

УДК 621.785.53

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И БИОСОВМЕСТИМОСТИ ПОКРЫТИЙ НА ТИТАНОВОМ СПЛАВЕ Ti–6Al–5V, ПОЛУЧЕННЫХ В РЕЗУЛЬТАТЕ ДИФфуЗИОННОГО НАСЫЩЕНИЯ КИСЛОРОДОМ, АЗОТОМ И УГЛЕРОДОМ

© 2023 г. М. Ф. Венде^{1, 2}, М. Ю. Семенов², Б. Е. Винтайкин²,
А. Е. Смирнов^{2, *}, В. А. Ельчанинова², Ю. И. Виноградов²

¹АФК “Система”, ул. Моховая, 13, стр. 1, Москва, 125009 Россия

²Московский государственный технический университет
им. Н.Э. Баумана, ул. 2-я Бауманская, 5, стр. 1, Москва, 105005 Россия

*e-mail: smirnoff@bmstu.ru

Поступила в редакцию 08.11.2022 г.

После доработки 23.10.2023 г.

Принята к публикации 23.10.2023 г.

Титановый сплав Ti–6Al–5V подвергали поверхностному насыщению углеродом, азотом и кислородом для исследования влияния поверхностного модифицирования на его износостойкость и биосовместимость. Насыщение углеродом и азотом осуществляли в атмосферах низкого давления. Оксидирование выполняли путем нагрева образцов в твердом карбюризаторе. Структуру и фазовое состояние полученных слоев исследовали методами оптической микроскопии и рентгенофазового анализа. Общие закономерности насыщения титанового сплава неметаллами состоят в образовании диффузионного слоя при увеличении количества фаз на основе твердого раствора α -Ti с последующим формированием на поверхности сплошного слоя таких промежуточных фаз, как карбиды, нитриды и оксиды различной стехиометрии. После насыщения на поверхности получены тонкие слои из карбидов, нитридов и оксидов, под которыми сформированы диффузионные слои. Твердость азотированных и оксидированных поверхностей составила 950–1000 HV, а насыщенных углеродом – 570 HV. Установлена минимальная износостойкость образцов без обработки и максимальная после оксидирования. Биосовместимость определяли по пролиферации остеоподобных клеток линии MG63 (proliferation of osteoblast-like cells of the MG63 line). Наилучшую биосовместимость продемонстрировали оксидированные образцы. При этом биосовместимость азотированных образцов лучше, чем науглероженных. Наименьшую биосовместимость наблюдали на необработанных образцах.

Ключевые слова: химико-термическая обработка, азотирование, оксидирование, биосовместимость покрытий, износостойкость, титановые сплавы, диффузионное насыщение

DOI: 10.31857/S0002337X23100135, EDN: CCYING

ВВЕДЕНИЕ

Титан и его сплавы широко применяются в изделиях биомедицинского назначения, включая стоматологические и ортопедические импланты. Эффективность использования имплантов в значительной степени обусловлена биосовместимостью их материалов. Биосовместимость обеспечивается за счет снижения цитотоксичности, генотоксичности, канцерогенности и других вредных факторов [1].

Титановый сплав Ti–6Al–5V широко применяется в различных областях благодаря высоким прочностным свойствам. Вместе с тем, его использование в биомедицине ограничивается вследствие известной цитотоксичности ванадия, входящего в его состав. Цитотоксичность данного сплава мо-

жет быть снижена модифицированием поверхности изделий путем применения азотирования или иного способа химико-термической обработки [2].

Оксидные покрытия, формируемые на титановых сплавах, достаточно хорошо изучены. В частности, исследованы кинетика формирования таких покрытий по диффузионному механизму [3] и их фазовый состав [4]. Так, в оксидированных покрытиях, полученных при различных температурах обработки, выявлено присутствие различных полиморфных форм TiO₂ – рутила и анатаза, а также твердых растворов α -Ti и β -Ti. При повышении температуры процесса оксидирования ускоряется диффузия ванадия в покрытие и, как следствие, его выход в окружающую среду.

Хорошая биосовместимость оксидов титана обусловила биомедицинское применение покрытий и материалов на их основе вне зависимости от конкретного метода их получения, например, путем магнетронного распыления или 3D-печати [5, 6].

В [7] показано, что интенсивность пролиферации клеток слабо зависит от фазового состава оксидного покрытия на титане (рутил или анатаз), что указывает на их близкую биосовместимость. Также биосовместимость тонких наноструктурированных оксидных покрытий слабо зависит от температуры процесса их получения [5].

Покрытия из нитридов титана с точки зрения биомедицинского применения изучены в значительно меньшей степени. Так, в [8] проанализированы фазовый состав таких покрытий и влияние азотирования на коэффициент трения. Согласно [9], снижение трения и абразивного изнашивания в случае контакта поверхностей изделий с абразивными частицами важно для изделий стоматологического назначения. В [10] установлено, что биосовместимость покрытий из нитрида титана снижается при увеличении их толщины.

