

УДК 620.193.544.6

Защитные свойства оксидных покрытий, получаемых на сплаве циркония высокоскоростным лазерным синтезом*

И.О. Башкова¹, С.М. Решетников¹, д-р хим. наук, Ф.З. Гильмутдинов², канд. физ.-мат. наук, Е.В. Харанжевский¹, д-р техн. наук

¹ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет»

г. Ижевск, 426034, РФ

²Физико-технический институт УрО РАН

г. Ижевск, 426000, РФ

e-mail: baschkova_irina@mail.ru

DOI: 10.31044/1813-7016-2019-0-2-31-37

Статья поступила в редакцию 26.09.2018

Исследовано влияние структурно-фазового и химического состава поверхностных слоев, формируемых на сплаве циркония методом высокоскоростного лазерного синтеза (ВЛС), на антикоррозионные свойства поверхности в условиях электрохимической коррозии в нейтральных водных средах. Показано, что короткоимпульсное лазерное облучение самопроизвольно образованного на исследуемых образцах оксида циркония с размещенным на поверхности оксидом магния приводит к созданию модифицированных слоев, улучшающих защитные свойства покрытия. Исследование состава и структуры покрытий, получаемых в ходе ВЛС, проводили методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), рентгеноструктурного анализа, электронной микроскопии. Антикоррозионные свойства модифицированных оксидных поверхностных слоев определяли в потенциодинамических условиях по потенциалу пробоя защитных покрытий. Показано, что модификация естественно образованного оксида циркония оксидом магния существенно повышает антикоррозионные свойства исследованных образцов сплава циркония в нейтральных, в том числе хлоридных средах.

Ключевые слова: сплав циркония, оксид магния, диоксид титана, высокоскоростное лазерное диспергирование, электрохимические свойства.

Введение

Цирконий и сплавы на его основе являются материалами, которые широко используются в атомной энергетике [1–3], медицине [4], других отраслях техники. Известно, что

коррозионная стойкость циркония и его сплавов обусловлена самопроизвольным образованием на поверхности пленки из диоксида циркония [5]. Однако эта пленка имеет дефекты, поэтому есть основания полагать, что меры по совершенствованию ее структуры приведут к заметному улучшению антикоррозионных свойств циркония и сплавов на его основе.

Распространенной методикой обработки поверхности циркония является травление водным раствором фтороводорода (плавиковой кислотой) [6]. Существенным недостатком данной операции является неизбежное загрязнение поверхности трудноудаляемыми фторидами, что в дальнейшем ведет к ухудшению защитных свойств оксидного слоя.

Коррозионное поведение циркония связано с электрофизическими свойствами барьерной оксидной пленки. Именно поэтому актуальным является изучение влияния различных методов обработки поверхности на свойства поверхностных оксидных слоев на изделиях из сплавов циркония. Для улучшения свойств используется легирование циркониевых сплавов различными элементами, изменение микроструктуры поверхности за счет оптимизации термической и механической обработки [7–9]. В работах [1, 10, 11] описаны различные способы повышения эксплуатационных свойств циркониевых сплавов с помощью модификации структурно-фазового и химического состояния поверхности. Анализ литературных данных при-

* Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ, проект 11.6513.2017/8.9, корпорации «Роскосмос» по теме ОКР «МКС (Наука)» (УдГУ) и в рамках государственного задания ФАНО России (тема № АААА-А17-117022250040-0).

водит к выводу, что антикоррозионные свойства циркония зависят от плотности поверхностного оксидного слоя: чем более рыхлые и толстые оксидные слои, тем меньше устойчивость к электрохимической коррозии.

Известно, что оксиды циркония, которые подвергнуты легированию оксидами других металлов, могут улучшать такие функциональные свойства, как твердость, износостойкость и др. [12]. Отметим, что упомянутая технология легирования оксида циркония оксидами других металлов реализуется в ходе высокотемпературного спекания порошков и используется для улучшения свойств получаемых смешанных оксидов в виде объемных фаз, а не поверхностных слоев.

