



Обработка металлов (технология • оборудование • инструменты)

Сайт журнала: http://journals.nstu.ru/obrabotka_metallov



Износостойкость и коррозионное поведение Cu-Ti-покрытий в растворе SBF

Александр Бурков^a, Максим Дворник^b, Мария Кулик^{c, *}, Александра Быцур^d

Хабаровский Федеральный исследовательский центр ДВО РАН, ул. Тихоокеанская, 153, г. Хабаровск, 680042, Россия

^a <https://orcid.org/0000-0002-5636-4669>, burkovalex@mail.ru; ^b <https://orcid.org/0000-0002-1216-4438>, maxxxx80@mail.ru;
^c <https://orcid.org/0000-0002-4857-1887>, marijka80@mail.ru; ^d <https://orcid.org/0009-0005-4750-7970>, alex_btsr@mail.ru

ИНФОРМАЦИЯ О СТАТЬЕ

УДК 621.793.71

История статьи:

Поступила: 20 мая 2024

Рецензирование: 22 июня 2024

Принята к печати: 08 июля 2024

Доступно онлайн: 15 сентября 2024

Ключевые слова:

Cu-Ti-покрытие

Электроискровое легирование

Раствор SBF

Коэффициент трения

Коррозия

Износ

Финансирование

Работа выполнена за счет средств гранта Российского научного фонда № 23-23-00032.

АННОТАЦИЯ

Введение. В настоящее время титан и его сплавы стали наиболее популярными металлическими имплантируемыми биоматериалами. Однако главным недостатком титановых сплавов является низкая износостойкость по причине высокой вязкости. Известно, что медно-титановые покрытия эффективно улучшают антибактериальные свойства титанового сплава и при этом повышают его износостойкость. **Цель работы:** изучение влияния раствора, имитирующего жидкость организма (SBF), на коррозионные свойства, коэффициент трения и интенсивность изнашивания медно-титановых покрытий, полученных методом электроискрового легирования на титановом сплаве Ti6Al4V. **Методы исследования.** Медно-титановые покрытия были приготовлены на титановом сплаве методом электроискрового легирования с использованием не локализованного электрода, состоящего из медных и титановых гранул в различных соотношениях. Фазовый состав покрытий изучался с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-7 в Cu-Kα-излучении. Анти-септическую активность приготовленных покрытий изучали на грамотрицательной культуре Escherichia coli. Потенциодинамические испытания проводились в растворе SBF с использованием потенциостата Р-40Х с модулем измерения импеданса. Содержание металлов в растворе SBF после погружения образцов измеряли с помощью масс-спектрометра ICP-MS 2000. Трибологическое поведение покрытий исследовалось в растворе SBF согласно стандарту ASTM G99-17 по схеме «шар на диске» при нагрузках 10 и 25 Н. Исследование микроструктуры поверхности изношенных покрытий проведено на растровом электронном микроскопе Vega 3 LMN. Энергодисперсионный спектрометр X-max 80 использовался для микроанализа поверхности образцов после испытания на изнашивание. **Результаты и обсуждение.** Показано, что бактерицидная активность медно-титановых покрытий к непатогенной культуре Escherichia coli монотонно повышалась с ростом содержания меди. С ростом концентрации меди плотность тока коррозии покрытий повышалась от 3,455 до 17,570 мкА/см². Показано, что раствор SBF многократно ускоряет износ титанового сплава вследствие его взаимодействия с электролитом по механизму окислительного изнашивания. Применение Cu-Ti-покрытий позволяет уменьшить коэффициент трения и многократно снизить износ титанового сплава Ti6Al4V в условиях присутствия электролита.

Для цитирования: Износостойкость и коррозионное поведение Cu-Ti-покрытий в растворе SBF / А.А. Бурков, М.А. Дворник, М.А. Кулик, А.Ю. Быцур // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2024. – Т. 26, № 3. – С. 234–249. – DOI: 10.17212/1994-6309-2024-26.3-234-249.

Введение

Титан и титановые сплавы применяются во многих отраслях народного хозяйства из-за их выдающихся механических свойств (высокой прочности, низкой плотности) и коррозионной устойчивости [1]. В настоящее время титан и его сплавы стали более популярными метал-

лическими имплантируемыми биоматериалами по сравнению с нержавеющей сталью и кобальтовыми сплавами из-за лучших механических свойств, высокой коррозионной стойкости и биосовместимости [2]. Титановые сплавы преимущественно применяются для ортопедических и зубных имплантатов. Известно, что частота отторжения титановых имплантатов составляет 5–10 % в течение 15 лет [3]. Биоинертность является одной из основных причин плохой остеоинтеграции сплавов на основе титана. Поэтому для успешного использования титановых сплавов в зубных протезах или искусствен-

*Адрес для переписки

Кулик Мария Андреевна, м.н.с.

Хабаровский Федеральный исследовательский центр Дальневосточного отделения Российской академии наук,

ул. Тихоокеанская, 153,

680042, г. Хабаровск, Россия

Тел.: 8 (4212) 22-69-56, e-mail: marijka@mail.ru

ных суставах еще предстоит преодолеть некоторые препятствия.

Главный недостаток титановых сплавов – низкая износостойкость, что приводит к выделению продуктов изнашивания в организм пациента. Другим недостатком титана является отсутствие антибактериальных свойств, что может привести к инфекции или воспалению при клиническом применении и даже к неудачной имплантации [4, 5]. Антибактериальное покрытие может уменьшить инфекции и воспаления, вызванные хирургическим загрязнением [6]. Известно, что медно-титановые покрытия эффективно улучшают антибактериальные свойства титанового сплава и при этом повышают его износостойкость [7, 8]. Cu-Ti-покрытия наносят методами магнетронного напыления [9–12], плазменного напыления [6] и электроискровым легированием (ЭИЛ) [13].

ЭИЛ – это высокоэнергетический процесс, основными преимуществами которого являются металлургическая связь формируемого покрытия с подложкой, возможность выбора толщины покрытия (от нескольких единиц до нескольких десятков микрон), слабое термическое влияние на материал основы и простое оборудование, не требующее вакуума [14]. В основе технологии ЭИЛ лежит множество низковольтных электрических разрядов, проходящих между электродом и обрабатываемой деталью в газовой среде. Во время разряда на поверхности катода образуется микрованна расплавленного металла, в которую переносится материал с анода, это называется «полярный перенос». В результате конвективного и диффузионного перемешивания материалов анода и катода обеспечивается высокая адгезия покрытия к подложке. Слабое термическое влияние на подложку обусловлено малым временем существования разряда ($\leq 10\text{--}4$ с) [15, 16].

В данной работе применялся нелокализованный электрод, который обеспечивает автоматизацию ЭИЛ-обработки. Концепция нелокализованного электрода основана на использовании набора миллиметровых гранул в качестве источника осаждаемого материала [17–19]. Ранее мы наносили Cu-Ti-покрытия методом электроискрового легирования с использованием нелокализованного электрода (ЭИЛНЭ) [20, 21] и исследовали их поведение при изнашивании в режиме сухого скольжения. Однако в литературе отсутствуют сведения о коррозионном и трибологическом поведении медно-титановых покрытий в физиологических растворах, притом что известно о существенном влиянии электролитов на коэффициент трения, механизм износа материалов и коррозионные свойства.

Цель исследования: изучение влияния раствора, имитирующего жидкость организма (SBF), на коррозионные свойства, коэффициент трения и интенсивность изнашивания медно-титановых покрытий, полученных методом электроискрового легирования титанового сплава Ti6Al4V.