Покрытия из карбонитридов титана хорошо себя зарекомендовали в изделиях биомедицинского

назначения. Например, такие покрытия успешно применяли на имплантах из сплавов системы Ni–Co–Cr, которые при контакте с тканями тела человека могут провоцировать проявления сверхчувствительности, дерматитов и астмы [11]. Покрытия на основе Ti (C, N) применяются для снижения проявлений фреттинг-коррозии [12].

Таким образом, если биосовместимость оксидированных покрытий на титане подробно исследована, то биосовместимость азотированных покрытий изучена явно недостаточно, а насыщенных углеродом не исследовалась вообще. Кроме того, сравнительные исследования покрытий разного химического состава до сих пор не выполнялись.

Целью настоящей работы явилось сопоставление различных методов химико-термической обработки (ХТО) для выявления наиболее эффективного способа поверхностного модифицирования сплава Ti–6Al–5V с точки зрения применения данного материала в изделиях биомедицинского назначения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Химический состав исследуемого сплава представлен ниже:

Элемент	Ti	Al	V	Zr	Fe	C	O	H
Содержание, мас. %	Основа	3.5–6.8	3.5–5.3	≤0.3	≤0.3	≤0.1	≤0.2	≤0.015

Образцы из указанного сплава готовили путем абразивной резки с последующей полировкой одной из плоских поверхностей до шероховатости Ra не хуже 0.32. Диаметр образцов был равен 16 мм, толщина составила 0.7 мм. Для исследований абразивной износостойкости использовали более толстые образцы (3 мм).

Азотирование образцов осуществляли в среде молекулярного азота при температуре 830°C и давлении 4–5 кПа в экспериментальной вакуумной печи, спроектированной индивидуально, в течение 6 ч. Температура азотирования была принята ниже температуры полиморфного превращения в сплаве Ti–6Al–5V. Нагрев выше 940°C вызывает резкое падение механических свойств. При этом при температуре 830°C наблюдается интенсивная диссоциация молекулярного азота и эффективная диффузия атомов азота в металл.

Насыщение углеродом образцов осуществляли в атмосфере ацетилена при температуре 830°C и давлении 0.7–0.8 кПа в той же экспериментальной печи в течение 6 ч. Науглероживание выполняли по циклическому режиму, включающему 12 стадий насыщения при подаче ацетилена по 15 мин и 12 диффузионных стадий продолжительностью 15 мин

каждая, во время которых подачу ацетилена прекращали.

Оксидирование образцов выполняли при 800°C и атмосферном давлении также в течение 6 ч. Образцы вместе с твердым карбюризатором помещали в контейнер из нержавеющей стали, который нагревали в обычной камерной печи периодического действия.

Образцы после различных видов ХТО готовили по стандартной методике, принятой для металлографических исследований титановых сплавов, с последующим травлением в реактиве состава 2 мл HNO_3 + 2 мл HF + 96 мл H_2O .

Структуры образцов наблюдали на оптическом микроскопе Olympus GX-51 при увеличении 500 крат.

Микротвердость поверхности насыщенных образцов измеряли непосредственно после ХТО с использованием микротвердомера EMCO TEST Du-raScan-20 при нагрузке 1 Н (100 г).

Фазовый состав слоев на образцах после ХТО определяли методом рентгеновской дифрактометрии на дифрактометре ДРОН-4 в излучении CoK_{α} с использованием $\theta/2\theta$ -сканирования в диапазоне углов 2θ 20°–120° с шагом 0.1°. Использовали схе-

му фокусировки Брегга–Брентано. Между образцом и детектором размещали изогнутый монохроматор.

Износостойкость образцов изучали на трибометре Nanovea T-50 по методике стандарта ASTM G99 со схемой закрепления стержень-диск. Испытания выполняли в условиях сухого трения скольжения в паре с керамическим шариком радиусом 3 мм из оксидной керамики ZrO_2 с твердостью 1400 *HV*. Контрольно прижимали к испытываемой поверхности с усилием $F = 10$ Н; скорость скольжения составляла около 0.1 м/с. Условия сухого трения сопоставимы с условиями абразивного изнашивания изделий биомедицинского назначения, работающих без смазки в среде водных растворов.

Для расчета интенсивности изнашивания W ($mm^3/H \cdot m$) измеряли ширину и глубину дорожки изнашивания не менее чем в пяти точках и рассчитывали площадь поперечного сечения дорожки износа s (mm^2). Затем проводили расчет W в соответствии с формулой [13]

$$W = \frac{ls}{PL},$$

где l – длина окружности износа (мм), P – нагрузка (Н), L – путь трения (м).