Одним из методов поверхностного легирования является высокоскоростное лазерное диспергирование оксидных систем в поверхностных слоях материалов. При этом формируются модифицированные оксидные слои, более эффективно защищающие поверхность от коррозии, чем самопроизвольно образованная оксидная пленка [13]. Как уже отмечалось [12], спекание оксида циркония, в частности, с оксидами щелочно-земельных металлов (Ca, Ba, Sr) приводит к созданию смешанных оксидов с плотной упаковкой типа шпинелей и улучшенными функциональными свойствами. В связи с изложенным можно полагать, что улучшения функциональных свойств поверхностных слоев оксида циркония можно достичь и путем поверхностной модификации этого оксида оксидами других металлов.

В настоящей работе для модификации поверхностного оксида циркония использовали оксид магния, выпускаемый в промышленных масштабах. Известно [12], что данный оксид является стабилизатором тетрагональной решетки оксида циркония. Таким образом, цель работы заключается в исследовании состава и свойств поверхностных оксидных слоев на сплаве циркония, которые модифицированы оксидом магния методом высокоскоростного лазерного диспергирования. Отметим, что в ходе использованной технологии лазерной обработки на поверхности циркония происходит синтез смешанных фаз, т.е. реализуется технология высокоскоростного лазерного синтеза (ВЛС).

Методика эксперимента

Высокодисперсный порошок оксида магния (марки «Х. Ч.») наносили на поверхность образцов из сплава Э110 (Zr—1% (мас.) Nb), выпускаемого по ТУ 95.405—89. В дальнейшем для краткости испытуемые образцы из сплава Э110 будем именовать как образцы циркония. Образцы циркониевого

сплава представляли собой пластины со сторонами 10×10×1 мм. Перед нанесением на подложку циркония порошок оксида магния смешивали с гептаном до образования однородной суспензии при объемном соотношении компонентов 1:1. Далее полученная суспензия наносилась на поверхность образца и выравнивалась ракелем. Данный способ широко используется в технологии селективного лазерного спекания и плавления [13, 14]. Толщина порошкового слоя после полного испарения гептана составляла $h = 50$ мкм.

Для ВЛС использовали импульсный иттербиевый оптоволоконный лазер номинальной мощностью 50 Вт с длиной волны 1,065 мкм и рабочую камеру, которую продували аргоном марки «ос. ч.». В другой части опытов камера была заполнена воздухом. При лазерной обработке движение луча проводили по О-образной траектории [13]. Лазерное диспергирование оксида магния в поверхность образцов проводилось при реализации режимов, охарактеризованных в п. 1 табл. 1. Далее часть образцов, полученных после вышеуказанной обработки, подвергалась дополнительной лазерной обработке (ЛО), проводимой в атмосфере воздуха. Режимы такой дополнительной обработки указаны в п. 2 табл. 1. Этот этап обработки проводили с целью проверки влияния увеличения содержания кислорода в поверхностных слоях образца на коррозионную стойкость. Таким образом, образцы, полученные в режимах, указанных в п. 2. табл. 1, дополнительно были подвергнуты ЛО на воздухе. При этом ЛО проводили многократно (10 раз) в расфокусированном излучении. Диаметр луча лазера, скорости сканирования и мощности излучения подбирали для нагрева до температуры, не превышающей температуру плавления поверхности. Отметим, что указанные в табл. 1 режимы обработки подобраны в предварительных опытах и отвечают получению поверхностных слоев с оптимальными свойствами. В каждой серии готовили не менее пяти образцов с идентичными режимами.

Рентгеноструктурные исследования полученных образцов выполнены с использованием дифрактометра ДРОН-6М при комнатной температуре. Использовали Co-K_α -излучение. Сканирование углов 2θ осуществляли с шагом 0,02 град. Время выдержки в каждой точке составляло 5 с. Растровое изображение поверхности получали на сканирующем электронном микроскопе FEI INSPECT S50 при ускоряющем напряжении 20 кВ с использованием энергодисперсионного микроанализатора для определения элементного состава. Оценку состава поверхностных слоев проводили методом рентгеновской фотоэлектронной