Методика исследований

Медно-титановые покрытия были приготовлены методом ЭИЛ с использованием нелокализованного электрода (НЭ) в качестве анода. Он состоял из набора гранул титанового BT1-00 и медного М0 сплавов цилиндрической формы ($d = 4 \pm 0,5$ мм, $h = 4 \pm 1$ мм). Состав пяти НЭ с различным соотношением титановых и медных гранул представлен в табл. 1. Цилиндры ($h = 10$ мм, $d = 12$ мм) из промышленного титанового сплава Ti6Al4V использовались в качестве подложки (катод). Перед нанесением покрытий подложки обрабатывались на абразивной бумаге

Таблица 1

Table 1

Состав набора гранул для нанесения покрытий

Composition of a set of granules for coating

Обозначение образцов	Cu10	Cu30	Cu5	Cu70	Cu90
Cu, ат. %	10	30	50	70	90
Ti, ат. %	90	70	50	30	10

P600, затем поочередно промывались в воде и спирте с использованием ультразвуковой ванны и высушивались в сушильном шкафу при 90 °С. Наборы гранул засыпалась в титановый контейнер, в центре которого размещалась подложка. Подложка и контейнер подсоединялись к отрицательному и положительному выводу генератора импульсов соответственно. Подложке и контейнеру с гранулами с помощью двигателей придавалось вращение во взаимно противоположном направлении с частотой 60 об/мин.

Параметры работы генератора импульсов были следующие: длительность импульсов 100 мкс, частота повторения 1 кГц, напряжение 30 В, амплитуда импульсов тока 110 А. Окисление и азотирование поверхности во время нанесения покрытия устраняли подачей аргона в пространство контейнера с гранулами. Каждый набор гранул прирабатывался на незаменяемом катоде ~2 часа. Процесс обработки одного образца продолжался 10 минут. Методика осаждения Cu-Ti-покрытий подробно описана в работах [19–21].

Рентгенофазовый анализ образцов выполнен на рентгеновском дифрактометре ДРОН-7 при скорости сканирования 0,05° в секунду с использованием медной трубки. Для исследования антимикробной активности Cu-Ti-покрытий на мясопептонном агаре (МПА) была культивирована непатогенная культура кишечной палочки (*Escherichia coli*). В стерильные чашки Петри ($d = 100$ мм) были помещены тестовые образцы. На поверхность каждого образца капали 0,04 мл культивированной культуры с концентрацией 10^5 КОЕ/мл. Инкубирование образцов проводилось 24 ч при относительной влажности ≥ 90 %, температурный режим поддерживался на уровне 36 °С. Далее раствором фосфатного буфера (1,6 мл) проводили смыв бактерий с поверхности образцов. Для подсчета колоний выживших бактерий по-

сле были получены суспензии, которые далее наносили на чашку Петри с МПА и в течение 24 ч проводили инкубирование при температурном режиме ~36 °С. Коррозионные и триботехнические испытания выполнялись в растворе SBF (табл. 2), состав которого близок к плазме крови человека [22]. Потенциодинамические испытания осуществлялись с помощью потенциостата Р-40Х, оснащенного модулем измерения импеданса (Electro Chemical Instruments, Россия). Электрод Ag/AgCl выступал электродом сравнения, платиновый электрод ЭТП-02 являлся противозлектродом, а титановые образцы с покрытиями включались в качестве рабочего электрода. Площадь экспозиции образцов составляла 1 см², скорость сканирования – 4 мВс⁻¹ в диапазоне –0,8...0 В. Концентрацию металлов в растворе SBF после погружения образцов измеряли с помощью масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS 2000). Образцы Cu-Ti-покрытий с экспонируемой площадью поверхности 2,88 см² погружали в 50 мл раствора SBF при комнатной температуре на 24 ч.

Трибологические испытания проведены по стандарту ASTM G99-17 по схеме «шар на диске» при трении скольжения в растворе SBF, в качестве контртела использовали диск из быстрорежущей стали Р6М5 на скорости вращения 3 об/с, диаметр окружности скольжения составлял 5 см при нагрузках 10 и 25 Н. Перистальтический насос подавал в зону трения раствор SBF со скоростью 1 мл/мин. Для каждого образца проведено по пять измерений коэффициента трения и износостойкости. Исследование микроструктуры поверхности изношенных покрытий выполнено на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Vega 3 LMN. Энергодисперсионный спектрометр (ЭДС) X-max 80 (Oxford Instruments, Великобритания) использовался для микроанализа поверхности образцов после испытания на изнашивание.

Таблица 2

Table 2

Концентрация ионов в жидкости SBF

Ion concentration in SBF solution

Ионы	HPO_4^{2-}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	HCO_3^-	K^+	Na^+	Cl^-
Концентрация, мг/л	1,00	1,50	2,50	4,20	5,00	142,00	148,80

Результаты и их обсуждение

Под воздействием электрических разрядов, протекающих между медной и титановой гранулами, их поверхностные слои плавятся и между ними происходит интенсивный обмен веществом. Предварительная приработка НЭ приводит к образованию вторичной структуры на поверхности всех гранул, представленной медно-титановым слоем, подобным покрытию на подложке. В процессе нанесения образцов возникают разряды между гранулой и подложкой, и на ее поверхность переносится медно-титановый состав вторичной структуры гранулы, а не чистая медь или титан, как в случае традиционной ЭИЛ-обработки титанового сплава медным электродом, или наоборот. Кроме того, в отличие от традиционного ЭИЛ при использовании НЭ образовавшиеся эрозионные частицы Cu-Ti остаются в системе и могут повторно участвовать в процессе формирования покрытия.

При протекании электрического разряда между гранулой и подложкой формируется ми-

крованна расплава на катоде, в которую переносится расплавленный материал гранулы и смешивается с материалом подложки. В ходе прохождения разряда на катоде формируется динамическое равновесие, когда в микрованну расплава приходит больше материала, чем из нее уходит в результате эрозии. После окончания разряда материал микрованны кристаллизуется, формируя покрытие. Таким образом, толщина сформированного ЭИЛ-покрытия определяется глубиной микрованны расплава на катоде на момент окончания разряда [23]. Средняя толщина нанесенных Cu-Ti-покрытий составляла от 32,3 до 49,3 мкм (табл. 3). Зависимость средней толщины покрытия от концентрации меди в НЭ имела вид параболы с максимумом для образца Cu70. Это можно объяснить близостью данного соотношения меди и титана к эвтектической точке диаграммы состояния Cu-Ti: вторичная структура на поверхности гранул НЭ для образца Cu70 имела самую низкую температуру плавления [24].

Таблица 3

Table 3

Толщина и шероховатость медно-титановых покрытий

Thickness and roughness of Cu-Ti coatings

Параметры	Образцы				
	Cu10	Cu30	Cu50	Cu70	Cu90
Средняя толщина, мкм	32,3 ± 9,9	32,4 ± 7,4	43,7 ± 9,4	49,3 ± 8,3	45,2 ± 13,2
Шероховатость, R_a , мкм	6,3 ± 1,4	6,8 ± 1,6	6,9 ± 0,9	7,3 ± 1,1	7,5 ± 1,1

На рис. 1 представлены участки рентгеновских дифрактограмм медно-титановых покрытий. В составе полученных покрытий наблюдаются медь, α Ti и интерметаллиды Ti_2Cu , CuTi и Cu_3Ti . С ростом доли медных гранул в НЭ осажденные покрытия обогащались медью и богатыми ею интерметаллидами. Фаза CuTi наблюдается во всех покрытиях. Она также наблюдалась в работах по магнетронному напылению [12]. Известно, что наиболее твердой фазой является Ti_2Cu ($746,9 \pm 67,7$ HV), тогда как фаза CuTi гораздо мягче ($298,2 \pm 20,7$ HV) [25]. Твердость фазы наиболее богатой медью Cu_3Ti занимает промежуточное положение: 544,34 HV [26]. В составе образцов, богатых медью (Cu70

и Cu90), преобладала фаза металлической меди. Таким образом, изменением соотношения медных и титановых гранул в НЭ можно варьировать фазовый состав осаждаемых покрытий.