Биосовместимость покрытий анализировали по результатам культивирования клеток остеосаркомы человека MG-63 на науглероженных, азотированных, оксидированных и необработанных поверхностях образцов из сплава Ti-6Al-5V, а также на лабораторном стекле. Культуру MG-63 использовали для определения способности поверхностей титанового сплава в различных состояниях поддерживать адгезию и пролиферацию остеоподобных клеток. Клетки MG-63 культивировали в среде Игла-МЕМ с добавлением 10% эмбриональной телячьей сыворотки (ЭТС) и 1% смеси заменимых аминокислот (NEAA) в культуральных флаконах Corning® с покрытием CellBIND® площадью 25 cm^2 до 70% конфлюентности. Снятие клеток с культуральных флаконов проводилось 0.25%-ным раствором трипсин-ЭДТА. Далее суспензию клеток в среде Игла-МЕМ центрифугировали 6 мин при ускорении 280 *g*, подсчет клеток осуществляли в камере Горяева.

Стерильные титановые пластины и стекла переносили в чашки Петри $\varnothing 35 \times 10$ мм (NUNC), содержащие 2 мл среды Игла-МЕМ с 10% ЭТС и инкубировали 30 мин для удаления остатков спирта. Затем среду отбирали и вносили 2 мл суспензии клеток из расчета 10 тыс. клеток в 1 мл среды.

На 1-й, 4-й и 7-й дни культивирования клетки на носителях фиксировали 4%-ным параформальдегидом в фосфатно-солевом буфере (ФСБ),

pH 7.4: инкубировали в темноте 20 мин при комнатной температуре, после чего переносили образцы в ФСБ и проводили 3 смены ФБС по 5 мин для удаления остатков фиксатора. Пермеабиллизацию мембран клеток осуществляли в 0.1%-ном Triton X-100: инкубировали 20 мин при $+4^\circ C$ в 0.1%-ном Triton X-100, затем переносили образцы в ФСБ для удаления остатков детергента и проводили 5 смен буфера, инкубируя по 5 мин.

Для выявления актинового цитоскелета использовали фаллоидин-Alexa488 (Thermo Fisher Scientific Inc.). Образцы инкубировали 1 ч в 0.5%-ном растворе бычьего сывороточного альбумина (БСА) в ФСБ при $37^\circ C$, затем переносили в 0.5%-ный раствор БСА в ФСБ, содержащий 1 мкл/мл фаллоидин-Alexa488, и инкубировали в темноте 20 мин. Образцы трижды промывали ФСБ и переносили на 5 мин в раствор Hoechst 33342 (Thermo Fisher Scientific Inc.) в 0.5%-ном растворе БСА в ФСБ, приготовленный согласно рекомендациям производителя: 2 капли на 1 мл. Далее образцы переносили в чашки Петри со стеклянным дном, содержащие 2 мл 5%-ного раствора БСА в ФСБ, и проводили визуализацию клеток на поверхности носителей.

Для визуализации клеток на носителях использовали конфокальный лазерный сканирующий микроскоп Nikon Ti Eclipse с конфокальным модулем A1 (Nikon Corporation, Япония) и объективом CFI Plan Apo VC $20\times/0.75$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам металлографического анализа после науглероживания, азотирования и оксидирования образцов сплава Ti-6Al-5V в приповерхностной зоне диффузионных слоев обнаружены области покрытий – зоны практически сплошных светлых кристаллов (рис. 1).

Толщина области покрытия после цементации и азотирования составила 16 и 25 мкм соответственно (рис. 1а, 1б); после оксидирования – около 40 мкм (рис. 1в).

Под областями покрытия расположены диффузионные слои. По мере приближения к сердцевине образца наблюдается постепенное снижение относительного количества фазы α -Ti (светлой фазы) и увеличение количества фазы β -Ti (темной фазы) (см. рис. 1). Идентификацию фаз выполняли посредством рентгенофазового анализа.

Рентгеновские дифрактограммы снимали для сплава в исходном состоянии, а также после науглероживания, азотирования и оксидирования (рис. 2). Установлено, что науглероживание способствует формированию в приповерхностной области сплава твердого раствора углерода в α -Ti и карбида TiC (рис. 2б). После азотирования сплава Ti-6Al-5V в его поверхностных слоях образуются