1. Параметры различных этапов лазерной обработки образцов

№	Тип обработки	Параметры обработки	Значение
1	Диспергирование оксидов в аргоне	Средняя мощность лазерного излучения, Вт	22,5
		Частота следования импульсов, кГц	100
		Скорость сканирования луча лазера, мм/с	150
		Расстояние между дорожками Z, мкм	200
		Число повторений обработки	1
		Диаметр луча лазера, мкм	30
2	Лазерная обработка на воздухе	Средняя мощность лазерного излучения, Вт	50
		Частота импульсов, кГц	100
		Скорость сканирования луча лазера, мм/с	700
		Расстояние между дорожками Z, мкм	200
		Число повторений обработки	10
		Диаметр луча лазера, мкм	100

спектроскопии (РФЭС) на спектрометре SPECS, с использованием Mg-K α -излучения (1253,6 эВ) в сочетании с послойным травлением поверхности ионами аргона с энергией 4 кэВ и плотностью тока 30 мкА/см² (скорость травления ~1 нм/мин). Экспериментальные данные обработаны с помощью пакета программ CasaXPS.

Коррозионно-электрохимическое поведение образцов изучали с помощью анодной поляризации в потенциодинамических условиях по методике, принятой в работе [14]. Поляризацию образцов проводили при скорости изменения потенциала 2 мВ/с. Для исследований использовали потенциостат модели Ips-Pro L и стандартную ячейку ЯСЭ-2 при температуре окружающей среды (20 ± 2) °С. В качестве модельного электролита использовали боратный буферный раствор с рН = 7,4 (ББР 7,4). Выбор данного электролита обусловлен тем, что борат-ионы практически индифферентны по отношению к электродным материалам на основе циркония, т.е. не обладают ни свойством перевода их в пассивное состояние, ни свойством активации (нарушения пассивного состояния). В качестве другой модельной коррозионной среды взят раствор Рингера при рН = 6,2 [16]. Состав раствора, г/дм³: хлорид натрия — 8,6; хлорид калия — 0,3; хлорид кальция — 0,25. Данный электролит соответствует по составу и свойствам биологическим средам организма человека. Выбор данного раствора обусловлен все более широким применением циркония в качестве материала для изготовления имплантов и стентов. В этом растворе присутствуют анионы хлорида, которые являются депассиваторами и способны усиливать коррозию металлов, находящихся в пассивном состоянии [17], в том числе и сплавов циркония [18].

Особо отметим способность анионов хлорида к локальному нарушению сплошности, а значит, и ухудшению защитных свойств поверхностных оксидов циркония [18]. Оба модельных раствора находились в условиях естественной аэрации.

Образцы для электрохимических исследований представляют собой пластинки площадью 1 см². Синтезированный поверхностный слой служил в качестве рабочей поверхности электрода. Нерабочие поверхности электрода изолировали эпоксидным лаком. Перед электрохимическими испытаниями образцы промывали дистиллированной водой, обезжиривали этанолом. Далее образцы помещали в электрохимическую ячейку с соответствующим раствором, выдерживали до установления постоянного значения потенциала (10—15 мин) и включали анодную поляризацию. Измеренные анодные токи *i* представлены в мА/см². Потенциалы измеряли относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода. Эти значения электродных потенциалов *E*, мВ и приведены в данной работе.

Таким образом, электрохимическим исследованиям подвергали образцы, прошедшие обработку в соответствии с указанной в табл. 2 последовательностью ЛО. Присвоенные номера образцов будут использованы в дальнейшем изложении. Для сравнения в тех же условиях снимали поляризационные кривые исходного отшлифованного образца сплава циркония, который не подвергался ЛО. Такие электроды в дальнейшем будут обозначены как № 0.

**Экспериментальные результаты
и их обсуждение**

На рис. 1 представлены результаты рентгеноструктурных исследований образцов с лазерным

2. Характеристика исследуемых образцов

Номер серии образцов	Последовательность (этапы) обработки образцов
№ 0	Сплав циркония в исходном состоянии
№ 1	1. Диспергирование MgO в среде аргона
№ 2	1. Диспергирование MgO в среде аргона 2. ЛО поверхности на воздухе

