ч выдержки наблюдалось ускорение окисления из-за отслоения окалины.

Таким образом, зафиксированный защитный эффект Ti-Zr-покрытий может быть объяснен формированием более плотного ок-



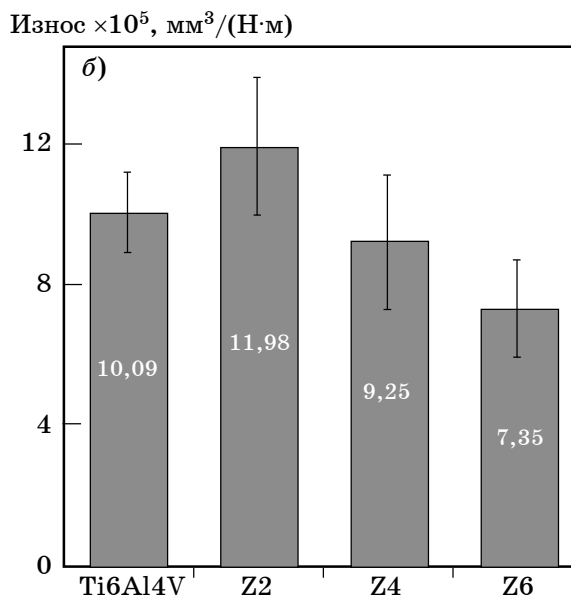
Фиг. 7. Коэффициент трения f на пути скольжения l (а) и приведенный износ (б) покрытий при нагрузке 25 Н по сравнению с износом сплава Ti6Al4V



Фиг. 6. Микротвердость поверхности Ti-Zr-покрытий и сплава Ti6Al4V

сидного слоя с ZrO₂, обладающего лучшей адгезией с основой, в отличие от чистого рутила, формируемого на титановом сплаве [25].

Как показано на фиг. 6, микротвердость поверхности Ti-Zr-покрытий находилась в диапазоне от 4,68 до 6,39 ГПа. С увеличением содержания порошка циркония в АС микротвердость получаемых покрытий монотонно возрастала. Таким образом, нанесение Ti-Zr-покрытий позволяет повысить твердость поверхности титанового сплава от полутора до двух раз. В работе [26] твердость сплава Ti-15% Zr находилась в диапазоне от



4,4 до 4,8 ГПа. Повышенная твердость осажденных покрытий объясняется нанодисперсной структурой осажжденного сплава Ti-Zr и наличием напряжений, которые выражаются в уширении брегговских рефлексов на рентгенограммах (см. фиг. 2). Измельчение структуры характерно для метода ЭИЛ и возникает в результате высоких скоростей нагрева/охлаждения материала ($\sim 10^7$ К/с) после окончания разряда.

Динамика коэффициента трения образцов при испытании на износ в режиме сухого скольжения показана на фиг. 7, а. Средние значения коэффициента трения скольжения для покрытий монотонно повышались от 0,71 до 0,81 с увеличением содержания циркония в АС. При этом для всех покрытий коэффициент трения выше на величину от 18 до 35%, чем у титанового сплава Ti6Al4V. В работе [10] получены Ti-Zr-покрытия с содержанием циркония до 25 ат.%, у которых коэффициент трения в полтора раза выше, чем у титанового сплава. Примечательно, что уровень шума на кривых коэффициента трения был таким же высоким, как у титанового сплава. Высокие значения коэффициента трения и уровня шума объясняются высокой вязкостью циркония при трении.

Результаты испытания Ti-Zr-покрытий на износ приведены на фиг. 7, б. Несмотря на повышение коэффициента трения Ti-Zr-покрытий с увеличением содержания циркония в АС, интенсивность их изнашивания монотонно снижалась с $11,98 \cdot 10^{-5}$ до $7,35 \cdot 10^{-5}$ мм³/(Н·м), что согласуется с данными по твердости покрытий (см. фиг. 6). Кроме того, обогащение покрытий цирконием может приводить к формированию более износостойкого слоя диоксида циркония при кратковременном разогреве локальных участков покрытия, сопряженных с контртелом в процессе трения, до так называемой «флэш-температуры» [27]. Износ покрытия Z2 был выше, чем у сплава Ti6Al4V, однако остальные покрытия продемонстрировали более высокую износостойкость. Это согласуется с результатами работы [10], в которой износ электровзрывного Ti-Zr-покрытия был на 18% меньше по сравнению с титановым сплавом.