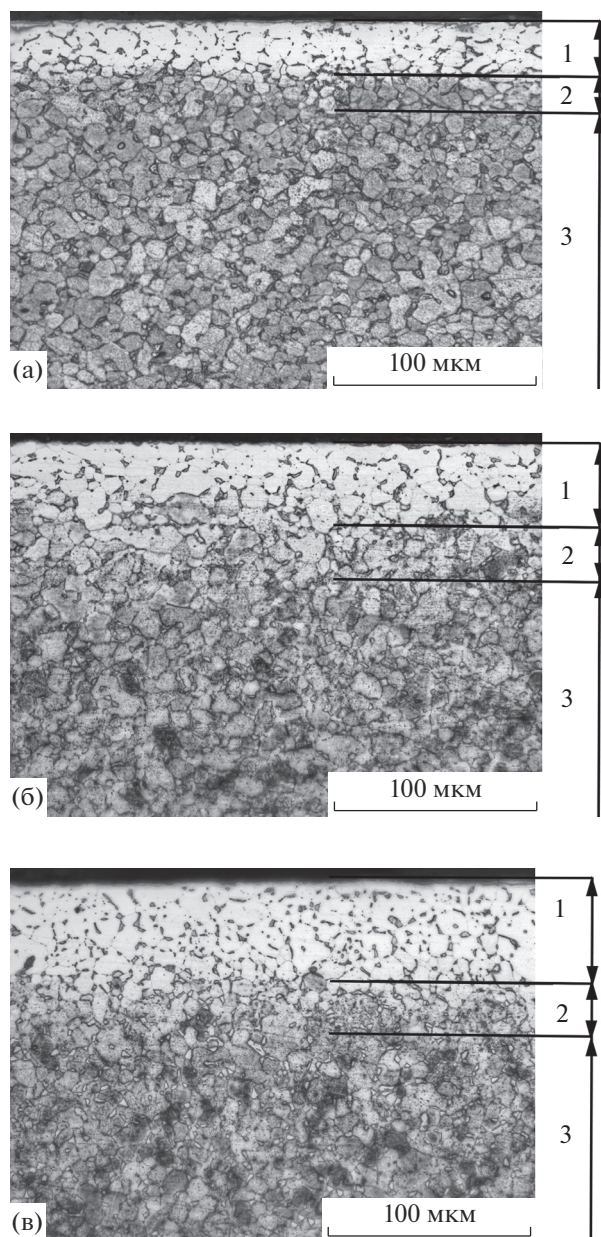


Рис. 1. Микрофотографии сплава Ti–6Al–5V после ХТО: науглероживание (а), азотирование (б), оксидирование (в); 1 – область покрытия, 2 – диффузионный слой, 3 – сердцевина.

твердый раствор азота в α -Ti и нитрид TiN (рис. 2в). В ходе оксидирования в поверхностных слоях сплава формируются твердый раствор кислорода в α -Ti и оксид титана TiO_2 в двух полиморфных формах (анатаз – TiO_2 -А и рутил – TiO_2 -R). Также возможно присутствие фазы Ti_2O_3 (рис. 2г).

Насыщение титана кислородом, азотом или углеродом и образование соответствующих твердых растворов подтверждается малыми смещениями

дифракционных пиков, которые соответствуют фазе α -Ti, в сторону меньших углов.

Все рассмотренные виды ХТО приводят к полиморфному переходу β -Ti в α -Ti в поверхностных слоях сплава, на что указывает отсутствие линий β -Ti на рентгенограммах образцов после ХТО, присутствующих на рентгенограмме образца в исходном состоянии. При этом интенсивности линий промежуточных фаз (карбидов, нитридов, оксидов) оказываются сопоставимы с интенсивностями пиков α -Ti, что, с учетом эффективной глубины проникновения излучения CoK_{α} в титан около 3.5 мкм [14], может свидетельствовать о формировании на поверхности области покрытия с повышенным количеством промежуточных фаз (см. рис. 1).

Максимальную твердость поверхности наблюдали после азотирования (950 HV) и оксидирования (1000 HV). Существенно меньшая твердость достигается после науглероживания (570 HV) (рис. 3). Соответственно, наибольшая абразивная износостойкость поверхности сплава Ti–6Al–5V получена после азотирования и незначительно меньшая – после оксидирования.

Можно предположить, что некоторое увеличение интенсивности изнашивания после оксидирования по сравнению с азотированием вызвано возможными микроскалываниями вследствие чрезмерной хрупкости поверхности [15].

Согласно данным [16], микротвердость TiN и TiC составляет соответственно 1800–2000 и 2600–3100 HV. Полученные в настоящей работе толщины покрытий составили для цементации и азотирования 16 и 25 мкм, для оксидирования около 40 мкм. Анализ результатов РФА (см. рис. 2), с учетом глубины проникновения излучения в титан около 3.5 мкм [14], свидетельствует о многофазном строении покрытий. Сопоставление полученных результатов и микротвердости поверхности (см. рис. 3) свидетельствует о том, что структура поверхности азотированных и оксидированных слоев представляет собой практически сплошной нитридный или оксидный слой с небольшим количеством твердого раствора на основе α -Ti, а науглероженных – смесь карбидной фазы и твердых растворов.