диспергированием порошка оксида магния (образцы № 1, 2), а также образцов сплава циркония в исходном состоянии (образцы № 0). На дифрактограммах с диспергированием MgO (см. рис. 1) после первого этапа лазерной обработки (образцы № 1), как и на исходном образце, регистрируется только фаза α -Zr (гексагональная решетка). Оксид магния методом РСА обнаружен не был. После лазерной обработки этих образцов на воздухе (образцы № 2) регистрируется фаза α -Zr, моноклинная и тетрагональная фазы диоксида циркония. Таким образом, оксид магния создает условия для стабилизации тетрагональной фазы. Отсутствие сигнала MgO может быть связано с его чрезвычайно низкой концентрацией и нахождением в рентгеноаморфном состоянии, а также возможным превращением в металлический магний. Эта возможность будет обсуждена ниже. Качественный состав поверхности исследуемых образцов приведен в табл. 3.

Важной характеристикой образцов на различных стадиях обработки является состояние поверхности, по которому можно качественно судить о стойкости полученного покрытия к электрохимической или газовой коррозии. На изображениях поверхности образцов № 1, полученных методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), видно, что при легировании поверхности циркония порошком MgO образуется сплошное практически бездефектное покрытие (рис. 2, а). Последующая лазерная обработка на воздухе (образец № 2) приводит к появлению незначительных новых дефектов поверхностного слоя в результате дополнительного окисления поверхности (см. рис. 2, б). Однако, как будет показано ниже, возможное появление дефектов не сказывается на защитных свойствах образованного покрытия.

Как уже отмечалось, исследование химического состава поверхностных слоев образцов проводили

3. Качественный состав поверхности исследуемых образцов

Номер образца	Качественный состав поверхности
№ 0	α -Zr
№ 1	α -Zr
№ 2	α -Zr, ZrO ₂ (монокл.), ZrO ₂ (тетраг.)

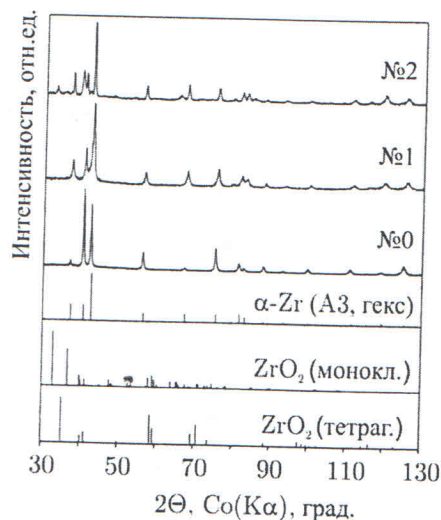


Рис. 1. Рентгеноструктурный анализ образцов циркония после различных этапов обработки. Номера образцов соответствуют табл. 2

с помощью РФЭС. Для оценки состава поверхностного слоя по глубине использовали метод травления поверхности ионами аргона. Состав (в атомных процентах ($C_{ат.} \%$)) поверхности образцов представлен в рис. 3. Согласно РФЭ-спектрам Zr3d для образца № 1 поверхность окислена до ZrO₂. В то же время уже на глубине 5 нм цирконий преимущественно не окислен. Интенсивность сигнала кислорода убывает от поверхности вглубь подложки. В поверхностных слоях данного образца присутствует магний. При этом, согласно РФЭ-спектру Mg2p, имеется два пика — один соответствует Mg²⁺ (т.е. оксиду магния), другой — нульвалентному, т.е. неокисленному, магнию. Окисленный Mg²⁺ фикс-

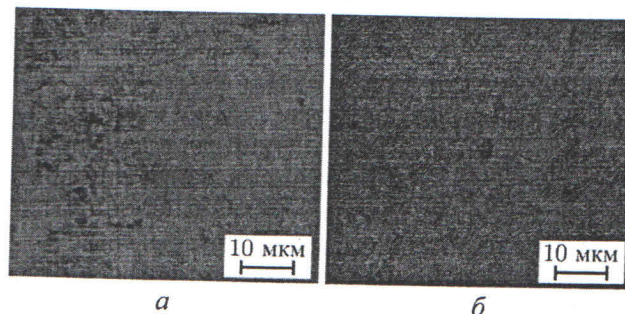


Рис. 2. СЭМ-изображение поверхности образца с лазерным диспергированием MgO: а — образец № 1; б — образец № 2