На рис. 2 показаны потенциодинамические поляризационные кривые сплава Ti6Al4V с Cu-Ti-покрытиями и без покрытий в растворе SBF при комнатной температуре. По tafelевским наклонам поляризационных кривых рассчитаны величины потенциала коррозии E_{corr} и плотности тока коррозии I_{corr} , которые приведены в табл. 4. Результаты показывают, что с ростом содержания меди в составе покрытия E_{corr} снижался. Установлено, что покрытия Cu10–Cu70 имеют более высокий потенциал коррозии, чем

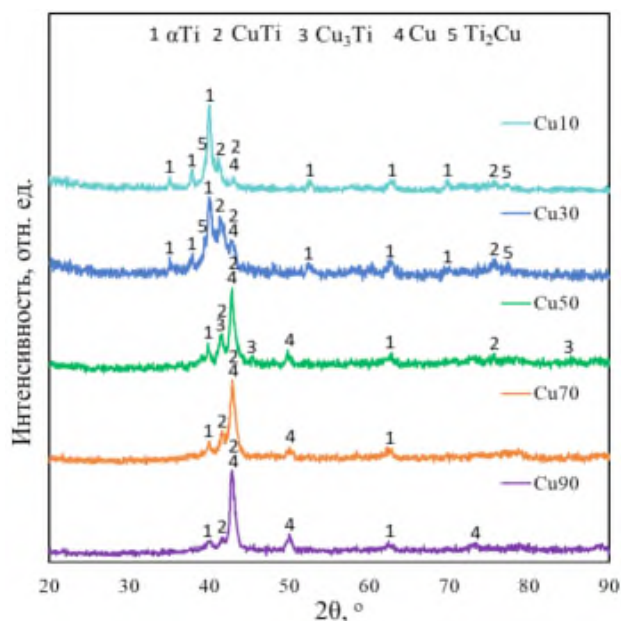


Рис. 1. Результаты рентгенофазового анализа Cu-Ti-покрытий

Fig. 1. Results of X-ray analysis of Cu-Ti coatings

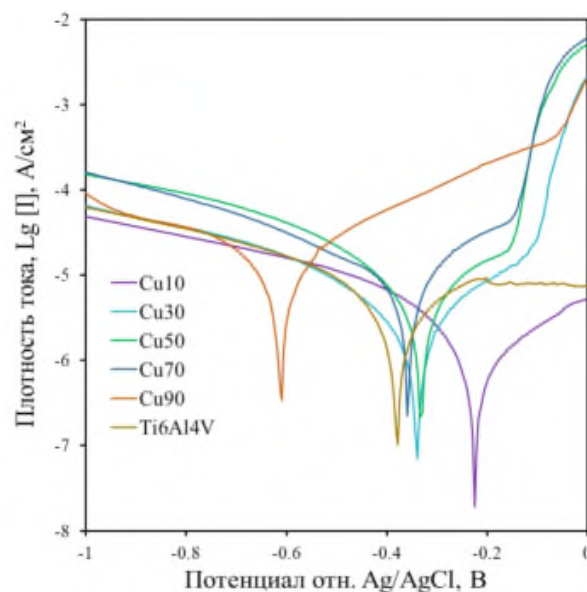


Рис. 2. Поляризационные графики Cu-Ti-покрытий и сплава Ti6Al4V в растворе SBF

Fig. 2. Polarization plots of Cu-Ti coatings and Ti-6Al-4V alloy in SBF solution

Таблица 4

Table 4

Концентрация меди в составе Cu-Ti-покрытий и их коррозионные параметры в растворе SBF
Copper concentration in the composition of Cu-Ti coatings and its corrosion parameters in SBF solution

Параметр	Образцы					
	Ti6Al4V	Cu10	Cu30	Cu50	Cu70	Cu90
E_{corr} , В	-0,38	-0,23	-0,34	-0,33	-0,36	-0,61
I_{corr} , мкА/см ²	9,00	3,46	7,05	8,75	8,45	17,57
Концентрация меди, ат. %	—	12,5	24,3	36,8	61,4	74,1

подложка, т. е. они более благородны. Из-за этого между покрытием и подложкой может образовываться гальваническая пара, где подложка будет подвергаться анодной коррозии. Плотность тока коррозии определяет скорость коррозии материала. При увеличении концентрации титана в составе покрытий I_{corr} снижалась с 17,570 до 3,455 мкА/см². Показано, что для всех покрытий, кроме Cu90, I_{corr} была ниже, чем для сплава Ti6Al4V. Таким образом, поляризационные испытания указывают на повышение коррозионной стойкости сплава Ti6Al4V при применении электроискровых Cu-Ti-покрытий с содержанием меди менее 70 ат. %. Коррозионную устойчивость Cu-Ti-композиций принято связывать с пассивационной пленкой Cu₂O, которая устой-

чива к воздействию ионов Cl⁻ из-за формирования нерастворимого хлорида меди (I) [27].

Для более подробного изучения коррозионных характеристик всех образцов использовали спектроскопию электрохимического импеданса (СЭИ), которую можно отнести к неразрушающим методам контроля из-за слабого напряжения и низкого тока, протекающего через исследуемый образец [28]. На рис. 3 представлены экспериментальные результаты по СЭИ. Как правило, емкостная дуга на графике Найквиста объясняется реакциями переноса заряда, происходящими на границе раздела металл/раствор или связанными с особенностями поверхностного пассивного слоя. Известно, что при увеличении радиуса емкостной дуги перенос заряда

затрудняется, это положительно сказывается на коррозионной стойкости материала [29]. Радиус емкостной дуги образцов увеличивался в ряду Cu90, Cu70, Cu50, Cu30, Cu10 (рис. 3, а, б), т. е. перенос заряда монотонно затруднялся с уменьшением концентрации меди в Cu-Ti-покрытиях. В то же время все образцы с Cu-Ti-покрытиями имели меньший радиус емкостной дуги, чем необработанная подложка. Как следует из диаграммы импеданса Боде, для сплава Ti6Al4V спектр в среднем диапазоне частот ($10^{-1} \dots 10^3$ Гц) имеет широкую линейную область, что указывает на

формирование однослойного пассивного слоя в растворе SBF (рис. 3, б), тогда как в покрытиях линейная область сужалась с ростом концентрации меди, что свидетельствует о формировании дополнительных пассивных слоев. Показано, что с ростом концентрации меди в НЭ снижается емкость барьерного слоя на поверхности покрытий, на это указывает уменьшение угла наклона соответствующих кривых в координатах $\log[Z]$ от $\log[f]$.

