

УДК 621.762 : 620.22-419 : 669.25

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-4-45-58

Особенности получения спеченных электродов состава Ti–Ti₃P–CaO и их применение в технологии импульсной электроискровой обработки титана

© 2015 г. П.А. Логинов, Е.А. Левашов, А.Ю. Потанин, А.Е. Кудряшов, О.С. Манакова, Н.В. Швындина, И.В. Сухорукова

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 28.08.15 г., подписана в печать 23.10.15 г.

Исследовано влияние механической обработки на структуру и фазовый состав порошковых смесей Ti–10%Ca₃(PO₄)₂. По технологии прессования и вакуумного спекания получены керамические электродные материалы Ti–Ti₃P–CaO с высокой однородностью компонентов и остаточной пористостью 5–7 %. Изучена эрозионная способность спеченного металлокерамического электрода Ti–Ti₃P–CaO при импульсной электроискровой обработке титановых подложек и проведено сравнение с электродами TiC_{0,5}–Ti₃PO_x–CaO, изготовленными методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Покрытия, полученные при использовании электродов Ti–Ti₃P–CaO и TiC_{0,5}–Ti₃PO_x–CaO, характеризовались высокой сплошностью, толщиной до 20 мкм, микротвердостью до 3,6 ГПа, шероховатостью 3,3–4,6 мкм, наличием и равномерным распределением биоактивных элементов кальция и фосфора.

Ключевые слова: импульсная электроискровая обработка, планетарная центробежная мельница, спекание, биоактивное покрытие, керамика.

Логинов П.А. – канд. техн. наук, мл. науч. сотр. Научно-учебного центра (НУЦ) СВС МИСиС–ИСМАН (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). Тел.: (499) 237-53-36. E-mail: pavel.loginov.misis@list.ru.

Левашов Е.А. – докт. техн. наук., проф., acad. РАЕН, зав. кафедрой порошковой металлургии и функциональных покрытий МИСиС, директор НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. Тел.: (495) 638-45-00. E-mail: levashov@shs.misis.ru.

Потанин А.Ю. – канд. техн. наук, мл. науч. сотр. НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. Тел.: (499) 237-53-36. E-mail: a.potantin@inbox.ru.

Кудряшов А.Е. – канд. техн. наук, вед. науч. сотр. НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. Тел./факс: (495) 955-00-26. E-mail: aekudr@rambler.ru.

Манакова О.С. – инженер НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. Тел.: (495) 638-44-42. E-mail: manakova_ol@mail.ru.

Швындина Н.В. – вед. инженер НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. Тел.: (495) 638-44-42. E-mail: natali19-03@list.ru.

Сухорукова И.В. – инженер науч.-иссл. лаборатории неорганических наноматериалов МИСиС.

Тел.: (495) 638-44-47. E-mail: irina_btann@mail.ru.

Для цитирования: Логинов П.А., Левашов Е.А., Потанин А.Ю., Кудряшов А.Е., Манакова О.С., Швындина Н.В., Сухорукова И.В. Особенности получения спеченных электродов состава Ti–Ti₃P–CaO и их применение в технологии импульсной электроискровой обработки титана // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2015. No. 4. С. 45–58. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-4-45-58.

Loginov P.A., Levashov E.A., Potanin A.Yu., Kudryashov A.E., Manakova O.S., Shvyndina N.V., Sukhorukov I.V.

Peculiarities of formation of sintered electrodes of the Ti–Ti₃P–CaO composition and their application in technology of pulsed electric-discharge machining of titanium

The influence of mechanical treatment on the structure and phase composition of Ti–10%Ca₃(PO₄)₂ powder mixtures is investigated. The Ti–Ti₃P–CaO ceramic electrode materials with a high uniformity of components and residual porosity of 5–7% are fabricated according to the pressing and vacuum sintering technology. The erosion ability of the Ti–Ti₃P–CaO metal–ceramic electrode under the pulsed electric-discharge machining of titanium substrates is investigated and compared with the TiC_{0,5}–Ti₃PO_x–CaO electrodes fabricated by self-propagating high-temperature synthesis. Coatings fabricated when using Ti–Ti₃P–CaO and TiC_{0,5}–Ti₃PO_x–CaO electrodes are characterized by high continuity, thickness up to 20 μm, microhardness up to 3,6 GPa, roughness to 3,3–4,6 μm, and the presence and uniform distribution of calcium and phosphorus bioactive elements.

Keywords: pulsed electric-discharge machining, planetary ball mill, sintering, bioactive coating, ceramics.

Loginov P.A. – Ph. D., junior research scientist of Scientific-educational centre SHS MISIS–ISMAN (119049, Russia, Moscow, Leninsky pr., 4). Tel.: (499) 237-53-36. E-mail: pavel.loginov.misis@list.ru.

Levashov E.A. – Dr. Sci. (Tech.), prof., acad. of RANS, head of Department of powder metallurgy and functional coatings MISIS, director of Scientific-educational centre SHS MISIS–ISMAN. Tel.: (495) 638-45-00. E-mail: levashov@shs.misis.ru.

Potanin A.Yu. – Ph. D., junior research scientist of Scientific-educational centre SHS MISIS–ISMAN. Tel.: (499) 237-53-36. E-mail: a.potantin@inbox.ru.

Kudryashov A.E. – Ph. D., leading research scientist of Scientific-educational centre SHS MISIS–ISMAN. Tel./fax: (495) 955-00-26. E-mail: aekudr@rambler.ru.

Manakova O.S. – engineer of Scientific-educational centre SHS MISIS–ISMAN. Tel.: (495) 638-44-42. E-mail: manakova_ol@mail.ru.

Shvyndina N.V. – leading engineer of Scientific-educational centre SHS MISIS–ISMAN. Tel.: (495) 638-44-42.
E-mail: natali19-03@list.ru.

Sukhorukova I.V. – engineer of Scientific-research laboratory of inorganic nanomaterials, MISIS. Tel.: (495) 638-44-47.
E-mail: irina_btinn@mail.ru.

Citation: Loginov P.A., Levashov E.A., Potanin A.Yu., Kudryashov A.E., Manakova O.S., Shvyndina N.V., Sukhorukov I.V. Osobennosti polucheniya spechennykh elektrodov sostava Ti–Ti₃P–CaO i ikh primeneniye v tekhnologii impul'snoi elektroiskrovoi obrabotki titana. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2015. No. 4. С. 45–58. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-4-45-58.

Введение

Биоматериалы на основе фосфата кальция Ca₃(PO₄)₂ представляют особый интерес в эндопротезирующей хирургии и находят применение в восстановлении или замене участков поврежденной костной ткани [1–3]. Ca₃(PO₄)₂ широко используется в качестве биоактивной границы раздела между поверхностью металлического имплантата и окружающей тканью благодаря близости химического состава (особенно по соотношению числа атомов Ca/P [4, 5]) с компонентами зубной и костной тканей. Ca₃(PO₄)₂ обладает высокой (даже по сравнению с другими биоматериалами — такими, как гидроксипатит (ГАП)) биорезорбируемостью и способностью к формированию прочной связи на границе раздела с костной тканью. Низкие прочность и пластичность Ca₃(PO₄)₂ не позволяют применять его в чистом виде для изготовления имплантатов, работающих под нагрузкой [6, 7]. Реализовать сочетание высоких механических и биоактивных свойств возможно при нанесении покрытий, содержащих фосфор и кальций, на прочную подложку, которая будет служить каркасом.

Наиболее известны такие методы нанесения покрытий на основе Ca₃(PO₄)₂, как импульсное лазерное осаждение, ионно-пучковое нанесение, осаждение распылением, электрохимические осаждение [8]. Однако использование данных методов зачастую не позволяет получить покрытия с высокой адгезией к подложке [9–12]. Таким образом, существует опасность попадания продуктов износа в организм человека. Данная проблема может быть успешно решена применением импульсной электроискровой обработки (ИЭО) как метода нанесения покрытий. В процессе ИЭО на поверхности подложки образуется своеобразный композиционный материал, в состав которого входят не только компоненты обоих электродов (анода и катода), но и продукты их взаимодей-

ствия друг с другом, а также с элементами межэлектродного пространства [13, 14]. Высокая адгезия обеспечивается в результате приплавания (микросварки) наносимого материала в дуге искрового разряда с материалом подложки и протекания диффузионных процессов.