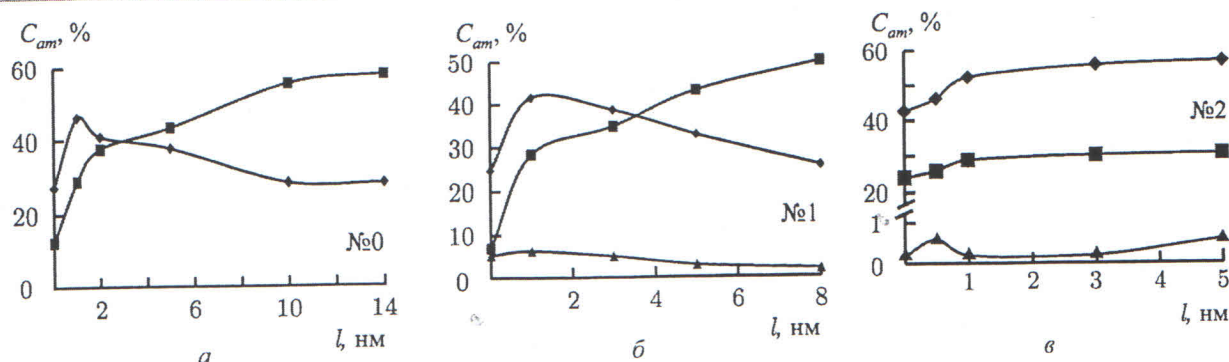
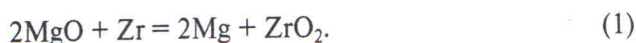


Рис. 3. Зависимость концентрации элементов по данным РФЭС от глубины образца: ◆ — кислород, ■ — цирконий, ▲ — магний. Для магния указана суммарная концентрация окисленного и неокисленного магния. Номера образцов соответствуют табл. 2

сируется на глубине 0—3 нм, далее — преимущественно в неокисленном (нульвалентном) состоянии. Таким образом, в условиях лазерной обработки происходит восстановление части оксида магния до металлического магния по реакции:



В соответствии со справочными данными стандартная свободная энергия образования оксида магния $\Delta G = -569,6$ кДж/моль [19]; диоксида циркония $\Delta G = -1042,8$ кДж/моль [20]. Таким образом, указанная реакция в стандартных условиях термодинамически не разрешена. Отметим, однако, что в условиях применяемой короткоимпульсной лазерной обработки в зоне фокуса лазерного луча возникают высокие температуры, приблизительно соответствующие температурам плавления реагирующих компонентов. В таких условиях, как было показано для системы $\text{Fe} + \text{Cr}_2\text{O}_3$ [21, 22], возможно изменение знака и величины свободной энергии и образование продуктов, получение которых термодинамически не разрешено в стандартных условиях. Как уже отмечалось, после лазерной обработки в поверхностном слое отсутствует оксид магния. Согласно данным [23] энергия сублимации MgO (568 кДж/моль) меньше энергии сублимации ZrO_2 (741 кДж/моль). Таким образом, оксид магния будет более интенсивно испаряться с поверхности при высокой температуре, чем диоксид циркония. При обработке в инертной среде магний не окисляется и, соответственно, не сублимирует в виде оксида.

Согласно РФЭ-спектрам $\text{O}1s$ образцов № 1 после лазерного диспергирования оксидов наблюдается постепенное уменьшение концентрации кислорода по глубине анализа, иначе говоря, наблюдается градиент по содержанию кислорода в поверхностном слое. Это способствует плавному переходу от оксидных образований к металличе-

ским фазам, что обеспечивает хорошую адгезию образованных оксидных слоев.

Состав поверхностного слоя для исходного, необработанного циркония, отражен на рис. 3, а. Из этих данных следует, что для исходных необработанных образцов сигнал, отвечающий ZrO_2 , регистрируется только до глубины ~2 нм. Далее концентрация кислорода понижается, это можно связать, вероятно, с образованием нестехиометрических оксидов циркония.