Известно, что в общем случае антикоррозионные свойства материала находятся в прямой

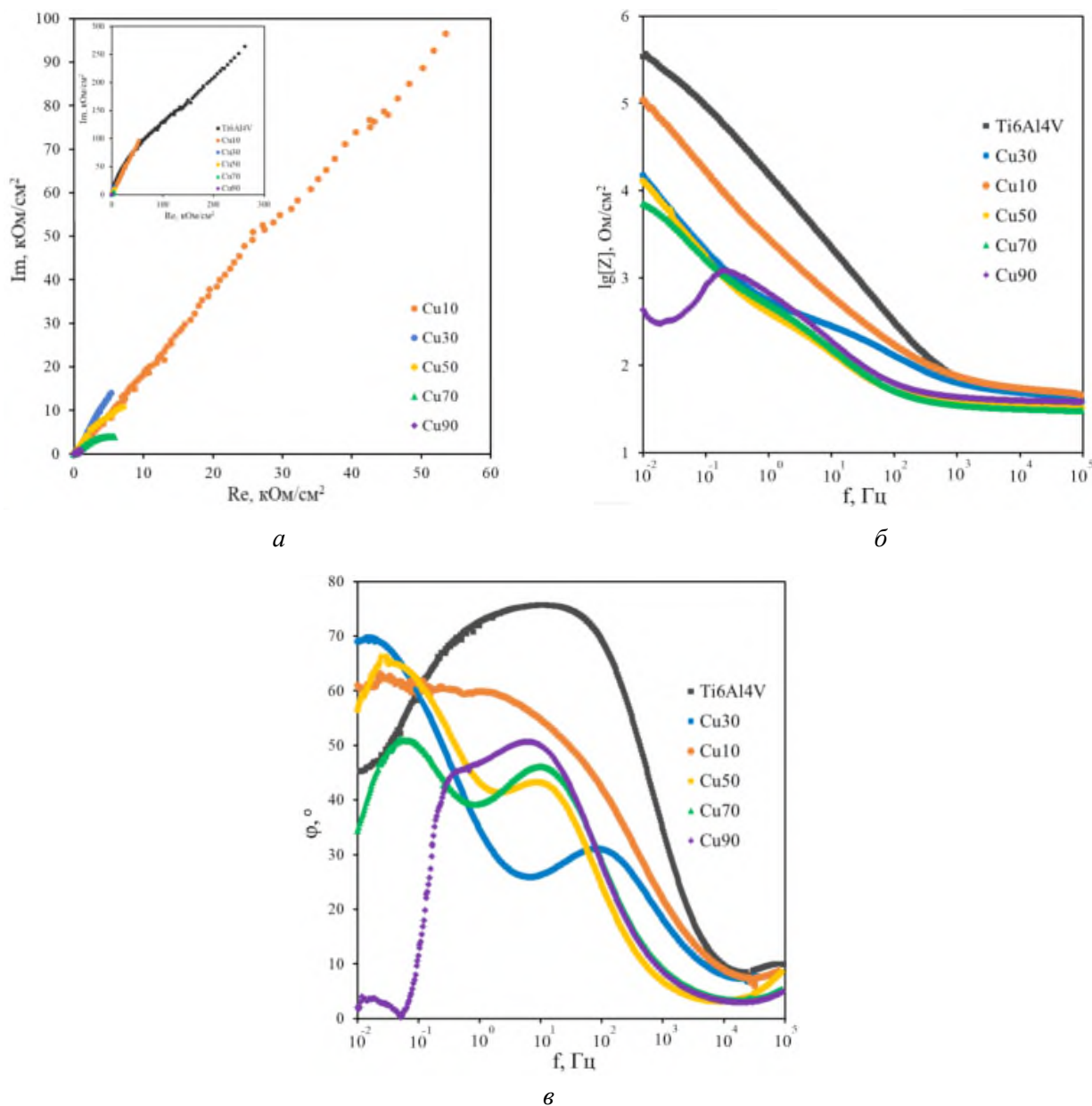


Рис. 3. Импедансные графики Cu-Ti-покрытий в координатах Найквиста (а), полного импеданса Боде (б) и фазового угла (в)

Fig. 3. Impedance plots of Cu-Ti coatings in Nyquist coordinates (a), total Bode impedance (b) and phase angle (c)

зависимости от сопротивления барьерного слоя и в обратной зависимости от его емкости [30]. Компактность формируемой оксидной пленки определяют по величине выпуклости в среднем диапазоне частот на графике фазового угла Боде (рис. 3, в). Для сплава Ti6Al4V величина выпуклости была выше 75°. Известно, что значение фазового угла для идеального конденсатора составляет 90°. При данном значении фазового угла на поверхности присутствует идеально плотная оксидная пленка, которая может эффективно ингибировать процессы переноса заряда [31]. Для всех образцов с медно-титановыми покрытиями наибольшие значения фазового угла были ниже 60°. Это свидетельствует о том, что оксидная пленка, формирующаяся на поверхности медно-титановых покрытий, была более рыхлой по сравнению с титановым сплавом. Причем у покрытий выпуклость имеет два максимума, что говорит о более сложной оксидной пленке по сравнению с титановым сплавом. Сравнивая ширину выпуклости на графиках фазового угла, можно заключить, что она монотонно уменьшается с ростом концентрации меди в покрытиях. Стабильность формируемой на образцах оксидной пленки снижалась при уменьшении концентрации титана. В целом результаты импедансной спектроскопии с хорошо согласуются с потенциодинамическими данными образцов (табл. 4). Таким образом, в растворе SBF медно-титановые покрытия Cu10–Cu70 обладают лучшей коррозионной стойкостью по сравнению с титановым сплавом, но формируемые на них барьерные пленки более проницаемы, чем на сплаве Ti6Al4V.

В табл. 5 показана концентрация растворенных ионов меди после погружения образцов с Cu-Ti-покрытиями в раствор SBF на 24 ч. Можно обнаружить, что концентрация ионов меди находилась в диапазоне от 98,6 до 484,9 мкг/дм³ с минимумом у образца Cu50 и максимумом – у Cu70. Согласно работам по медно-титановому сплаву (Ti – 5 вес. % Cu) выделение ионов меди в раствор 0,9 вес. % NaCl после анодирования находилось в диапазоне от 52 до 239 мкг/дм³ [32], а после кислотного травления – от 26 до 386,9 мкг/дм³ [33], несмотря на то что концентрация меди в сплаве была кратно меньше, чем в случае наших покрытий. Безопасная концентрация меди в питьевой воде, согласно Всемир-

Таблица 5

Table 5

Содержание металлов, выделившихся с образцов в раствор SBF

Content of metals released from the samples into the SBF solution

Образцы	Концентрация металлов, мкг/дм ³			
	Al	Ti	V	Cu
Cu10	188,45	1,67	6,15	193,98
Cu30	57,98	3,71	4,39	243,50
Cu50	54,14	1,17	6,82	98,55
Cu70	198,02	0,90	3,88	484,92
Cu90	98,37	5,17	4,69	145,15

ной Организации Здравоохранения, составляет менее 2 мг/дм³ [34]. Таким образом, концентрации меди, выделяемые в раствор SBF из разработанных Cu-Ti-покрытий, многократно ниже допустимых значений, и поэтому они могут применяться в качестве биосовместимых покрытий. Другим значимым элементом является алюминий, который выделяется из сплава Ti6Al4V и накапливается в организме пациентов с имплантатами. Несмотря на невысокую концентрацию алюминия в сплаве Ti6Al4V (~ 6 вес. %), он выделялся с поверхности образцов в сопоставимых с медью количествах.