Метод ИЭО долгое время был невостребованным в медицине. Его использование ограничивалось упрочнением различного медицинского инструмента [15–17]. Имеющиеся работы по ИЭО титановых сплавов демонстрируют возможность модифицирования поверхностных слоев с целью снижения в них концентрации алюминия и ванадия [18]. Известна работа, посвященная получению методом ИЭО на поверхности титанового сплава Ti–6Al–4V твердого износостойкого покрытия на основе TiC [19]. Авторами показана возможность улучшения закрепления клеток на поверхности имплантата без влияния на пролиферацию клеток.

В работе [20] описаны методика получения путем самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), структура и свойства керамических электродных материалов в системе TiC_{0,5}–Ti₃PO_x–CaO, предназначенных для нанесения биоактивных покрытий. В то же время представляет интерес создание композиционного (металлокерамического) электрода с титановой матрицей, в которую импрегнированы фазы фосфата или фосфида титана и оксида кальция, обеспечивающие биоактивность материала. Также важно сопоставить эрозионную способность керамических электродов состава TiC_{0,5}–Ti₃PO_x–CaO с металлокерамическими аналогами.

Целью данной работы являлось получение методом порошковой металлургии спеченного металлокерамического электрода состава Ti–Ti₃P–CaO, исследование влияния режимов механической обработки на эволюцию микрострук-

туры порошковой смеси, процесс прессования и кинетику спекания, а также изучение микро-структуры и эрозионной способности спеченного материала при ИЭО титановой подложки. Важное значение придавалось сравнительному анализу состава и структуры покрытий, полученных при использовании двух типов электродов — спеченного металлокерамического $Ti-Ti_3P-CaO$ и СВС керамического $TiC_{0,5}-Ti_3PO_x-CaO$.

Методика исследований

В качестве исходных материалов использованы порошки титана марки ПТС (ТУ 14-22-57-92) и фосфата кальция $\beta-Ca_3(PO_4)_2$. В первом поимено фазы $\alpha-Ti$ присутствовал гидрид титана TiH_2 . Наличие водорода обусловлено гидридно-кальциевым способом получения данного порошка и допускается по ТУ 14-22-57-92. Порошок титана просеивали с помощью просеивающего сепаратора с целью получения фракции менее 45 мкм. Фосфат кальция предварительно прокаливали в муфельной печи при температуре $t = 800\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 ч в воздушной атмосфере.

Смешивание и механическую обработку (МО) порошковых смесей осуществляли в планетарной центробежной мельнице (ПЦМ) марки «Активатор-2s» (ООО «Машиностроительный завод «Активатор», г. Новосибирск) в стальных барабанах со стальными размольными телами со скоростью 900 об/мин, центробежным фактором 120g и соотношением масс шаров к массе порошка 15 : 1. Фосфат кальция вводили в порошковые смеси в количестве 10 мас.%. Для оценки влияния предварительной МО на спекание и структуру спеченных образцов порошки также смешивались в лабораторном смесителе «Турбула С 2.0» (ООО «Вибротехник», г. Санкт-Петербург) в течение 3 ч.

Исследование прессуемости порошковых смесей проводили с помощью универсальной испытательной сервогидравлической машины марки LF-100 kN («Walter + Bai AG», Швейцария). Для этого были сняты кривые прессования в диапазоне давлений от 0,1 до 70 МПа. Погрешность значений усилия прессования для данного прибора составляла 1 % при давлениях до 12,5 МПа и 0,5 % при давлениях от 12,5 до 70 МПа. Для последующего спекания образцы брикетировали на

гидравлическом прессе в пресс-формах с прямоугольным сечением.

Спекание брикетированных образцов осуществляли в вакуумной печи с вольфрамовыми нагревателями при температурах от 900 до 1260 $^\circ\text{C}$ и изотермической выдержке 60 мин. Остаточную пористость спеченных образцов определяли методом гидростатического взвешивания с помощью аналитических весов фирмы A&D (Япония). Точность измерения массы составляла 10^{-4} г.

Для сравнения эрозионной способности по технологии СВС были изготовлены электродные материалы состава $TiC_{0,5}-Ti_3PO_x-CaO$ из реакционной смеси $(Ti + 0,5C) + 10\% Ca_3(PO_4)_2$ по аналогии с [20]. Синтез спрессованного до относительной плотности 55–60 % шихтового брикета диаметром 48 мм проводили в песчаной реакционной пресс-форме на гидравлическом прессе ДА-1532Б. После завершения процесса горячие продукты синтеза прессовали при давлении 7 МПа. По окончании процесса силового СВС-компактирования пресс-форма разгрузалась, а горячие продукты синтеза подвергались термической обработке в муфельной печи в воздушной атмосфере при температуре 1100 $^\circ\text{C}$ в течение 30 мин. Затем полученные материалы охлаждались вместе с печью до комнатной температуры.

Рентгеноструктурный фазовый анализ (РФА) проводили на автоматизированном рентгеновском дифрактометре ДРОН 4-07 с использованием монохроматизированного CoK_α -излучения в геометрии Брегга-Брентано. Для монохроматизации излучения применяли графитовый монохроматор. Периоды решетки измеряли с относительной ошибкой $\Delta\alpha/\alpha = 10^{-4}$.

Структуру и химический состав частиц порошковых смесей после МО, а также шлифованных поверхностей спеченных образцов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа S-3400N («Hitachi», Япония), оснащенного рентгеновским энергодисперсионным спектрометром «NORAN» («Thermoscientific», США).

Исследования методом инфракрасной спектроскопии (ИК) осуществляли с использованием вакуумного спектрометра «Vertex 70v» («Bruker», США) по методу неполного внутреннего отражения (НПВО) в диапазоне частот 500–4000 cm^{-1} с

разрешением 4 см^{-1} . Все спектры обрабатывались после коррекции базовой линии.

Теплоемкость спеченных и СВС-электродов измеряли посредством дифференциального сканирующего калориметра «Netzsch DSC 204 F1» («Netzsch», Германия). Для этого по 3 раза проводили нагрев пустого тигля, тигля с сапфировым эталоном и тиглей с исследуемыми образцами до $300 \text{ }^\circ\text{C}$ со скоростями нагрева и охлаждения $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$. Обработку полученных данных и определение значений теплоемкости выполняли с помощью программы «Proteus Analysis 6». Температуропроводность определяли на приборе LFA447 («Netzsch», Германия) при $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ в соответствии с ГОСТ 8.140-82 и 8.141-75. На основе полученных данных была рассчитана теплопроводность по формуле

$$\lambda = \alpha C_p \rho, \quad (1)$$

где λ — теплопроводность, $\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$; α — температуропроводность, $\text{м}^2/\text{с}$, C_p — удельная теплоемкость, $\text{Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$; ρ — плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Эрозионную способность электродных материалов исследовали на электроискровой установке марки «Alier-Metal 303» (НИТУ «МИСиС»—SCINTI SRL, Россия—Молдова) в следующем режиме: сила тока 120 А , длительность 20 мкс , частота импульсов 3200 Гц . Осаждение покрытий проводили в среде аргона поочередным локальным воздействием импульсного разряда на все участки обрабатываемой поверхности путем многократного прохождения анода над одним и тем же участком катода. В качестве материала катода (подложки) для исследований был выбран титан марки ВТ1-0 (ГОСТ 19807-91), широко применяющийся для изготовления медицинских имплантатов. Образцы катодов имели размеры $10 \times 10 \times 3 \text{ мм}$.

Кинетику массопереноса (удельную эрозию анода ΔA и удельный привес катода ΔK) снимали гравиметрическим методом на аналитических весах марки KERN 770 с точностью 10^{-5} г через каждую минуту легирования.

Суммарный привес катода [21, 22], определяли по формуле

$$\Sigma \Delta K = (\Delta K_1 + \Delta K_2 + \dots + \Delta K_5) / \rho, \quad (2)$$

где ΔK_i — привес катода за i -ю минуту легирова-

ния, $г$; $i = 1, 2, \dots, 5$; ρ — плотность электродного материала, $г/\text{см}^3$.

Аналогично рассчитывали суммарную эрозию анода $\Sigma \Delta A$.

Микротвердость образцов с ИЭО-покрытиями измеряли на приборе ПМТ-3М (ОАО «ЛОМО», г. Санкт-Петербург) при нагрузке 5 г и времени выдержки под нагрузкой 10 с .