Из рис. 3, в следует, что для образца № 2 по всей глубине анализа цирконий окислен до ZrO_2 . Согласно РФЭ-спектрам $\text{Mg}2p$ можно сделать вывод, что вблизи поверхности покрытия, полученного лазерной обработкой на воздухе, магний в небольших количествах сохраняется, но его концентрация не превышает 1% (ат.). Можно полагать, что в данном случае оксид магния способствовал модификации кристаллической решетки оксида циркония и после взаимодействия часть его, по-видимому, испарилась, что не отразилось на кристаллической модификации ZrO_2 . Другая часть Mg предварительно восстановилась по реакции $2\text{MgO} + \text{Zr} = 2\text{Mg} + \text{ZrO}_2$, при этом основная часть нульвалентного магния диффундировала вглубь от поверхности образца.

Как уже отмечалось, цирконий, находящийся в контакте с водными растворами электролитов при потенциале разомкнутой цепи, т.е. в условиях самопроизвольной коррозии, покрывается оксидной пленкой толщиной от 5 до 15 нм. Именно благодаря наличию этой оксидной пленки цирконий изначально находится в пассивном состоянии. По этой причине при анодной поляризации циркония на поляризационных кривых не фиксируется область так называемого активного растворения. С ростом анодной поляризации пассивирующихся металлов при достижении потенциалов, которые можно обозначить как потенциалы перепассива-

ции, начинается рост анодного тока. В случае циркония, когда оксидный слой достаточно плотный и обладает высоким омическим сопротивлением, величину потенциала, с которой начинается рост анодного тока, можно также назвать потенциалом пробоя [24, 25] по аналогии с пробоем диэлектрика или полупроводника. Начиная с потенциала пробоя процессы образования пор и других дефектов в оксидной пленке нарастают, и поэтому судить о защитных свойствах поверхностных слоев в этом случае целесообразно именно по величине потенциала пробоя $E_{\text{проб}}$ [18].

Как отмечается в [25], после достижения $E_{\text{проб}}$ на поверхности циркония параллельно может протекать несколько электрохимических процессов. Прежде всего, это рост толщины оксидной пленки и ее локальное разрушение в местах механических напряжений, растворение циркония с переходом в раствор или в приповерхностный слой его соединений в степени окисления $Zr(+4)$. Учитывая электропроводность оксидных слоев, не исключена возможность протекания реакции электрохимического выделения кислорода по суммарной реакции разряда молекул воды $2H_2O - 4e^- = O_2 + 4H^+$. Как уже упоминалось [18], анионы хлорида активно участвуют в нарушении сплошности оксидных пленок на цирконии и резко снижают величину $E_{\text{проб}}$.

На рис. 4 представлены кривые анодной потенциодинамической поляризации в ББР образцов № 1 и № 2, т.е. модифицированных оксидом магния, и образца № 0, т.е. в исходном состоянии. Можно видеть, что на представленных кривых, как и ожидалось, отсутствуют участки условно активного растворения электродов. В случае циркония и его сплавов, по аналогии с другими, так называемыми вентильными, металлами, поляризационные кривые, по сути, являются вольт-амперными характеристиками высокоомного или диэлектрического поверхностного слоя [17, 18, 24, 25]. Защитную эффективность поверхностного слоя в этом случае целесообразно, как уже отмечалось выше, характеризовать величиной потенциала пробоя.

Из рис. 4 следует, что на кривых анодной поляризации наблюдаются осцилляции тока при снятии потенциодинамических кривых. Такое явление можно связать с процессом депассивации и последующей репассивации. Депассивация происходит по дефектным местам, имеющим наименьшую толщину защитного слоя, в результате чего возрастает ток. Однако следующие за этим процессы репассивации, т.е. залечивания дефектов, приводит к падению тока.