Антимикробная активность (АА) образцов с медно-титановыми покрытиями была рассчитана по методике [35] в соответствии с выражением

$$AA = \frac{(A - B) \cdot 100}{A},$$

где A – число бактериальных колоний в чашке Петри для металла сравнения; B – число бактериальных колоний в чашке для бактерицидного металла.

Согласно проведенным расчетам антимикробная активность Cu-Ti-покрытий к культуре непатогенной *Escherichia coli* монотонно возрастала с $25,5 \pm 4,2$ до $62,8 \pm 5,4$ % (рис. 4). В реальных условиях использования более длительный контакт (более 24 ч) среды с поверхностью медно-титановых покрытий приведет к ее полному обеззараживанию. Результат эксперимента показал, что все осажденные Cu-Ti-покрытия проявили бактерицидную активность. Самая высокая концентрация меди в составе образца Cu90 привела к тому, что у него наблюдалась наибольшая

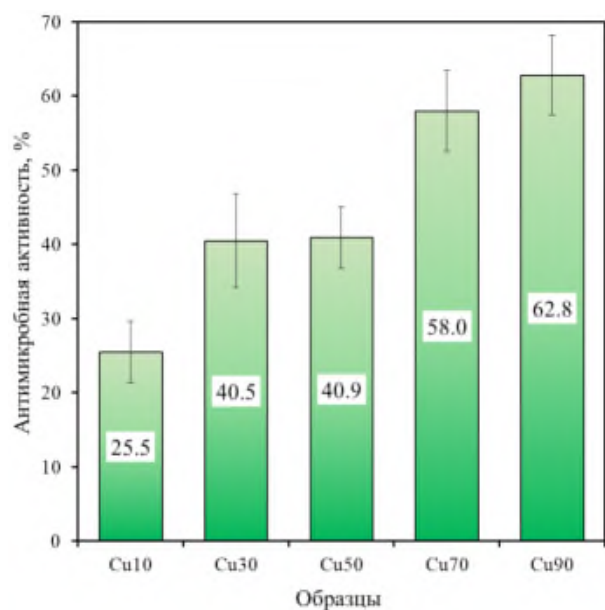


Рис. 4. Антибактериальная активность (АА)

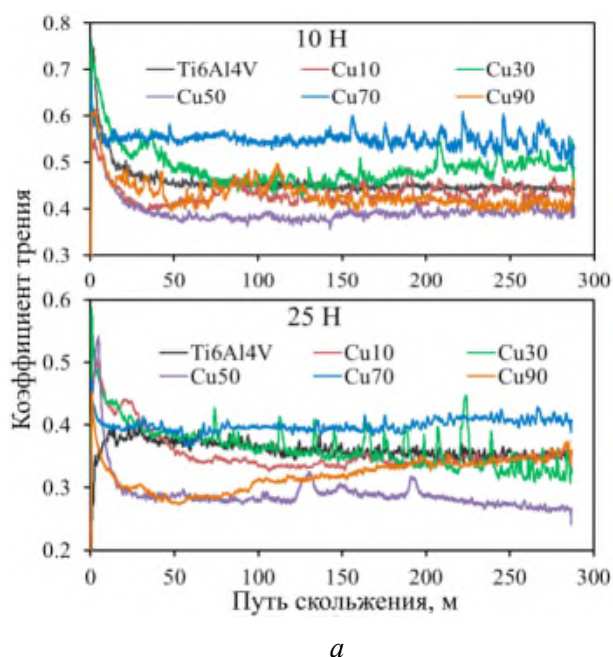
Fig. 4. Antibacterial activity (AA)

бактерицидная активность. Образец Cu50 является оптимальным с позиции низкой концентрации высвобождающихся ионов меди и достаточной антимикробной активности.

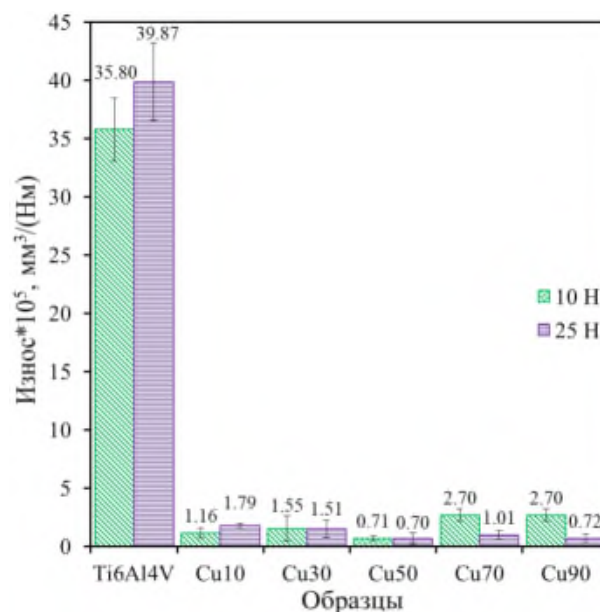
Результаты трибологических испытаний медно-титановых покрытий по сравнению со сплавом Ti6Al4V в растворе SBF при нормальных нагрузках 10 и 25 Н приведены на рис. 5. Установлено, что при повышении прикладываемой

емой нагрузки с 10 до 25 Н средние величины коэффициента трения (K_T) титанового сплава Ti6Al4V снижались от 0,45 до 0,36 (рис. 5, а). Схожим образом уменьшалась сила трения при изнашивании Cu-Ti-покрытий с увеличением удельной нагрузки. Так, средние величины K_T Cu-Ti-покрытий при 10 Н находились в диапазоне от 0,39 до 0,55, тогда как при 25 Н – в диапазоне от 0,28 до 0,40 (табл. 6). Это приводит к выводу о том, что часть прилагаемой нагрузки компенсируется давлением набегающего потока жидкости. Наиболее высокие значения K_T при обеих нагрузках наблюдались у образца Cu70, а наиболее низкие – у Cu50. Применение последнего позволяет снизить силу трения сплава Ti6Al4V на 14–21 %. Ранее при нагрузке 25 Н нами было установлено, что K_T медно-титановых покрытий без SBF был намного выше и находится в диапазоне от 0,73 до 0,96. Более того, K_T покрытий при сухом изнашивании был значительно выше, чем у сплава Ti6Al4V [19].

На рис. 5, б показаны диаграммы величин износа образцов из титанового сплава с медно-титановыми покрытиями в растворе SBF. Интенсивность изнашивания образцов с Cu-Ti-покрытиями укладывалась в интервале от $0,71 \cdot 10^{-5}$ до $2,70 \cdot 10^{-5}$ мм³/Нм при нагружении в 10 Н и от $0,70 \cdot 10^{-5}$ до $1,79 \cdot 10^{-5}$ мм³/Нм при 25 Н. При



а



б

Рис. 5. Коэффициент трения (а) и износ (б) Cu-Ti-покрытий и сплава Ti6Al4V в растворе SBF при различных нагрузках

Fig. 5. Friction coefficient (а) and wear rate (б) of Cu-Ti coatings and Ti-6Al-4V alloy in SBF solution under various loads

Таблица 6

Table 6

Усредненные величины K_T образцов с покрытиями в растворе SBF

Averaged COF values of samples with coatings in SBF solution

Нагрузка, Н	Образцы					
	Ti6Al4V	Cu10	Cu30	Cu50	Cu70	Cu90
10	0,449	0,430	0,480	0,387	0,548	0,425
25	0,361	0,346	0,358	0,284	0,399	0,320