Результаты и их обсуждение

Исследование влияния режима МО на структуру и фазовый состав порошка

Интенсивная МО смесей порошков Ti и $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ привела к изменению структуры и взаимодействию исходных компонентов. Анализ рентгенограмм исходной порошковой смеси (рис. 1, а, табл. 1) показал наличие фаз $\alpha\text{-Ti}$, TiH_2 и $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Интенсивность и ширина дифракционных пиков $\alpha\text{-Ti}$, TiH_2 на рентгенограмме порошковой смеси, полученной после 3-минутной МО, практически не изменились, следовательно, порошок титана не претерпел структурных превращений (рис. 1, б). Исчезновение пиков $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ может указывать на аморфизацию и сильное измельчение его частиц [23].

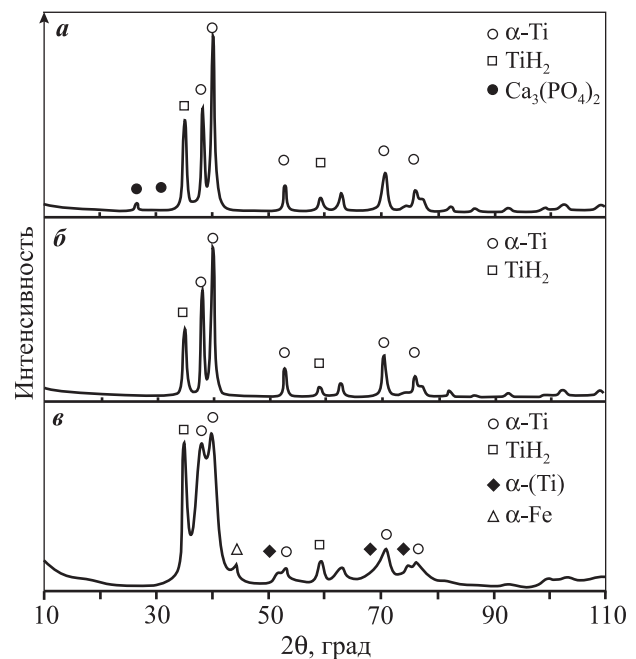


Рис. 1. Рентгенограммы порошковой смеси $\text{Ti} + 10\% \text{ Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ — исходной (а) и после ее обработки в ПЦМ в течение 3 (б) и 10 (в) мин

Таблица 1. Фазовый состав порошков Ti + Ca₃(PO₄)₂ после обработки в ПЦМ

Устройство	τ, мин	Фаза (символ Пирсона)											
		α-Ti (hP2/1)		TiH ₂ (cF12/1)		α-(Ti) (hP4/16)		α-Fe (cI2/1)		Ca ₃ (PO ₄) ₂ (hR92/2)			
		Доля, мас.%	Период решетки, Å		Доля, мас.%	Период решетки a, Å	Доля, мас.%	Период решетки, Å		Доля, мас.%	Период решетки a, Å	Доля, мас.%	Период решетки, Å
a	c		a	c									
Лабораторный смеситель «Turbula»	180	80	2,949	4,680	15	4,399	—	—	—	—	—	5	—
ПЦМ	3	83	2,949	4,680	17	4,399	—	—	—	—	—	—	—
ПЦМ	5	77	2,950	4,681	22	4,399	—	—	—	1	2,899	—	—
ПЦМ	7	60	2,950	4,684	18	4,398	20	2,975	4,821	2	2,900	—	—
ПЦМ	10	36	2,947	4,692	25	4,396	35	2,978	4,825	4	2,900	—	—

После 10-минутной МО порошковой смеси в ПЦМ существенно меняются ее структура и фазовый состав (рис. 1, в). Это видно по уширению дифракционных пиков всех фаз (что является следствием формирования более тонкой структуры), раздвоению пиков α-Ti. Последнее свидетельствует о частичном превращении α-Ti в твердый раствор на его основе α-(Ti). Пики фазы α-(Ti) сдвинуты в сторону меньших значений углов 2θ. Таким образом, данная фаза имеет большие значения параметров решетки (a = 2,978 Å и c = 4,825 Å) по сравнению с чистым α-Ti (a = 2,944 Å, c = 4,678 Å, ICDD card № 89-5009).

Анализ порошковых смесей методом ИК-спектроскопии выявил наличие связей Ti—O—Ti в порошке после МО (рис. 2). Этой функциональной группе соответствуют пики при ν = 400, 658 и 862 см⁻¹ [24, 25]. Наличие данных пиков в ИК-спектрах МО-смесей указывает на растворение кислорода в решетке титана (максимальная растворимость кислорода в титане — 32 ат.% [26]). Максимальная относительная интенсивность этих пиков отмечена на ИК-спектре образца, полученного после МО в течение 10 мин, что свидетельствует о более полном взаимодействии титана с кислородом.

Для сравнения с МО-порошками был снят ИК-спектр порошка, приготовленного в смесителе «Turbula». Пики, характерные для связи Ti—O—Ti, отсутствовали. Во всех порошковых смесях фосфор находился в составе функциональ-

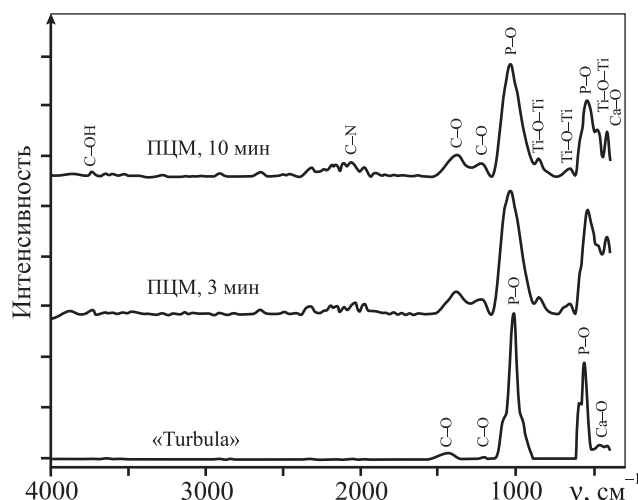


Рис. 2. ИК-спектры порошковых смесей Ti + Ca₃(PO₄)₂ после лабораторного смесителя «Turbula» и ПЦМ

ной группы PO₄³⁻ (пары пиков при ν = 570÷603 и 1048÷1092 см⁻¹ [27, 28]).

На рис. 3 представлены микроструктуры шлифованных поверхностей частиц порошковых смесей Ti + Ca₃(PO₄)₂ после МО в ПЦМ, демонстрирующие изменение их морфологии. Наблюдаемые при механическом легировании процессы структурообразования являются характерными для системы материалов «пластичный—хрупкий» [29]. Как видно на рис. 3, а, после 3-минутной МО в результате соударений с размольными телами происходят сплющивание частиц титана и измельчение Ca₃(PO₄)₂. Мелкие (около 1 мкм) частицы Ca₃(PO₄)₂ покрывают значительную часть поверхности деформированных частиц ти-