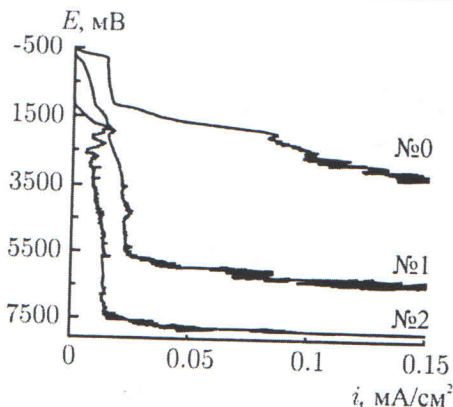


Рис. 4. Вольтамперная характеристика электродов из циркония в нейтральной среде (ББР pH = 7,4). Номера образцов соответствуют табл. 2

Из рис. 4 следует, что потенциал пробоя для образца № 0 можно принять близким к $E_{\text{проб}} = 2$ В, в то же время для образца № 1 это значение возрастает до $E_{\text{проб}} = 6$ В, а для образца № 2 — $E_{\text{проб}} = 7,5$ В. Исходя из полученных данных можно сделать вывод, что оба смешанных защитных слоя, полученных легированием поверхностного оксида циркония оксидом магния, существенно превосходят по защитным свойствам самопроизвольно образованный оксид циркония. При этом модификация поверхностного оксида циркония оксидом магния, которая привела к образованию иной модификации ZrO_2 , еще более усиливает защитные свойства поверхностного слоя, что достигается дополнительной ЛО в атмосфере воздуха.

На рис. 5 представлены результаты электрохимических исследований в растворе Рингера. Как и следовало ожидать, присутствие в этом растворе анионов хлорида существенно уменьшает защитные свойства оксидных слоев, в том числе и после модификации поверхностного слоя оксидом магния. Тем не менее, как следует из рис. 5,

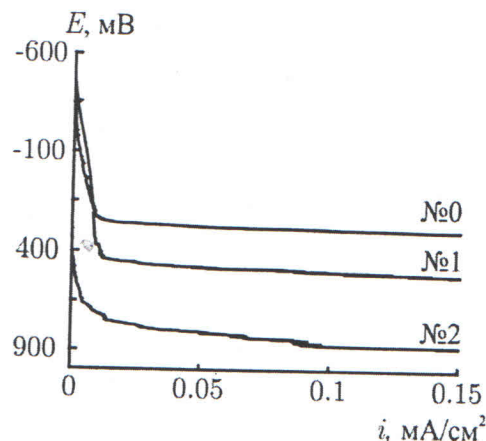


Рис. 5. Вольтамперная характеристика электродов из циркония в растворе Рингера. Номера образцов соответствуют табл. 2

оксид магния увеличивает потенциал пробоя обработанных образцов до 430—450 мВ, что заметно выше, чем получено для образцов № 0. Особенно рост защитных свойств модифицированных поверхностных слоев увеличивается после дополнительной обработки на воздухе.

Таким образом, по результатам проведенных исследований можно сделать вывод, что модификация самопроизвольно образованного оксидного слоя на поверхности сплава циркония оксидом магния по технологии ВЛС повышает антикоррозионные свойства исследованных образцов.

Выводы

Изучены структура, состав и защитные свойства оксидных слоев на сплаве циркония с ниобием (1% (мас.)).

Показана возможность повышения защитных свойств оксидных слоев в условиях электрохимической коррозии в модельных нейтральных средах путем модификации естественно образованных оксидов циркония оксидами магния по технологии ВЛС.