обеих нагрузках наибольшей износостойкостью обладало покрытие Cu50, что объясняется его наименьшим коэффициентом трения. При нагрузке 10 Н приведенный износ сплава Ti6Al4V в растворе SBF составил $3,58 \cdot 10^{-4}$ мм³/Нм, а при 25 Н – $3,99 \cdot 10^{-4}$ мм³/Нм. Таким образом, износостойкость сплава была в 13–57 раз ниже, чем у покрытий. Характерно, что износ сплава Ti6Al4V в режиме сухого скольжения при 25 Н составлял $0,75 \cdot 10^{-4}$ мм³/Нм [20], т. е. в 5,3 раза ниже, чем в растворе SBF, что согласуется с результатами работы [36]. Таким образом, раствор SBF многократно ускоряет износ титанового сплава вследствие его взаимодействия с электролитом по механизму окислительного изнашивания [36]. Продукты окисления, прежде всего рутит, могут выступать в качестве абразивных частиц, ускоряя износ титанового сплава. Сравнение интенсивности изнашивания Cu-Ti-покрытий при нагрузке 25 Н показало, что большинство образцов также имели повышенный износ в растворе SBF по сравнению с режимом сухого скольжения, за исключением покрытий Cu50 и Cu70, которые имели очень близкие величины износа в SBF и при сухом трении. Таким образом, применение Cu-Ti-покрытий для изделий из титанового сплава Ti6Al4V позволяет многократно сократить их износ и снизить коэффициент трения при эксплуатации в растворе SBF.

На рис. 6 представлены РЭМ-изображения следов изнашивания Cu-Ti-покрытий после трибологических испытаний в растворе SBF. На изношенной поверхности сплава Ti6Al4V в результате распаивания образовались следы, которые имеют вид широких борозд и царапин, что указывает на абразивный износ. В то же время имеются признаки адгезионного износа в виде участков со следами отслоения и сильной деформации. На изображениях отчетливо видно, что изношенная поверхность сплава Ti6Al4V бо-

лее шероховатая, а поверхность Cu-Ti-покрытий более гладкая. Наиболее гладкая поверхность наблюдалась в случае образца Cu50 (рис. 6, в), а наиболее рельефная – у наименее износостойкого покрытия Cu90 (рис. 6, д). В отличие от сухого трения, в растворе SBF на поверхности покрытий не наблюдается оксидных чешуек износа. Это говорит о том, что при трении в жидкости продукты окисления активно удаляются из зоны трения и защитный трибооксидный слой не сохраняется, что выражается в повышенных величинах износа по сравнению с сухим трением. Продукты износа сохранялись только в углублениях поверхности, таких как поры и трещины. По результатам ЭДС-анализа в составе продуктов износа присутствуют железо, вольфрам и хром, которые отложились на поверхности покрытий в результате интенсивного изнашивания контртела из быстрорежущей стали Р6М5 (табл. 7). Значительное количество кислорода указывает на скопления оксидов, что является следствием окислительного износа [37]. Присутствие элементов Cl, S и P объясняется участием раствора SBF в формировании продуктов износа. Концентрация кислорода снижалась в составе продуктов износа с ростом содержания меди в покрытиях, что объясняется более высоким стандартным электродным потенциалом меди по сравнению с титаном. Таким образом, основным механизмом изнашивания медно-титановых покрытий было сочетание окисления и абразивного износа, в то время как для титанового сплава был более типичен адгезионный механизм износа.

Выводы

Были приготовлены медно-титановые покрытия на титановом сплаве методом электроискрового легирования с использованием нело-

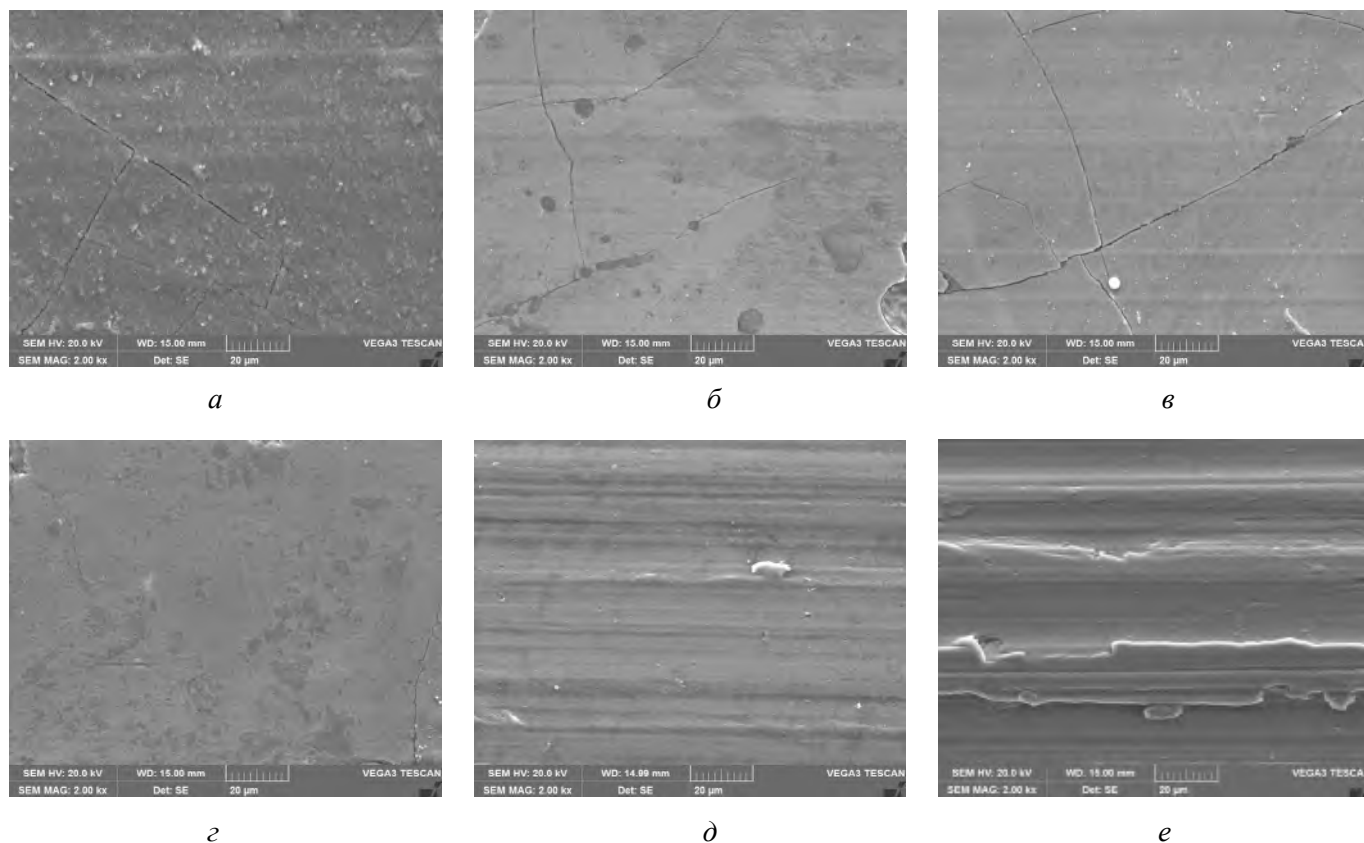


Рис. 6. РЭМ-изображения изношенной поверхности покрытий Cu-Ti после испытания на износ в растворе SBF:

a – Cu10; *б* – Cu30; *в* – Cu50; *г* – Cu70; *д* – Cu90; *е* – Ti6Al4V

Fig. 6. SEM photos of the worn surface of Cu-Ti coatings after wear testing in SBF solution:

a – Cu10; *б* – Cu30; *в* – Cu50; *г* – Cu70; *д* – Cu90; *е* – Ti6Al4V

Таблица 7

Table 7

Состав продуктов износа на поверхности покрытий и сплава Ti6Al4V
Composition of wear products on the surfaces of coatings and Ti-6Al-4V alloy