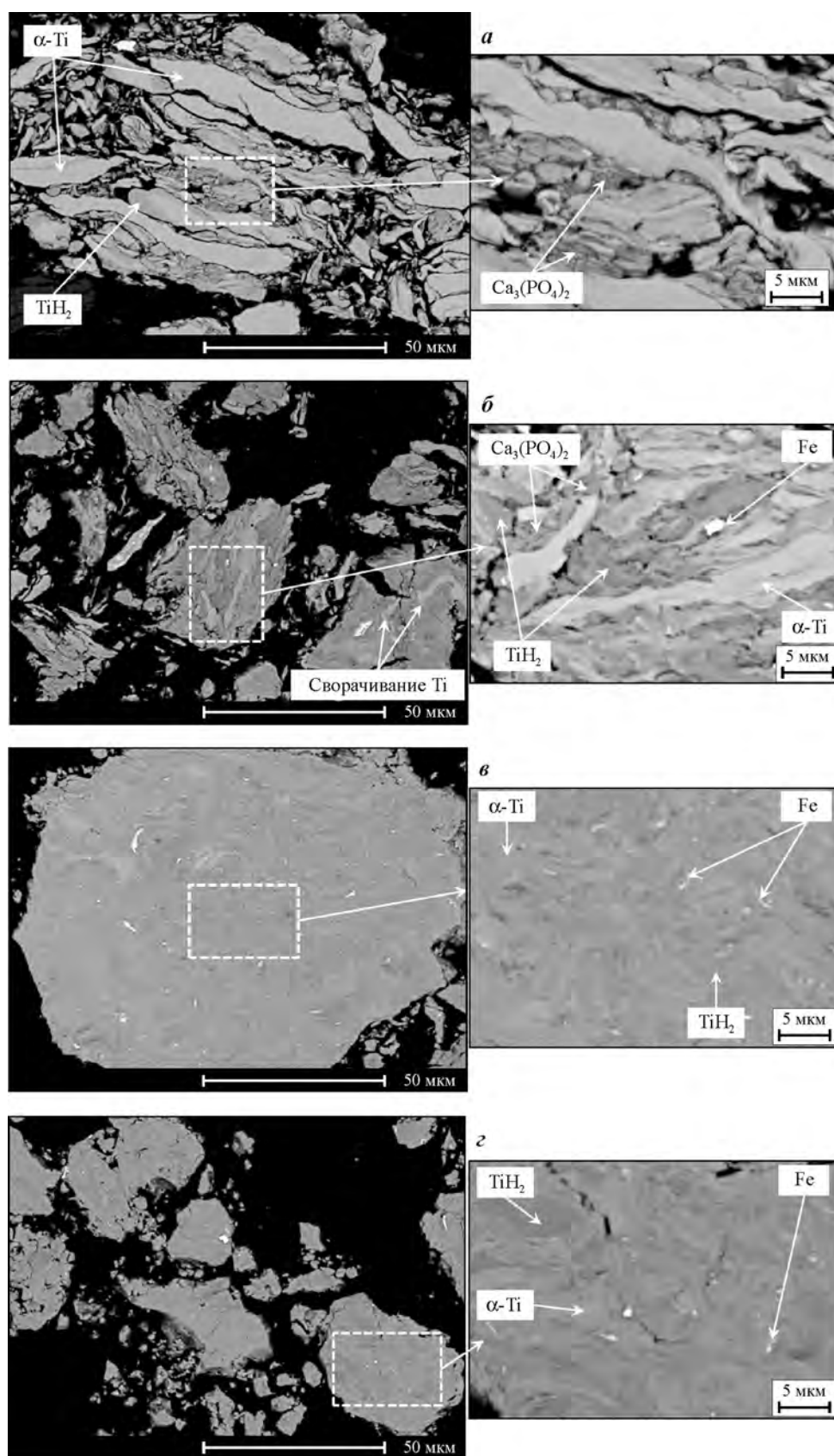


Рис. 3. Микроструктура порошков $Ti + Ca_3(PO_4)_2$ после механической обработки в ПЦМ в течение 3 (а), 5 (б), 7 (в) и 10 (г) мин

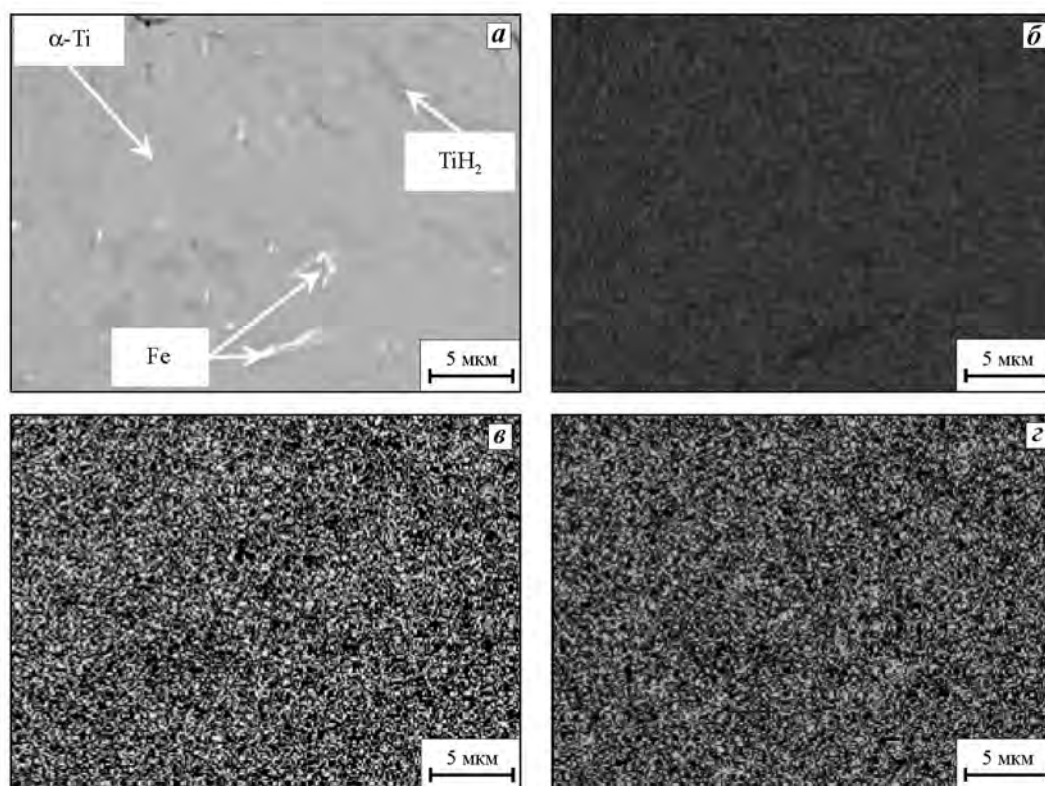


Рис. 4. Микроструктура частиц $Ti + Ca_3(PO_4)_2$ после 10 мин механической обработки в ПЦМ (а) и распределение титана (б), кальция (в) и фосфора (г)

тана. Таким образом, увеличиваются удельная поверхность частиц и их контактная поверхность. С ростом продолжительности МО отмечаются уменьшение межламельного пространства (расстояния между слоями) и формирование прочных композиционных гранул (рис. 3, б) в результате протекания процессов холодной сварки [30]. Слои титана в них имеют меньшую толщину (до 5–7 мкм) и, подвергаясь сдвиговой деформации, начинают «сворачиваться». Частицы $Ca_3(PO_4)_2$ равномерно распределяются в объеме порошковой смеси. Дальнейшая МО приводит сначала к агломерации композиционных частиц (рис. 3, в), а затем к их измельчению (рис. 3, г), так как из-за высокой концентрации твердого раствора α -(Ti) (см. табл. 1) порошок становится более хрупким. После 10-минутной обработки структура порошковых гранул становится однородной. Исследование шлифов частиц методом ЭДС показало равномерное распределение всех компонентов (рис. 4). Также в структуре были обнаружены частицы железа (тонкие светлые области) размером до 5 мкм, натершиеся с размольных тел и стенок барабанов.

Исследование влияния режима МО на процессы прессования, спекания и структуру спеченных электродов

Предварительная МО порошка в ПЦМ оказывает влияние на его уплотняемость как при прессовании, так и при спекании. Процессы, протекающие при холодном прессовании, во многом зависят от формы и размеров частиц. При спекании важную роль играют накопленные при МО дефекты кристаллической решетки и увеличенная поверхность контакта между компонентами.

На рис. 5 представлены кривые прессования порошковых смесей $Ti-Ca_3(PO_4)_2$. Видно, что их характер схож. Можно выделить два участка, в которых ход кривой зависимости относительной плотности от давления различается. Часть кривых, соответствующая давлениям до 5 МПа, описывает уплотнение порошка на стадии структурной деформации, т.е. путем перегруппировки частиц под давлением. На этой стадии прессования относительная плотность (Θ) порошковых заготовок быстро повышается с ростом приложенного давления, причем лучше уплотняются

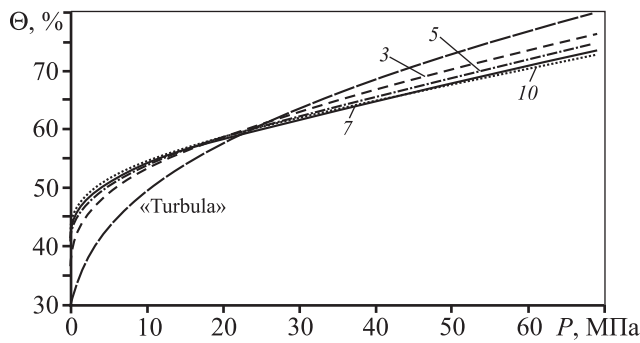


Рис. 5. Кривые прессования порошковых смесей Ti + Ca₃(PO₄)₂ Оцифровка кривых соответствует времени обработки в ПЦМ

порошковые смеси после обработки в ПЦМ в течение 10 мин. Форма частиц в этих смесях ближе к сферической (см. рис. 3, з), поэтому они легче перемещаются друг относительно друга. При высоких давлениях прессования большую уплотняемость имеют порошковые смеси, приготовленные в лабораторном смесителе «Turbula», поскольку такой порошок не нагартован и легче подвергается пластической деформации.