Выводы. 1. Впервые порошок циркония использован для электроискровой осадки Ti-Zr-покрытий на титановом сплаве Ti6Al4V и дана их комплексная характери-

стика. Для получения Ti-Zr-покрытий применена электроискровая обработка сплава Ti6Al4V смесью титановых гранул с добавлением 2, 4 и 6 об.% порошка циркония.

2. Показано, что применение Ti-Zr-покрытий позволяет снизить скорость электрохимической коррозии до 4,3 раза и повысить жаростойкость титанового сплава Ti6Al4V при температуре 900 °С в 1,84 раза.

3. При увеличении содержания циркония в покрытиях их микротвердость и коэффициент трения монотонно возрастали соответственно от 4,68 до 6,39 ГПа и от 0,71 до 0,81. При этом износ покрытий монотонно снижался с $11,98 \cdot 10^{-5}$ до $7,35 \cdot 10^{-5}$ мм³/(Н·м).

4. Результаты исследований по разработанным Ti-Zr-покрытиям могут найти применение в биомедицине, аэрокосмической и морской отраслях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sidhu, S.S. A review on alloy design, biological response, and strengthening of β -titanium alloys as biomaterials / S.S. Sidhu, H. Singh, M.A.H. Gepreel // Mater. Sci. Eng. : C. 2021. V.121. P.111661. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.111661>.
2. Golubeva, A.A. Layer-by-layer analysis of the Cr-Ni-Ti coating substructure obtained via selective laser melting / A.A. Golubeva, S.V. Konovalov, Y.F. Ivanov, K.A. Osintsev, I.A. Komissarova // J. Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2020. V.14. P.1022—1028. DOI 10.1134/S1027451020050286.
3. Тамбовский, И.В. Повышение твердости и износостойкости технического титана анодной электролитно-плазменной цементацией / И.В. Тамбовский, С.А. Кусманов, Т.Л. Мухачева, Б.Л. Крит, И.В. Суминов, Р.С. Хмыров, И.Р. Палёнов, Р.А. Вдовиченко, В.И. Морозов // Металлы. 2023. №3. С.11—17. DOI:10.31857/S0869573323030023
4. Noronha Oliveira, M. Can degradation products released from dental implants affect peri-implant tissues? / M. Noronha Oliveira, W.V.H. Schunemann, M.T. Mathew, B. Henriques, R.S. Magini, W. Teughels, J.C.M. Souza // J. Periodontal Res. 2018. V.53. №1. P.1—11. <https://doi.org/10.1111/jre.12479>
5. Cai, F. Effect of inserting the Zr layers on the tribocorrosion behavior of Zr/ZrN multilayer coatings on titanium alloys / Cai F., Zhou Q., Chen J., Zhang S. // Corros. Sci. 2023. V.213. P.111002. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2023.111002>
6. Akimoto, T. Evaluation of corrosion resistance of implant use TiZr binary alloys with a range of compositions / T. Akimoto, T. Ueno, Y. Tsutsumi, H. Doi, T. Hanawa, N. Wakabayashi // J. Biomedical Mater. Res. Pt.B: Applied Biomaterials. 2018. V.106. №1. P.73—79. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.33811>
7. Tsutsumi, Y. Difference in surface reactions between titanium and zirconium in Hanks' solution to elucidate mechanism of calcium phosphate formation on titanium using XPS and cathodic polarization / Y. Tsutsumi, D. Nishimura, H. Doi, N. Nomura,