Элемент	Концентрация, ат. %					
	Cu10	Cu30	Cu50	Cu70	Cu90	Ti6Al4V
C	25,38	5,67	22,72	13,08	16,71	7,16
O	53,95	63,5	50,1	43,3	42,68	20,09
Al	–	0,47	–	0,19	0,33	4,37
P	0,07	–	0,07	–	0,08	–
S	0,1	0,19	0,12	–	0,14	0,11
Cl	0,22	0,59	0,41	0,18	0,35	0,32
Ti	1,59	12,28	11,99	37,90	26,03	63,87
V	–	0,53	–	0,87	–	3,2
Cr	0,22	0,7	0,4	0,16	0,37	–
Fe	18,02	12,61	8,43	0,39	9,86	0,88
Cu	0,38	3,02	5,62	3,93	3,24	–
W	0,07	0,44	0,14	–	0,22	–

кализированного электрода, состоящего из медных и титановых гранул в различных соотношениях. Концентрация меди в покрытиях монотонно возрастала с ростом ее содержания в электроде. Показано, что с ростом концентрации меди плотность тока коррозии покрытий повышалась с 3,455 до 17,570 мкА/см². Установлено, что в растворе SBF медно-титановые покрытия Cu10–Cu70 обладают более высоким потенциалом коррозии, лучшей коррозионной стойкостью по сравнению со сплавом Ti6Al4V, но формируемые на них пассивационные пленки более проницаемы, чем на сплаве Ti6Al4V. Все составы Cu–Ti-покрытий проявили бактерицидную активность к непатогенной культуре *Escherichia coli*. Показано, что электроискровое нанесение Cu–Ti-покрытий многократно снижает износ поверхности титанового сплава Ti6Al4V в растворе SBF. Несмотря на смазывающее действие, износ в растворе SBF является более суровым для сплава Ti6Al4V и медно-титановых покрытий по сравнению с режимом сухого изнашивания вследствие интенсивного удаления антифрикционного трибооксидного слоя. Совместное действие абразивного износа и окисления, ускоренного электролитом, было основным механизмом изнашивания медно-титановых покрытий, тогда как для сплава Ti6Al4V был более свойственен адгезионный износ.

Список литературы

1. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – a review / M. Geetha, A. Singh, R. Asokamani, A. Gogia // *Progress in Materials Science*. – 2009. – Vol. 54. – P. 397–425. – DOI: 10.1016/j.pmatsci.2008.06.004.
2. *Gepreel M.A.H., Niinomi M.* Biocompatibility of Ti-alloys for long-term implantation // *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. – 2013. – Vol. 20. – P. 407–415. – DOI: 10.1016/j.jmbbm.2012.11.014.
3. Ti6Al4V coatings on titanium samples by sputtering techniques: Microstructural and mechanical characterization / J.C. Sánchez-López, M. Rodríguez-Albelo, M. Sánchez-Pérez, V. Godinho, C. López-Santos, Y. Torres // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2023. – Vol. 952. – P. 170018. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2023.170018.
4. Involvement of in vivo induced cheY-4 gene of *Vibrio cholerae* in motility, early adherence to intestinal epithelial cells and regulation of virulence factors / R. Banerjee, S. Das, K. Mukhopadhyay, S. Nag, A. Chakraborty, K. Chaudhuri // *FEBS Letters*. – 2002. – Vol. 532. – P. 221–226. – DOI: 10.1016/S0014-5793(02)03678-5.
5. Macrophages related to dental implant failure / D. Olmedo, M.M. Fernández, M.B. Guglielmotti, R.L. Cabrini // *Implant Dentistry*. – 2003. – Vol. 12. – P. 75–80. – DOI: 10.1097/01.ID.0000041425.36813.A9.
6. Antibacterial coatings on titanium implants / L. Zhao, P.K. Chu, Y. Zhang, Z. Wu // *Journal of Biomedical Materials Research. Part B: Applied Biomaterials*. – 2009. – Vol. 91. – P. 470–480. – DOI: 10.1002/jbm.b.31463.
7. Durable self-polishing antifouling Cu–Ti coating by a micron-scale Cu/Ti laminated microstructure design / J. Tian, K. Xu, J. Hu, S. Zhang, G. Cao, G. Shao // *Journal of Materials Science & Technology*. – 2021. – Vol. 79. – P. 62–74. – DOI: 10.1016/j.jmst.2020.11.038.
8. Tribocorrosion behavior of antibacterial Ti–Cu sintered alloys in simulated biological environments / J.Q. Zhang, S. Cao, Y. Liu, M.M. Bao, J. Ren, S.Y. Li, J.J. Wang // *Rare Metals*. – 2022. – Vol. 41. – P. 1921–1932. – DOI: 10.1007/s12598-021-01943-6.
9. Preparation of multicomponent thin films by magnetron co-sputtering method: The Cu–Ti case study / B. Adamiak, A. Wiatrowski, J. Domaradzki, D. Kaczmarek, D. Wojcieszak, M. Mazur // *Vacuum*. – 2019. – Vol. 161. – P. 419–428. – DOI: 10.1016/j.vacuum.2019.01.012.
10. Microstructure, corrosion and tribological and antibacterial properties of Ti–Cu coated stainless steel / X. Jin, L. Gao, E. Liu, F. Yu, X. Shu, H. Wang // *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. – 2015. – Vol. 50. – P. 23–32. – DOI: 10.1016/j.jmbbm.2015.06.004.
11. Influence of Cu–Ti thin film surface properties on antimicrobial activity and viability of living cells / D. Wojcieszak, D. Kaczmarek, A. Antosiak, M. Mazur, Z. Rybak, A. Rusak, B. Szponar // *Materials Science and Engineering: C*. – 2015. – Vol. 56. – P. 48–56. – DOI: 10.1016/j.msec.2015.06.013.
12. Effects of the prefabricated Cu–Ti film on the microstructure and mechanical properties of the multiphase coating by thermo plasma nitriding on C17200 Cu alloy / Y. Zhu, M. Yan, Q. Zhang, Q. Wang, H. Zhuo // *Coatings*. – 2019. – Vol. 9. – P. 694. – DOI: 10.3390/coatings9110694.
13. Wang Z.Q., Wang X.R. Microstructure and flame-retardant properties of Ti–Cu coating on Tc11 prepared via electrospray deposition // *Material Engineering and Mechanical Engineering: Proceedings*



of Material Engineering and Mechanical Engineering (MEES 2015). – World Scientific, 2016. – P. 1283–1291. – DOI: 10.1142/9789814759687_0144.

14. *Radek N.* Experimental investigations of the Cu-Mo and Cu-Ti electro-spark coatings modified by laser beam // *Advances in Manufacturing Science and Technology*. – 2008. – Vol. 32. – P. 53–68.

15. *Kayali Yu., Yalçın M.C., Buyuksagis A.* Effect of electro spark deposition coatings on surface hardness and corrosion resistance of ductile iron // *Canadian Metallurgical Quarterly*. – 2023. – Vol. 62. – P. 483–496. – DOI: 10.1080/00084433.2022.2119039.