Для изучения кинетики спекания порошковые смеси Ti + Ca₃(PO₄)₂ были предварительно спрессованы под давлением 30 МПа. Как показали исследования их поведения при прессовании, такое давление обеспечивает минимальный разброс относительной плотности (62–63 %). При этом прессовки обладают достаточно высокой прочностью.

Перед основным спеканием проводили предварительную 2-часовую изотермическую выдержку при $t = 500\text{ }^\circ\text{C}$, в течение которой происходило разложение гидрида титана TiH₂ с образованием чистого α-Ti. При температуре спекания в результате взаимодействия исходных ком-

понентов формировались фазы α-(Ti), Ti₃P и CaO (табл. 2). Недостаточная равномерность распределения компонентов при использовании смесителя «Turbula» привела к тому, что значительная часть фазы α-Ti не взаимодействовала с Ca₃(PO₄)₂.

Худшей уплотняемостью при спекании (пористость 30 % при температуре спекания 1260 °C) обладали образцы из порошка, приготовленного в смесителе «Turbula» (рис. 6). Причиной этого является неравномерность распределения исходных компонентов в порошковой смеси. Частицы титана и Ca₃(PO₄)₂ сохраняют свои размеры (до 45 мкм), вследствие чего контактная поверхность компонентов меньше, чем при обработке в ПЦМ. Микроструктура спеченных образцов характеризуется высокой пористостью и слабо развитыми межчастичными контактами (рис. 7, а).

Зависимость относительной плотности от температуры спекания образцов Ti + 10 % Ca₃(PO₄)₂ после обработки в ПЦМ в течение 3 мин имеет монотонно возрастающий характер с выходом на горизонтальный участок ($\Theta = 93\pm 95\%$) при

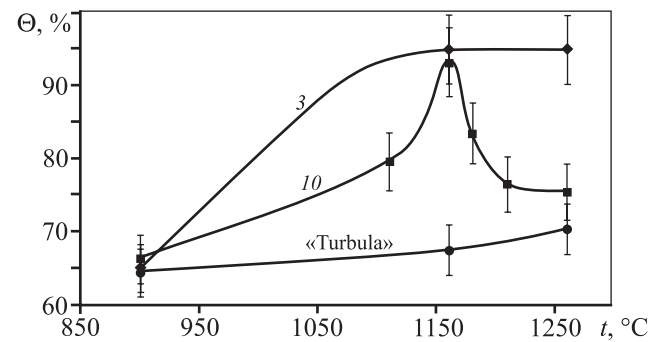


Рис. 6. Кривые уплотнения при реакционном спекании смеси Ti + 10 % Ca₃(PO₄)₂, приготовленной в лабораторном смесителе «Turbula», а также в ПЦМ в течение 3 и 10 мин (цифры у кривых)

Таблица 2. Фазовый состав спеченных образцов Ti–Ti₃P–CaO

$t_{\text{спек}},\text{ }^\circ\text{C}$	$\tau_{\text{МО}},\text{ мин}$	Фаза (символ Пирсона)									
		α-Ti (hP2/1)		α-(Ti) (hP4/16)		Ti ₃ P (tP32/9)		CaO (cF8/2)		α-Fe (cI2/1)	
		Доля, мас. %	Период решетки, Å	Доля, мас. %	Период решетки, Å	Доля, мас. %	Период решетки, Å	Доля, мас. %	Период решетки a, Å	Доля, мас. %	Период решетки a, Å
1260	0	40	2,949 4,683	50	2,949 4,680	7	4,399 –	3	–	–	–
1260	3	–	–	75	2,949 4,680	20	4,399 –	5	–	–	–
1160	10	–	–	78	2,963 4,760	13	9,982 4,982	5	4,811	4	2,900

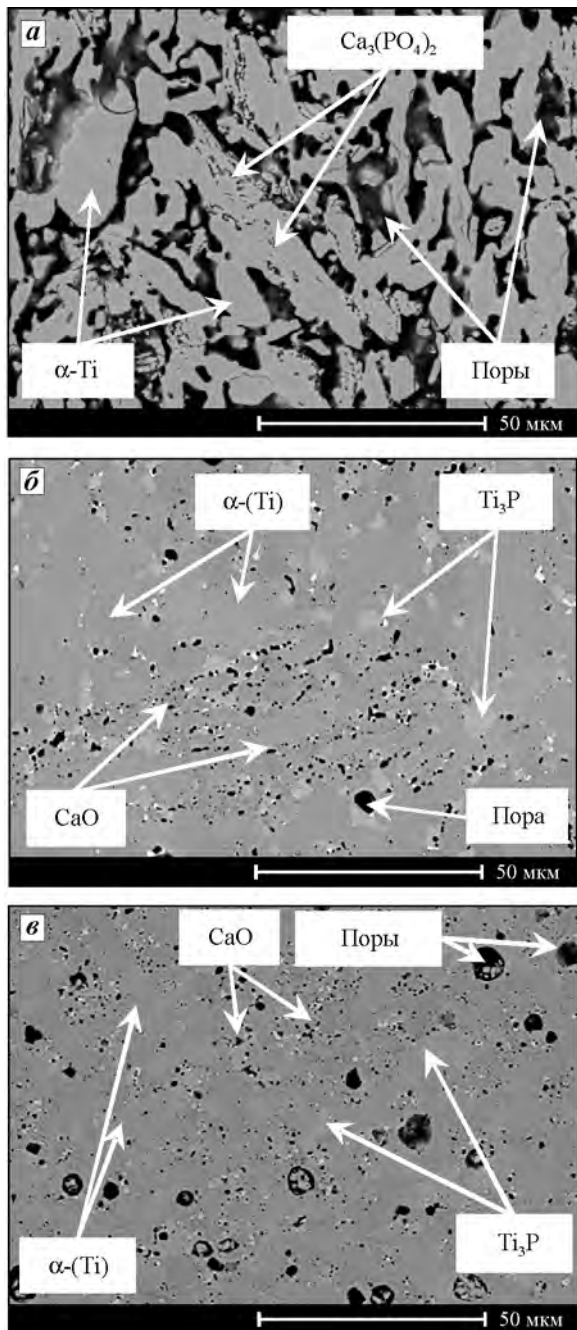


Рис. 7. Микроструктура спеченных при $t_{\text{спек}} = 1160\text{ }^{\circ}\text{C}$ электродов состава $\text{Ti-Ti}_3\text{P-CaO}$, полученных из порошков после их смешивания в лабораторном смесителе «Turbula» (а) или механической обработки в ПЦМ 3 (б) и 10 (в) мин

$t_{\text{спек}} = 1160\div 1260\text{ }^{\circ}\text{C}$ (см. рис. 6). Согласно данным РФА, при температуре $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ протекает химическое взаимодействие исходных компонентов с образованием фаз Ti_3P и CaO . Также при спекании происходит растворение кислорода в $\alpha\text{-Ti}$. С увеличением температуры спекания до $1260\text{ }^{\circ}\text{C}$

других превращений в образцах не наблюдалось. Самой низкой пористостью (около 5 %) обладают образцы, спеченные при $1260\text{ }^{\circ}\text{C}$. В структуре данных образцов выделяются зерна CaO (участки черного цвета на рис. 7, б), Ti_3P (области светло-серого цвета) и матрица $\alpha\text{-Ti}$. Следует отметить, что в спеченных материалах наследуется слоистая структура (аналогичная структуре исходных композиционных частиц), что видно по расположению зерен CaO . Фаза Ti_3P со средним размером зерен 5 мкм равномерно распределена по объему материала и находится, как правило, на границах раздела с фазой CaO .