По результатам исследований на биосовместимость установлено, что количество клеток культуры MG-63 на 1-й день культивирования существенно не отличается для науглероженных, азотированных и оксидированных субстратов. Начиная с 4-го дня плотность клеток на поверхности науглероженных образцов уже существенно ниже их плотности на оксидированных и азотированных образцах. На 7-й день эксперимента плотность клеток на оксидированной поверхности более чем вдвое превосходит их плотность на азотированной поверхности (рис. 3).

В то же время, все образцы из сплава Ti–6Al–5V содержат меньшее количество клеточной культу-

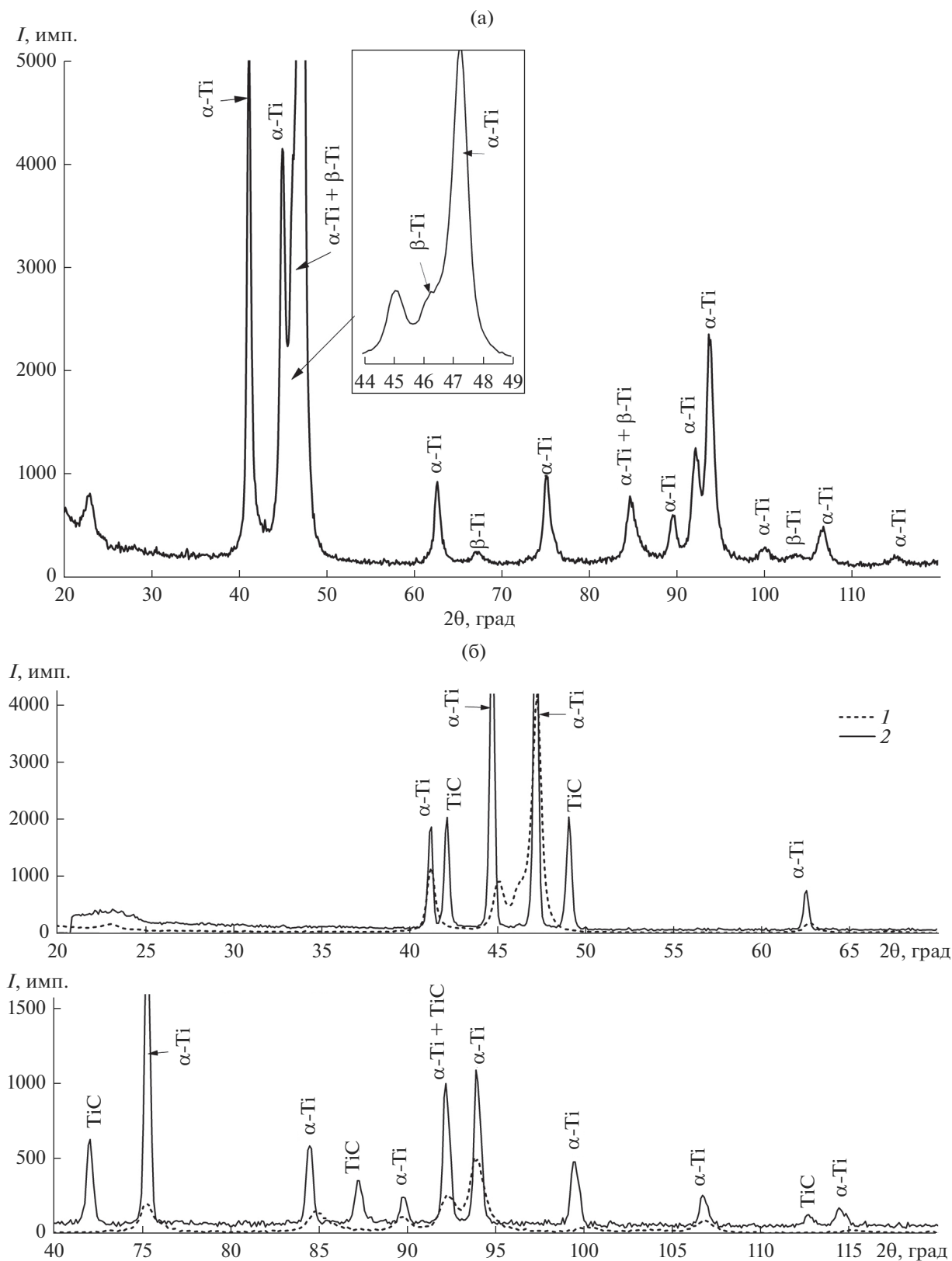


Рис. 2. Рентгенограммы сплава Ti–6Al–5V в исходном состоянии (а) и после ХТО: науглероживание (б), азотирование (в), оксидирование (г); 1 – исходное состояние, 2 – после ХТО.