- T. Hanawa // Mater. Sci. Eng. : C. 2009. V.29. №5. P.1702—1708. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2009.01.016>
8. Milošev, I. Conversion coatings based on zirconium and/or titanium / I. Milošev, G.S. Frankel // J. Electrochem. Soc. 2018. V.165. №3. P.C127—C144. DOI 10.1149/2.0371803jes
9. Balla, V.K. Laser-assisted Zr/ZrO₂ coating on Ti for load-bearing implants / V.K. Balla, W. Xue, S. Bose, A. Bandyopadhyay // Acta Biomaterialia. 2009. V.5. №7. P.2800—2809. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.03.032>
10. Romanov, D.A. Titanium-zirconium coatings formed on the titanium implant surface by the electroexplosive method / D.A. Romanov, K.V. Sosnin, V.E. Gromov, V.A. Bataev, Y.F. Ivanov, A.M. Glezer, R.V. Sundeev // Materials Letters. 2019. V.242. P.79—82. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.01.088>
11. Smolina, I. Structure and phase structure of electrospark Zr coatings on titanium alloys / I. Smolina // Challenges of Modern Technol. 2012. V.3. №2. P.12—14.
12. Пячин, С.А. Влияние добавок оксидов и карбидов металлов на свойства интерметаллидных Ti₃Al электроискровых покрытий / С.А. Пячин, А.А. Бурков, Н.М. Власова, Е.А. Кириченко // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2016. Т.13. №2. С.168—173.
13. Shafyei, H. Fabrication, microstructural characterization and mechanical properties evaluation of Ti/TiB/TiB₂ composite coatings deposited on Ti6Al4V alloy by electro-spark deposition method / H. Shafyei, M. Salehi, A. Bahrami // Ceramics Internat. 2020. V.46. №10. P.15276—15284. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.068>
14. Pyachin, S.A. Formation and study of electrospark coatings based on titanium aluminides / S.A. Pyachin, A.A. Burkov, V.S. Komarova // J. Surface Investigation : X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2013. V.7. №3. P.515—522. DOI: 10.1134/S1027451013030336.
15. Pyachin, S.A. Formation of intermetallic coatings by electrospark deposition of titanium and aluminum on a steel substrate / S.A. Pyachin, A.A. Burkov // Surface Eng. Applied Electrochem. 2015. V.51. №2. P.118—124. DOI: 10.3103/S1068375515020131.
16. Бурков, А.А. Характер массопереноса при электроискровом осаждении твердого сплава ВК8 на сталь 35 в среде гранул / А.А. Бурков // Заготовительные производства в машиностроении. 2014. №10. С.33—38.
17. Бурков, А.А. Влияние энергии разрядных импульсов при электроискровом осаждении аморфных покрытий / А.А. Бурков // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т.58. №5. С.526—536. DOI: 10.31857/S0044185622050059
18. Kwok, D.Y. Contact angle measurement and contact angle interpretation / D.Y. Kwok, A.W. Neumann // Advances in colloid and interface science. 1999. V.81. №3. P.167—249. DOI: 10.1016/S0001-8686(98)00087-6
19. JI, M. Binary alloy phase diagrams, in alloy phase diagram / M. JI ; ed by A. Baker // ASTM Internat., Mater. Park, OH. 1987. V.340.
20. Ho, W.F. Structure, mechanical properties, and grindability of dental Ti–Zr alloys / Ho W.F., Chen W.K., Wu S.C., Hsu H.C. // J. Mater. Sci. : Materials in medicine. 2008. V.19. P.3179—3186.
21. Бурков, А.А. Ti-Cr-Cu электроискровые покрытия на стали Ст3 / А.А. Бурков, В.О. Крутикова, А.Ю. Быцупра, В.К. Хе // Проблемы черной металлургии и материаловедения. 2023. №1. С.93—104. DOI: 10.54826/19979258_2023_1_93
22. Li, Y.C. Effect of spray powder particle size on the bionic hydrophobic structures and corrosion performance of Fe-based amorphous metallic coatings / Li Y.C., Zhang W.W., Wang Y., Zhang X.Y., Sun L.L. // Surf. Coat. Technol. 2022. V.437. Art.128377. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128377>
23. Rosalbino, F. Corrosion behavior assessment of cast and HIPed Stellite 6 alloy in a chloride-containing environment / F. Rosalbino, G. Scavino // Electrochim. Acta. 2013. V.111. P.656—662. DOI 10.1016/j.electacta.2013.08.019.
24. Горелов, В.П. Высокотемпературные фазовые переходы в ZrO₂ / В.П. Горелов // ФТТ. 2019. Т.61. №7. С.1346—1351.
25. Wang, W. The improved corrosion and wear properties of Ti-Zr based alloys with oxide coating in simulated seawater environment / Wang W., Cui W., Xiao Z., Qin G. // Surf. Coat. Technol. 2022. V.439. Art.128415.
26. Cordeiro, J.M. Characterization of chemically treated Ti-Zr system alloys for dental implant application / J.M. Cordeiro, L.P. Faverani, C.R. Grandini, E.C. Rangel, N.C. da Cruz, F.H.N. Junior, W.G. Assunção // Mater. Sci. Eng. : C. 2018. V.92. P.849—861. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.07.046>
27. Vashishtha, N. Abrasive wear maps for high velocity oxy fuel (HVOF) sprayed WC-12Co and Cr₃C₂-25NiCr coatings / N. Vashishtha, S.G. Sapate // Tribology international. 2017. V.114. P.290—305. DOI: 10.1016/j.triboint.2017.04.037.