Кривая относительной плотности для образцов, полученных из порошка, прошедшего 10-минутную МО, имеет экстремальный характер с максимумом при $t_{\text{спек}} = 1160\text{ }^{\circ}\text{C}$ (см. рис. 6). По результатам исследований фазового состава спеченных образцов установлено, что при температурах выше $1180\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходит взаимодействие фазы $\alpha\text{-Ti}$ с примесным железом с образованием фазы $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}$ (рис. 8). С ростом температуры спекания от 1180 до $1260\text{ }^{\circ}\text{C}$ ее содержание увеличивается с 3 до 12 мас.%. Одной из причин возникновения пористости (снижения относительной плотности) может быть то, что данная тугоплавкая фаза ($t_{\text{пл}} > 2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ [31]) появляется на начальной стадии спекания в указанном диапазоне температур и блокирует часть поверхности частиц, препятствуя протеканию диффузионных процессов при изотермической выдержке. Другой возможной причиной роста пористости может являться то, что фаза $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}$ имеет больший удельный объем по сравнению с железом (плотность $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}$ — $5,84\text{ г/см}^3$, железа — $8,9\text{ г/см}^3$). Следовательно, формирование данной фазы приводит к созданию

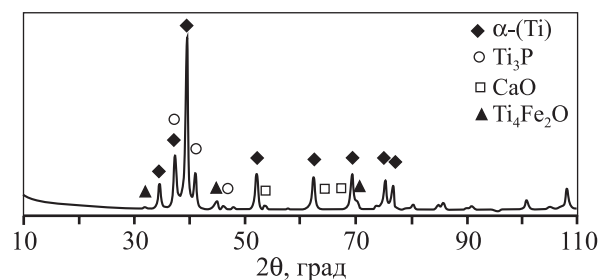


Рис. 8. Рентгенограмма образца $\text{Ti-Ti}_3\text{P-CaO}$, спеченного при $1260\text{ }^{\circ}\text{C}$ из порошковой смеси после механической обработки в ПЦМ в течение 10 мин

Таблица 3. Свойства электродных материалов

Материал	λ , Вт/(м·К)	C_p , Дж/(кг·К)	$T_{пл}$, К	ρ , кг/м ³	Пористость, %
Катод-подложка					
Сплав ВТ1-0	21,6*	528*	1944*	4540*	—
Анод-электрод					
Ti-Ti ₃ P-CaO	5,7	565	2306 (Ti ₃ P)	4105	6
TiC _{0,5} -Ti ₃ PO _x -CaO	9,3	595	2306 (Ti ₃ PO _x)	4380	4

*По данным [32].

растягивающих напряжений, деформированию образцов и возникновению пористости.

После спекания при температуре 1160 °С прес-совок из порошков Ti + 10 % Ca₃(PO₄)₂, обработанных в ПЦМ в течение 3 и 10 мин, были получены близкие по структуре образцы (см. рис. 7, б и в). Однако при одинаковом среднем размере зерен биоактивных компонентов и их равномерном распределении спеки из смеси после 10 мин обработки в ПЦМ имеют большую пористость и больше примесного железа. Поэтому для дальнейших исследований эрозионной способности были выбраны спеченные электроды, изготовленные из порошков после 3-минутной МО.

Исследование эрозионной способности электродных материалов и микроструктуры покрытий, полученных методом ИЭО

Теоретически оценить характер взаимодействия между электродом и подложкой, предсказать состав покрытия можно, рассчитав критерий Палатника (τ_a/τ_k) [32]. Соотношение, использующее только физические константы материалов электродов (теплоемкость C , теплопроводность λ , плотность ρ), описывает процессы переноса (или определяет преобладающее направление процесса массопереноса) и имеет следующий вид:

$$\frac{\tau_a}{\tau_k} \cong \frac{C_a \rho_a \lambda_a (T_a - T_0)^2}{C_k \rho_k \lambda_k (T_k - T_0)^2}, \quad (3)$$

где τ_a и τ_k — характерные времена эрозии (образования очагов плавления в зоне разряда) анода и катода соответственно; $C_{a,k}$ — теплоемкость, Дж/(кг·К); $\rho_{a,k}$ — плотность, кг/м³; $\lambda_{a,k}$ — теплопроводность, Вт/(м·К); $T_{a,k}$ — температура плавления, К; T_0 — температура окружающей среды, К.

По величине критерия Палатника различа-

Таблица 4. Значения критерия Палатника

Материал анода	τ_a/τ_k
Ti-Ti ₃ P-CaO	0,284
TiC _{0,5} -Ti ₃ PO _x -CaO	0,523

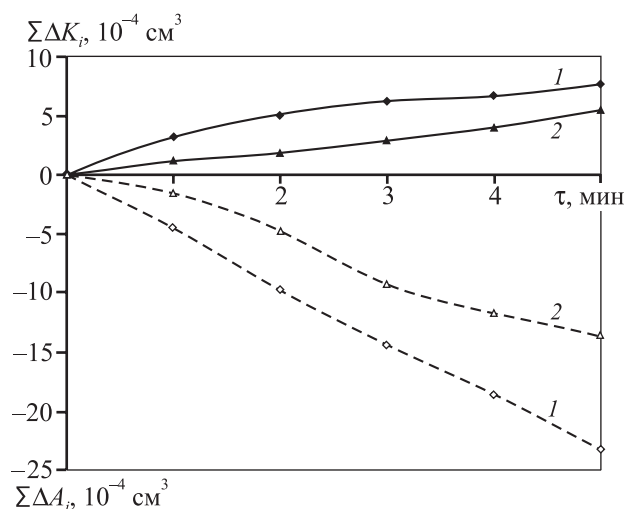


Рис. 9. Зависимость суммарной эрозии анода $\Sigma\Delta A_i$ (штриховые линии) и суммарного привеса катода $\Sigma\Delta K_i$ (сплошные) от времени ИЭО в аргоне
1 — Ti-Ti₃P-CaO; 2 — TiC_{0,5}-Ti₃PO_x-CaO

ются 3 вида взаимодействия катода и анода при электрической эрозии:

- а) $\tau_a/\tau_k \ll 1$ — образуется покрытие на твердой поверхности катода;
- б) $\tau_a/\tau_k \sim 1$ — возможно формирование покрытия в виде сплава анода и катода;
- в) $\tau_a/\tau_k \gg 1$ — происходит эрозия подложки, и образование покрытий маловероятно.

Для расчета критерия Палатника было проведено измерение плотности, теплоемкости и теплопроводности материалов анодов. Полученные значения, а также данные справочников [33] для материалов катодов, необходимые для указан-

ного расчета, представлены в табл. 3. Результаты расчета критерия Палатника (τ_a/τ_k) приведены в табл. 4.

Исходя из полученных значений критерия Палатника (см. табл. 4), можно сделать вывод о том, что в случае электродов составов $Ti-Ti_3P-CaO$ и $TiC_{0,5}-Ti_3PO_x-CaO$ возможно получение качественных покрытий на подложке из титанового сплава ВТ1-0 ($\tau_a/\tau_k \sim 1$).

Для изучения эрозионной способности электродов была исследована кинетика массопереноса при ИЭО. Зависимости суммарной эрозии анода $\Sigma\Delta A_i$ и суммарного привеса катода $\Sigma\Delta K_i$ от времени ИЭО при использовании электродных материалов $Ti-Ti_3P-CaO$ и $TiC_{0,5}-Ti_3PO_x-CaO$ приведены на рис. 9. Видно, что керамический СВС-электрод на основе карбида титана $TiC_{0,5}$ имеет меньшую эрозионную способность по срав-