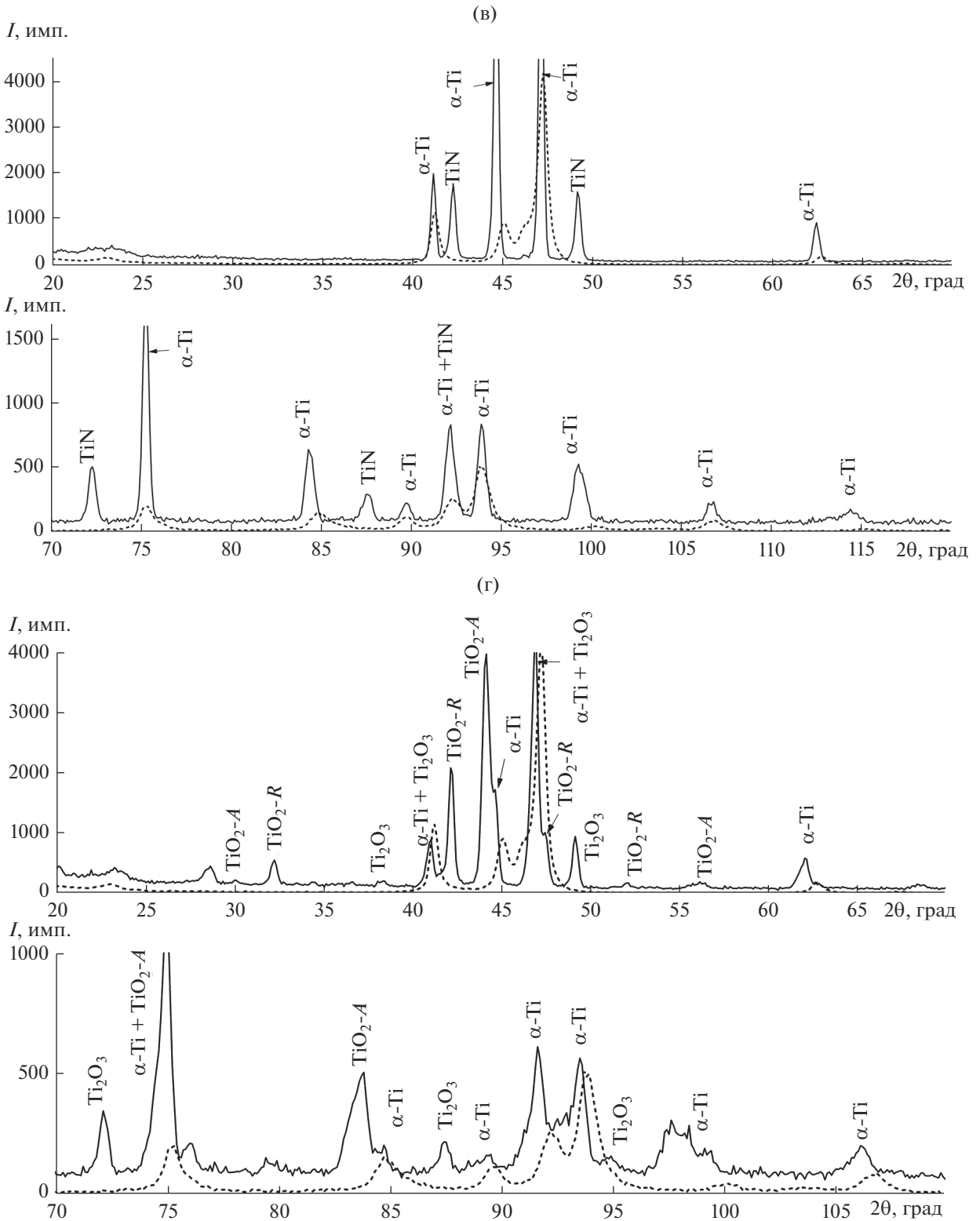


Рис. 2. Окончание

ры по сравнению с субстратом лабораторного стекла, поскольку сплав сохраняет ядовитые свойства, обусловленные присутствием ванадия.

Морфология клеток существенно не различается на различных субстратах на 1-й день культивирования. Вид клеток более округлый и полиго-

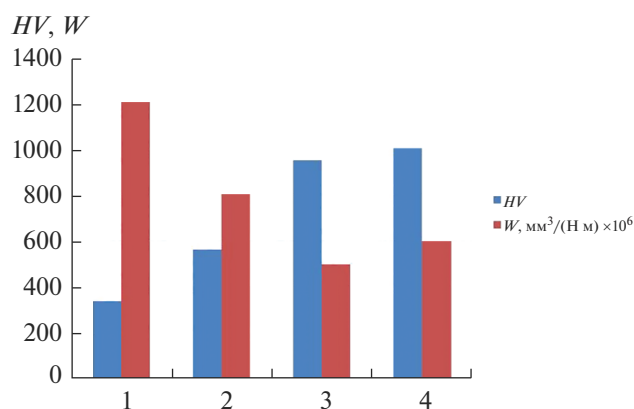


Рис. 3. Микротвердость поверхности $HV_{0.1}$ и интенсивность изнашивания W сплава Ti–6Al–5V в исходном состоянии (1) и после науглероживания (2), азотирования (3) и оксидирования (4).