Обоснованы предположения, что в ходе модификации поверхностных оксидов циркония оксидом магния изменяется кристаллическая структура исходного оксида циркония.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Иванова С.В., Глаговский Э.М., Орлов В.К., Шлепов И.А., Никоноров К.Ю., Рожко В.В., Глебов В.А., Бецофен С.Я. Повышение эксплуатационных свойств циркониевых компонентов активных зон легководных реакторов нового поколения с использованием нанотехнологий // *Ядерная физика и инжиниринг*. 2011. Т. 2. № 3. С. 224—234.
- Некрасова Н.Е., Кругликов С.С. О связи коррозионной стойкости и электрофизических свойств оксидных пленок на сплаве циркония // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2011. Т. 47. № 6. С. 668—672 (Nekrasova N. E., Kruglikov S.S. // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2011. Vol. 47. No 6. P. 793—796).
- Motta A.T., Couet A., Comstock R.J. Corrosion of Zirconium Alloys Used for Nuclear Fuel Cladding // *Annu. Rev. Mater. Res.* 2015. Vol. 45. P. 311—343.
- Ikarashi Y., Toyoda K., Kobayashi E., Doi H., Yoneyama T., Hamanaka H., Tsuchiya T. Improved Biocompatibility of Titanium—Zirconium (Ti—Zr) Alloy: Tissue Reaction and Sensitization to Ti—Zr Alloy Compared with Pure Ti and Zr in Rat Implantation Study // *Materials Transactions*. 2005. Vol. 46. No 10. P. 2260—2267.
- Тодт Ф. Коррозия и защита от коррозии. Коррозия металлов и сплавов. Методы защиты от коррозии. М.: Химия, 1966.
- Миллер Г.Л. Цирконий. М.: Изд-во иностранной литературы, 1955. 392 с.
- Шрайер Л.Л. Коррозия. М.: Металлургия, 1981. 632 с.
- Блюменталь У.Б. Химия циркония. М.: Изд-во иностранной литературы, 1963. 345 с.
- Способ защиты от коррозии. А. с. СССР № 956219 СССР / Вдовин С.Ф., Решетников С.М., Шемякин В.Н., Головачев М., Круткина Т.Г. 1982.
- Елшина Л.А., Кудяков В.Я., Малков В.Б., Молчанова Н.Г., Антонов Б.Д. Механизм образования тонких оксидных покрытий и нанопорошков при анодном оксидировании циркония в расплавленных солях // *Защита металлов*. 2008. Т. 44. № 3. С. 276—282.
- Добромыслов А.В., Талуц Н.И. Структура циркония и его сплавов. Екатеринбург: Наука. Уральское отделение, 1997. 228 с.
- Оковитый В.В. Выбор оксидов для стабилизации диоксида циркония при получении теплозащитных покрытий // *Наука и техника*. 2015. № 5. С. 26—32.
- Башкова И.О., Харанжевский Е.В., Решетников С.М., Гильмутдинов Ф.З. Коррозионно-электрохимическое поведение циркония, подвергнутого лазерному короткоимпульсному облучению // *Химическая физика и мезоскопия*. 2016. Т. 18. № 1. С. 69—78.
- Харанжевский Е.В., Ипатов А.Г., Климова И.Н., Стрелков С.М. Лазерное спекание ультрадисперсных порошковых материалов на основе железа // *ФММ*. 2009. Т. 108. № 5. С. 534—540.
- Решетников С.М., Харанжевский Е.В., Кривилев М.Д., Садионов Э.Е. Коррозионно-электрохимическое поведение композитных слоев на основе железа, полученных лазерным спеканием // *Коррозия: материалы, защита*. 2010. № 9. С. 33—38.
- Li C., Zheng Y.F., Zhao L.C. Electrochemical corrosion behavior of Ti—Ni—Nb alloy // *Materials Science and Engineering A*. 2006. Vol. 438—440. P. 504—508.
- Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии / Под ред. И.В. Семеновой. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2002.
- Колотыркин Я.М., Гильман В.А. Влияние ионов хлора на электрохимическое и коррозионное поведение циркония // *Доклады АН СССР*. 1961. Т. 137. № 3. С. 642—645.
- Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание в 4 т. Т. III. Кн. 1. М.: Наука, 1981. 471 с.
- Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание в 4 т. Т. IV. Кн. 1. М.: Наука, 1982. 623 с.
- Krivilyov M., Kharanzhevskiy E., Reshetnikov S., Beyers L.J. Thermodynamic Assessment of Chrome-Spine Formation in Laser-Sintered Coatings with Cr₂O₃ Particles // *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*. 2016. Vol. 47. No 3. P. 1573—1582.
- Kharanzhevskiy E., Reshetnikov S. Chromium oxide dissolution in steels via short pulse laser processing // *Appl. Phys. A*. 2014. Vol. 115. P. 1469—1477.
- Самсонов Г.В., Борисова А.Л., Жидкова Т.Г. и др. Физико-химические свойства окислов: Справочник. М.: Металлургия, 1978. 472 с.
- Давыдов А.Д. Нарушение пассивности вентильных металлов под действием агрессивных ионов // *Защита металлов*. 2001. Т. 37. № 5. С. 471—476.
- Атанасянц А.Г. Анодное поведение металлов. М.: Металлургия, 1989. 151 с.