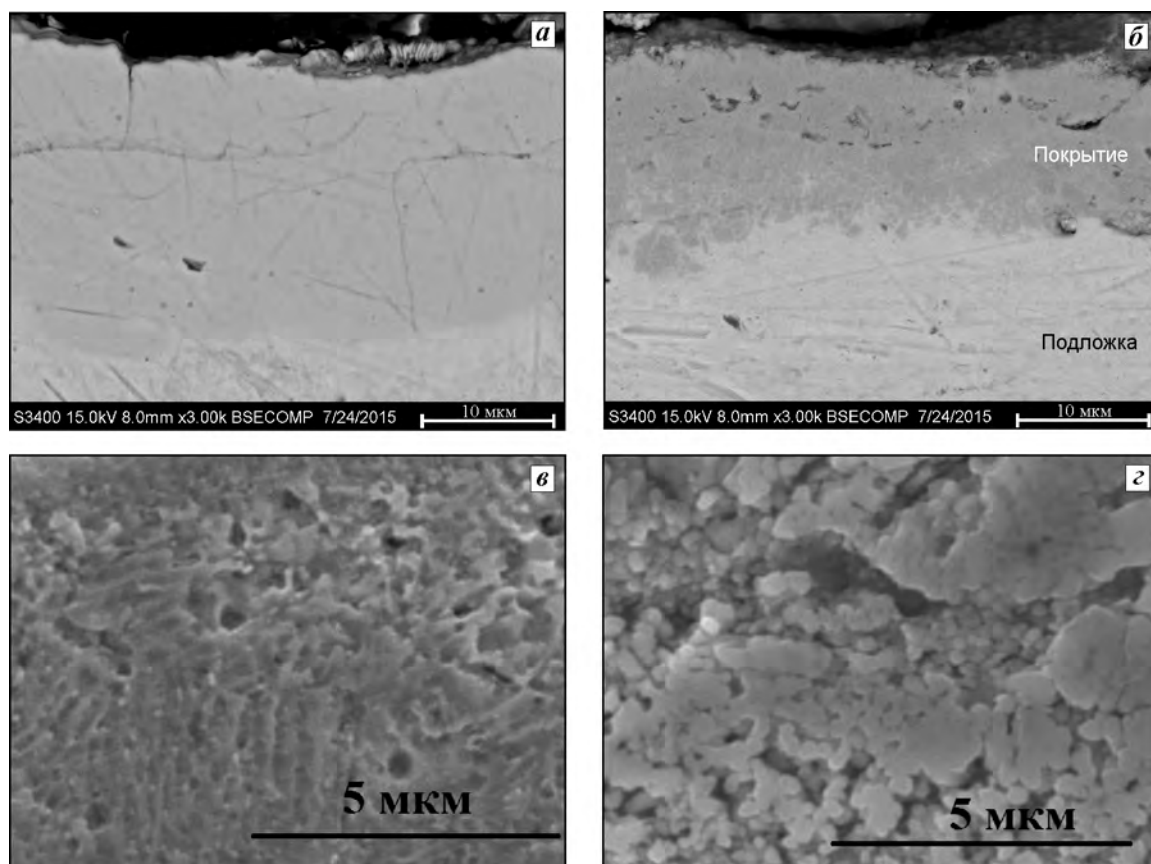


Рис. 10. Микроструктура ИЭО-покрытий на подложке из сплава ВТ1-0 при использовании электродов $Ti-Ti_3P-CaO$ (а, в) и $TiC_{0,5}-Ti_3PO_x-CaO$ (б, д)

Таблица 5. Параметры процесса ИЭО

Электродный материал	$\Sigma\Delta K_i, 10^{-4} \text{ см}^3$	$\Sigma\Delta A_i, 10^{-4} \text{ см}^3$	Коэффициент переноса, %
$Ti-Ti_3P-CaO$	5,5	13,5	41
$TiC_{0,5}-Ti_3PO_x-CaO$	7,6	23,2	33

Таблица 6. Свойства ИЭО-покрытий

Электродный материал	Сплошность, %	Толщина, мкм	Микротвердость*, ГПа	Шероховатость R_a , мкм
$Ti-Ti_3P-CaO$	до 100	15	2,2	3,3
$TiC_{0,5}-Ti_3PO_x-CaO$	до 100	20	3,6	4,6

*Микротвердость титанового сплава ВТ1 составляет 0,25–0,3 ГПа [34, 35].

Таблица 7. Состав областей МРСА (см. рис. 11)

Электродный материал	Область	C	Al	P	Ca	Ti
Ti–Ti ₃ P–CaO	1 (покрытие)	–	0,4	0,6	0,2	98,8
	2 (подложка)	–	0,4	–	–	99,6
TiC _{0,5} –Ti ₃ PO _x –CaO	3 (покрытие)	12,4	1,0	1,0	0,9	84,7
	4 (подложка)	–	0,4	–	–	99,6
	5 (карбидное зерно)	17,0	–	–	–	83,0

нению со спеченным электродом по причине более высокой эрозионной стойкости тугоплавких соединений [22], что находится в согласии с проведенной выше оценкой критерия Палатника.

Установлено, что процесс ИЭО на выбранном режиме характеризуется стабильным и устойчивым массопереносом продуктов эрозии на титановую подложку. Параметры процесса ИЭО представлены в табл. 5. Более высокий коэффициент переноса (41 %) отмечен у спеченного электрода.

В результате ИЭО на поверхности титанового сплава ВТ1-0 получены покрытия толщиной до 20 мкм, сплошностью до 100 % (рис. 10) и шероховатостью от 3,3 до 4,6 мкм (табл. 6). Трещин на границе «подложка–покрытие» не обнаружено.

На травленном шлифе при более высоком увеличении видно, что покрытие из спеченного электрода напоминает дендритную структуру (рис. 10, а), а структура покрытия из СВС-электрода представляет собой субмикрометровые карбидные зерна размером около 500 нм с тонкой прослойкой связки (см. рис. 10, з).

Свойства покрытий приведены в табл. 6. Из ее данных следует, что при ИЭО электродами Ti–Ti₃P–CaO и TiC_{0,5}–Ti₃PO_x–CaO твердость поверхностного слоя, по сравнению с подложкой, увеличивается в 6–10 раз.

Микрорентгеноспектральный анализ (МРСА) покрытий из электрода Ti–Ti₃P–CaO показал наличие в их составе кальция (0,2 %) и фосфора (0,6 %) (рис. 11, а, табл. 7). Покрытия из СВС-электрода TiC_{0,5}–Ti₃PO_x–CaO состоят из частиц твердого раствора титана с содержанием кальция 0,9 % и фосфора 1,0 %, а также зерен TiC_{0,5} (рис. 11, б, табл. 7). При более высоком увеличении (рис. 11, в) видно, что зерна карбида имеют размеры 0,2–1,5 мкм.

Таким образом, при ИЭО титанового сплава электродом Ti–Ti₃P–CaO установлен более



Рис. 11. Области ИЭО-покрытия, исследованные методом МРСА
 а – электрод Ti–Ti₃P–CaO; б, в – электрод TiC_{0,5}–Ti₃PO_x–CaO

высокий коэффициент переноса. В то же время покрытия из электродного материала $TiC_{0,5}-Ti_3PO_x-CaO$ характеризуются большими значениями толщины и микротвердости. Полученные покрытия имеют высокую сплошность, химическую и структурную однородность, содержат биоактивные элементы кальция и фосфор, что может обеспечить биоактивные свойства поверхности и повышенную остеоинтеграцию имплантатов к живым тканям. Результаты медико-биологических исследований *in vitro*, *in vivo* будут представлены в дальнейшем.

Выводы

1. Исследовано влияние режимов механической обработки смесей $Ti-Ca_3(PO_4)_2$ на эволюцию микроструктуры порошковых гранул, процессы прессования и кинетику спекания, а также фазовый состав и структуру спеченного материала $Ti-Ti_3P-CaO$.

2. Определены оптимальные режимы механического легирования в ПЦМ и режимы спекания, обеспечивающие получение качественных электродов с остаточной пористостью 5–7 % и высокой структурной однородностью.

3. Изучена эрозионная способность спеченного металлокерамического электрода $Ti-Ti_3P-CaO$ в сравнении с керамическим СВС-электродом $TiC_{0,5}-Ti_3PO_x-CaO$. СВС-электрод имеет меньшую эрозионную способность, что согласуется с проведенными расчетами по критерию Палатника.

4. В результате ИЭО титана ВТ1-0 получены покрытия толщиной до 20 мкм с высокой сплошностью, микротвердостью до 3,6 ГПа, контролируемой шероховатостью, наличием биоактивных элементов кальция и фосфора, что позволяет рекомендовать электроды $Ti-Ti_3P-CaO$, $TiC_{0,5}-Ti_3PO_x-CaO$ и технологию импульсной электроискровой обработки для использования в функционализации поверхности титана медицинского назначения.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки России по программе повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» среди ведущих мировых научно-образовательных центров на 2013–2020 гг. (№ К2-2014-012) в части исследования влияния механической активации на структуру порошковых гранул, прессование и спекание, а также в рамках

ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы» (соглашение № 14.578.21.0086, проект RFMEFI57814X0086) в части изучения эрозионной способности электродов, кинетики и механизма формирования электроискровых покрытий на титане.