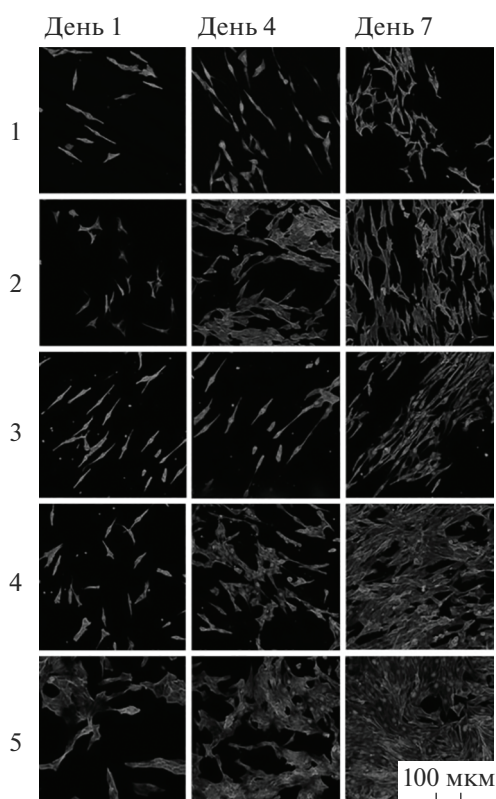


Рис. 4. Результаты визуализации пролиферации клеток (конфокальная лазерная сканирующая микроскопия): 1 – сплав Ti–6Al–5V без обработки, 2 – азотированный сплав, 3 – науглероженный сплав, 4 – оксидированный сплав, 5 – лабораторное стекло.

нальный на лабораторном стекле, но более продолговатый на титановом сплаве. Эти различия становятся более выраженными на 4-й и 7-й дни эксперимента (см. рис. 4).

На 7-й день культивирования клетки на лабораторном стекле и оксидированных образцах случайно ориентированы. Вместе с тем, на других образцах клетки более продолговатые и ориентированы в одном направлении (см. рис. 4).

Таким образом, сплав Ti–6Al–5V остается в определенной степени цитотоксичным после азотирования и оксидирования.

При этом по сравнению с другими оксидированные образцы сплава Ti–6Al–5V наиболее предпочтительны с точки зрения пролиферации культуры MG-63. Преимущества оксидированных поверхностей определяются образованием стабильных оксидов титана и большей протяженностью их сплошного слоя, затрудняющего диффузию атомов ванадия. Соответственно, снижается выход атомов ванадия во внешнюю среду. Кроме того, растворенный в титане кислород сам по себе может способствовать росту клеточных культур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате науглероживания, азотирования и оксидирования сплава Ti–6Al–5V на насыщаемой поверхности образуются практически сплошные области покрытий толщиной 16 и 25 мкм после цементации и азотирования соответственно, после оксидирования – около 40 мкм. Диффузионные слои, характеризующиеся постепенным снижением количества твердого раствора на основе α -Ti от поверхности к сердцевине образцов, располагаются под областями покрытия.

Область покрытия в оксидированных образцах сплава Ti–6Al–5V содержит TiO_2 в двух полиморфных формах (анатаз и рутил). В науглероженных образцах область покрытия содержит TiC, в азотированных образцах присутствует TiN. Кроме оксидов, карбидов и нитридов, в области покрытий содержится насыщенный соответствующими элементами твердый раствор на основе α -Ti.

Поверхностная твердость азотированных и оксидированных образцов составляет 950–1000 HV. Твердость поверхности науглероженных образцов равна 570 HV. Соответственно, наибольшая абразивная износостойкость поверхности сплава Ti–6Al–5V получена после азотирования и значительно меньшая – после оксидирования как следствие возможного микроскалывания из-за чрезмерной хрупкости оксидированного слоя.

Оксидированные образцы характеризуются наибольшей биосовместимостью из всех исследованных образцов из сплава Ti–6Al–5V. Азотированные образцы характеризуются меньшей биосовместимостью. Еще меньшей биосовместимостью характеризуются науглероженные образцы сплава. При этом все поверхностно-модифицированные образцы характеризуются большей биосовместимостью по сравнению с необработанным сплавом

Ti–6Al–5V. Однако биосовместимость лабораторного стекла, выбранного в качестве эталона, превосходит биосовместимость всех полученных сплавов Ti–6Al–5V.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования на биосовместимость выполнены с участием сотрудников Лаборатории конфокальной микроскопии биологического факультета МГУ под руководством кандидата биологических наук М.М. Мойсеновича.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li Y., Yang C., Zhao H., Qu S., Li X. New Developments of Ti-Based Alloys for Biomedical Applications // *Materials*. 2014. V. 7. № 3. P. 1709–1800. <https://doi.org/10.3390/ma7031709>
2. Kyzioł K., Kaczmarek Ł., Brzezinka G., Kyzioł A. Structure, Characterization and Cytotoxicity Study on Plasma Surface Modified Ti–6Al–4V and γ -TiAl Alloys // *Chem. Eng. J.* 2014. V. 240. P. 516–526. <https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2012.12.001>
3. Guleryuz H., Cimenoglu H. Oxidation of Ti–6Al–4V Alloy // *J. Alloys Compd.* 2009. V. 472. № 1–2. P. 241–246. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.04.024>
4. Rodriguez G.M., Bowen J., Zelzer M., Stamboulis A. Selective Modification of Ti6Al4V Surfaces for Biomedical Applications // *RSC Adv.* 2020. V. 10. № 30. P. 17642–17652. <https://doi.org/10.1039/C9RA11000C>
5. López-Huerta F., Cervantes B., González O., Hernández-Torres J., García-González L., Vega R., Soto E. et al. Biocompatibility and Surface Properties of TiO₂ thin Films Deposited by DC Magnetron Sputtering // *Materials*. 2014. V. 7. № 6. P. 4105–4117. <https://doi.org/10.3390/ma7064105>
6. Козлов Д.А., Тихонова С.А., Евдокимов П.В., Путляев В.И., Гаршев А.В. Стереолитографическая 3D-печать из суспензий, содержащих диоксид титана // *Журн. неорганической химии*. 2020. Т. 65. № 12. С. 1721–1728. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20120090>
7. Ramos-Corella K.J., Sotelo-Lerma M., Gil-Salido A.A., Rubio-Pino J.L., Auciello O., Quevedo-López M.A. Controlling Crystalline Phase of TiO₂ Thin Films to Evaluate its Biocompatibility // *Mater. Technol.* 2019. V. 34. № 8. P. 455–462. <https://doi.org/10.1080/10667857.2019.1576821>
8. Skvortsova S., Orlov A., Valyano G., Spektor V., Mamontova N. Wear Resistance of Ti–6Al–4V Alloy Ball Heads for Use in Implants // *J. Funct. Biomater.* 2021. V. 12. № 4. P. 65. <https://doi.org/10.3390/jfb12040065>
9. Januszewicz B., Klimek L. Nitriding of Titanium and Ti6Al4V Alloy in Ammonia Gas under Low Pressure // *Mater. Sci. Technol.* 2010. V. 26. № 5. P. 586–590. <https://doi.org/10.1179/174328409X448501>
10. Duta L., Stan G.E., Popa A.C., Husanu M.A., Moga S., Socol M., Mihailescu I.N. et al. Thickness Influence on in Vitro Biocompatibility of Titanium Nitride Thin Films Synthesized by Pulsed Laser Deposition // *Materials*. 2016. V. 9. № 1. P. 38. <https://doi.org/10.3390/ma9010038>
11. Banaszek K., Klimek L., Zgorzynska E., Swarzynska A., Walczewska A. Cytotoxicity of Titanium Carbonitride Coatings for Prosthodontic Alloys with Different Amounts of Carbon and Nitrogen // *Biomed. Mater.* 2018. V. 13. № 4. P. 045003. <https://doi.org/10.1088/1748-605X/aab942>
12. Banaszek K., Klimek L., Dąbrowski J.R., Jastrzębski W. Fretting Wear in Orthodontic and Prosthetic Alloys with Ti(C, N) Coatings // *Processes*. 2019. V. 7. № 12. P. 874. <https://doi.org/10.3390/pr7120874>
13. Seval'nev G.S., Seval'neva T.G., Kolmakov A.G., Dul'nev K.V., Yazvitskii M.Yu. Effect of the Phase Composition of Austenitic–Martensitic VNS9-Sh TRIP Steel on the Characteristics of Dry Sliding Friction in the Tribocontact with ShKh15 Steel // *Russ. Metall. (Met.)*. 2022. № 4. P. 404–410. <https://doi.org/10.1134/S0036029522040267>
14. Гинье А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика. М.: Физматгиз, 1961. 604 с.
15. Венде М.Ф., Семенов М.Ю., Смирнов А.Е., Пучков Ю.А., Севальнёв Г.С., Виноградов Ю.И. Влияние азотирования и оксидирования на износостойкость и коррозионную стойкость титанового сплава, легированного цирконием // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2023. № 2(812). С. 21–28.
16. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. Справочник / Под ред. Косолаповой Т.Я. М.: Металлургия, 1986. 927 с.