Литература/References

1. Arahira T., Maruta M., Matsuya S., Todo M. Development and characterization of a novel porous β -TCP scaffold with a three-dimensional PLLA network structure for use in bone tissue engineering. *Mater. Lett.* 2015. Vol. 152. P. 148–150.
2. Shavandi A., Bekhit A.E.A., Sun Z., Ali A., Gould M. A novel squid pen chitosan/hydroxyapatite/ β -tricalcium phosphate composite for bone tissue engineering. *Mater. Sci. Eng. C.* 2015. Vol. 55. P. 373–383.
3. Puvaneswary S., Talebian S., Raghavendran H.B., Murali M.R., Mehrali M., Afifi A.M., Kasim N.H.B.A., Kamarul T. Fabrication and *in vitro* biological activity of β TCP-Chitosan-Fucoidan composite for bone tissue engineering. *Carbohydr. Polym.* 2015. Vol. 134. P. 799–807.
4. Meyers M.A., Chen P.-Y., Lin A.Y.-M., Seki Y. Biological materials: Structure and mechanical properties. *Prog. Mater. Sci.* 2008. Vol. 53. Iss. 1. P. 1–206.
5. Kannan S., Rocha J.H.G., Ventura J.M.G., Lemos A.F., Ferreira J.M.F. Effect of Ca/P ratio of precursors on the formation of different calcium apatitic ceramics — An X-ray diffraction study. *Scr. Mater.* 2005. Vol. 53. Iss. 11. P. 1259–1262.
6. Legeros R.Z., Lin S., Rohanizadeh R., Mijares D., Legeros J.P. Biphasic calcium phosphate bioceramics: Preparation, properties and applications. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* 2003. Vol. 14. Iss. 3. P. 201–209.
7. Bouslama N., Ben Ayed F., Bouaziz J. Effect of fluorapatite additive on densification and mechanical properties of tricalcium phosphate. *J. Mechan. Behav. Biomed. Mater.* 2010. Vol. 3. Iss. 1. P. 2–13.
8. Leon B., Jansen J.A. Thin calcium phosphate coatings for medical implants. N.Y.: Springer, 2009.
9. Zheng X., Huang M., Ding C. Bond strength of plasma-sprayed hydroxyapatite/Ti composite coatings. *Biomaterials.* 2000. Vol. 21. P. 841–849.
10. Chu P.K., Chen J.Y., Wang L.P., Huang N. Plasma-surface modification of biomaterials. *Mater. Sci. Eng. R.* 2002. Vol. 36. P. 143–206.
11. Probst J., Gbureck U., Thull R. Binary nitride and oxynitride PVD coatings on titanium for biomedical applications. *Surf. Coat. Technol.* 2001. Vol. 148. P. 226–233.

12. Liu C., Bi Q., Matthews A. Tribological and electrochemical performance of PVD TiN coatings on the femoral head of Ti—6Al—4V artificial hip joints. *Surf. Coat. Technol.* 2003. Vol. 163—164. P. 597—604.
13. Podchernyaeva I.A., Panasyuk A.D., Yurechko D.V., Talash V.N. Spark-deposited coatings on magnesium alloys. *Powder Metall. and Metal Ceram.* 2010. Vol. 49. Iss. 1—2. P. 55—60.
14. Panteleenko F.I., Sarantsev V.V., Stolin A.M., Bazhin P.M., Azarenko E.L. Formation of composite coatings based on titanium carbide via electrospark alloying. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2011. Vol. 47. Iss. 4. P. 328—337.
15. Mukha I.M., Verkhoturov A.D., Shcherbakova L.I. Effect of electrode (tool) material density on the electric-spark alloying process. *Soviet Powder Metall. and Metal Ceram.* 1981. Vol. 20 (7). P. 486—488.
16. Verkhoturov A.D., Koval'chenko M.S., Podchernyaeva I.A. Effect of structure of titanium diboride on the conditions of formation of coatings in the electric-spark alloying of steel. *Soviet Powder Metall. and Metal Ceram.* 1983. Vol. 22 (8). P. 626—629.
17. Ablesimov N.E., Verkhoturov A.D., Pyagin S.A. On energetic criterion of metal erosion resistance. *Poroshk. Metall.* 1998. Vol. 1—2. P. 111—116.
18. Parkansky N., Beilis I.I., Boxman R.L., Goldsmith S., Rosenberg Yu. Anode mass loss during pulsed air arc deposition. *Surf. Coat. Technol.* 1998. Vol. 108—109. P. 253—256.
19. Chang-bin T., Dao-xin L., Zhan W., Yang G. Electro-spark alloying using graphite electrode on titanium alloy surface for biomedical applications. *Appl. Surf. Sci.* 2011. Vol. 257. Iss. 15. P. 6364—6371.
20. Potanin A.Y., Levashov E.A., Pogozhev Y.S., Shvindina N.V., Kovalev D.Y. The features of combustion and structure formation of ceramic materials in the $TiC_{0,5}$ — Ti_3PO_x —CaO system. *Ceram. Int.* 2015. Vol. 41. Iss. 6. P. 8177—8185.
21. Levashov E.A., Kudryashov A.E., Pogozhev Yu.S., Vakaev P.V., Zamulaeva E.I., Sviridova T.A. Specific features of formation of nanostructured electrospark protective coatings on the OT4-1 titanium alloy with the use of electrode materials of the TiC— Ti_3AlC_2 system disperse-strengthened by nanoparticles. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2007. Vol. 48. No. 5. P. 368—378.
22. Levashov E.A., Vakaev P.V., Zamulaeva E.I., Kudryashov A.E., Pogozhev Yu.S., Shtansky D.V., Voevodin A.A., Sanz A. Nanoparticle dispersion-strengthened coatings and electrode materials for electrospark deposition. *Thin Solid Films.* 2006. Vol. 515. P. 1161—1165.
23. Bae J., Ida Y., Sekine K., Kawano F., Hamada K. Effects of high-energy ball-milling on injectability and strength of β -tricalcium-phosphate cement. *J. Mechan. Behav. Biomed. Mater.* 2015. Vol. 47. P. 77—86.
24. Zheng M., Gu M., Jin Y., Jin G. Preparation, structure and properties of TiO_2 —PVP hybrid films. *Mater. Sci. Eng. B.* 2000. Vol. 77. Iss. 1. P. 55—59.
25. Permpoon S., Houmard M., Riassetto D., Rapenne L., Berthomé G., Baroux B., Joud J.C., Langlet M. Natural and persistent superhydrophilicity of SiO_2/TiO_2 and TiO_2/SiO_2 bi-layer films. *Thin Solid Films.* 2008. Vol. 516. P. 957—966.
26. Cancarevic M., Zinkevich M., Aldinger F. Thermodynamic description of the Ti—O system using the associate model for the liquid phase. *Calphad.* 2007. Vol. 31. Iss. 3. P. 330—342.
27. Nasiri-Tabrizi B., Fahami A. Production of poorly crystalline tricalcium phosphate nanopowders using different mechanochemical reactions. *J. Ind. Eng. Chem.* Vol. 20. Iss. 4. P. 1236—1242.
28. Kolmas J., Kaflak A., Zima A., Ślósarczyk A. Alpha-tricalcium phosphate synthesized by two different routes: Structural and spectroscopic characterization. *Ceram. Int.* 2015. Vol. 41. Iss. 4. P. 5727—5733.
29. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling. *Prog. Mater. Sci.* 2001. Vol. 46. Iss. 1—2. P. 1—184.
30. Gilman P.S., Benjamin J.S. Mechanical alloying. *Annu. Rev. Mater. Res.* 1983. Vol. 13. P. 279—300.
31. Kobayakov V.P., Kovalev D.Yu. Phase constitution of the combustion products of thermite mixtures modified by titanium oxide. *Combust. Explos. Shock Waves.* 2007. Vol. 43. No. 6. P. 674—681.
32. Zamulaeva E.I., Levashov E.A., Sviridova T.A., Shvindina N.V., Petrzhik M.I. Pulsed electrospark deposition of MAX phase Cr_2AlC based coatings on titanium alloy. *Surf. Coat. Technol.* 2013. Vol. 235. P. 454—460.
33. Brandes E.A., Brook G.B. *Smithells metals reference book.* 8-th ed. Amsterdam: Elsevier, 2004.
34. Zadra M., Casari F., Girardini L., Molinari A. Microstructure and mechanical properties of cp-titanium produced by spark plasma sintering. *Powder Metall.* 2008. Vol. 51. Iss. 1. P. 59—65.
35. Todaka Y., Umamoto M., Yamazaki A., Sasaki J., Tsuchiya K. Effect of strain path in high-pressure torsion process on hardening in commercial purity titanium. *Mater. Trans.* 2008. Vol. 49. Iss. 1. P. 47—53.