16. In-situ TIC-reinforced NI-based composite coatings fabricated by ultrasonic-assisted electrospark powder deposition / H. Zhao, Ch. Gao, Ch. Guo, B. Xu, X.Yu. Wu, J.G. Lei // *Journal of Asian Ceramic Societies*. – 2023. – Vol. 11. – P. 26–38. – DOI: 10.1080/21870764.2022.2142368.

17. *Burkov A.A., Pyachin S.A.* Formation of WC–Co coating by a novel technique of electrospark granules deposition // *Materials & Design*. – 2015. – Vol. 80. – P. 109–115. – DOI: 10.1016/j.matdes.2015.05.008.

18. *Бурков А.А.* Получение аморфных покрытий электроискровой обработкой стали 35 в смеси железных гранул с CrMoWCBSi порошком // *Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты)*. – 2019. – Т. 21, № 4. – С. 19–30. – DOI: 10.17212/1994-6309-2019-21.4-19-30.

19. *Burkov A.A., Kulik M.A.* Wear-resistant and anticorrosive coatings based on chrome carbide Cr₇C₃ obtained by electric spark deposition // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. – 2020. – Vol. 56. – P. 1217–1221. – DOI: 10.1134/S2070205120060064.

20. *Бурков А.А.* Одностадийное осаждение Ti–Cu покрытия электроискровой обработкой титанового сплава Ti6Al4V анодом из медных и титановых гранул // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. – 2023. – Т. 20. – С. 372–380. – DOI: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.03.010.

21. *Burkov A.A., Chigrin P.G., Dvornik M.I.* Electrospark CuTi coatings on titanium alloy Ti6Al4V: corrosion and wear properties // *Surface and Coatings Technology*. – 2023. – Vol. 469. – P. 129796. – DOI: 10.1016/j.surfcoat.2023.129796.

22. *Durdu S., Usta M., Berkem A.S.* Bioactive coatings on Ti6Al4V alloy formed by plasma electrolytic oxidation // *Surface and Coatings Technology*. – 2016. – Vol. 301. – P. 85–93. – DOI: 10.1016/j.surfcoat.2023.129796.

23. Comparative analysis of insulating properties of plasma and thermally grown alumina films on electrospark aluminide coated 9Cr steels / N.I. Jamnapara, S. Frangini, J. Alphonsa, N.L. Chauhan, S. Mukherjee //

Surface and Coatings Technology. – 2015. – Vol. 266. – P. 146–150. – DOI: 10.1016/j.surfcoat.2015.02.028.

24. On the selection of Ti–Cu alloys for thixoforming processes: phase diagram and microstructural evaluation / K.N. Campo, D.D. de Lima, É.S.N. Lopes, R. Caram // *Journal of Materials Science*. – 2015. – Vol. 50. – P. 8007–8017.

25. *Fan Y., Fan J., Wang C.* Formation of typical Ti–Cu intermetallic phases via a liquid-solid reaction approach // *Intermetallics*. – 2019. – Vol. 113. – P. 106577. – DOI: 10.1016/j.intermet.2019.106577.

26. Effect of temperature on morphology and wear of a Cu-Ti-TiC MMC sintered by abnormal glow discharge / C.D. Bohórquez, S.P. Pérez, A. Sarmiento, M.E. Mendoza // *Materials Research Express*. – 2020. – Vol. 7. – P. 026501. – DOI: 10.1088/2053-1591/ab6e3b.

27. A study of the electrochemical formation of Cu(I)-BTA films on copper electrodes and the mechanism of copper corrosion inhibition in aqueous chloride/benzotriazole solutions / A.D. Modestov, G.D. Zhou, Y.P. Wu, T. Notoya, D.P. Schweinsberg // *Corrosion Science*. – 1994. – Vol. 36. – P. 1931–1946. – DOI: 10.1016/0010-938X(94)90028-0.

28. *Rosalbino F., Scavino G.* Corrosion behaviour assessment of cast and HIPed Stellite 6 alloy in a chloride-containing environment // *Electrochimica Acta*. – 2013. – Vol. 111. – P. 656–662. – DOI: 10.1016/j.electacta.2013.08.019.

29. Study on the technology of surface strengthening Ti–6Al–4V alloy by near-dry multi-flow channel electrode electrical discharge machining / Y. Ding, L. Kong, W. Lei, Q. Li, K. Ding, Y. He // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2024. – Vol. 28. – P. 2219–2234. – DOI: 10.1016/j.jmrt.2023.12.133.

30. Preliminary study on the corrosion resistance, antibacterial activity and cytotoxicity of selective-laser-melted Ti6Al4V-xCu alloys / S. Guo, Y. Lu, S. Wu, L. Liu, M. He, C. Zhao, J. Lin // *Materials Science and Engineering: C*. – 2017. – Vol. 72. – P. 631–640. – DOI: 10.1016/j.msec.2016.11.126.

31. Corrosion mechanisms in titanium oxide-based films produced by anodic treatment / A.C. Alves, F. Wenger, P. Ponthiaux, J.P. Celis, A.M. Pinto, L.A. Rocha, J.C.S. Fernandes // *Electrochimica Acta*. – 2017. – Vol. 234. – P. 16–27. – DOI: 10.1016/j.electacta.2017.03.011.

32. Improvement in antibacterial ability and cell cytotoxicity of Ti–Cu alloy by anodic oxidation / S. Cao., Z.M. Zhang, J.Q. Zhang, R.X. Wang, X.Y. Wang, L. Yang, E.L. Zhang // *Rare Metals*. – 2022. – Vol. 41. – P. 594–609. – DOI: 10.1007/s12598-021-01806-0.

33. Enhanced antibacterial activity of Ti-Cu alloy by selective acid etching / M. Lu, Z. Zhang, J. Zhang,

X. Wang, G. Qin, E. Zhang // Surface and Coatings Technology. – 2021. – Vol. 421. – P. 127478. – DOI: 10.1016/j.surfcoat.2021.127478.

34. Guidelines for drinking-water quality. – World Health Organization, 2002.

35. Ren L., Yang K. Antibacterial design for metal implants // Metallic Foam Bone. – Woodhead Publishing, 2017. – P. 203–216. – DOI: 10.1016/B978-0-08-101289-5.00008-1.

36. Kaplan Y., İşitan A. Tribological behavior of borided Ti6Al4V alloy under simulated body fluid conditions // Acta Physica Polonica A. – 2018. – Vol. 134. – P. 271–274. – DOI: 10.12693/APhysPolA.134.271.

37. Microstructure and wear behaviors of TiB/TiC reinforced Ti2Ni/a(Ti) matrix coating produced by laser cladding / J.Z. Shao, J. Li, R. Song, L.L. Bai, J.L. Chen, C.C. Qu // Rare Metals. – 2020. – Vol. 39. – P. 304–31. – DOI: 10.1007/s12598-016-0787-3.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

© 2024 Авторы. Издательство Новосибирского государственного технического университета. Эта статья доступна по лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0>).



Obrabotka metallov -

Metal Working and Material Science

Journal homepage: http://journals.nstu.ru/obrabotka_metallov



Wear resistance and corrosion behavior of Cu-Ti coatings in SBF solution

Alexander Burkov^a, Maxim Dvornik^b, Maria Kulik^{c,*}, Alexandra Bytsura^d

Khabarovsk Federal Research Center FEB RAS, 153 Tihookeanskaya st., Khabarovsk, 680042, Russian Federation

^a <https://orcid.org/0000-0002-5636-4669>, burkovalex@mail.ru; ^b <https://orcid.org/0000-0002-1216-4438>, maxxxx80@mail.ru;
^c <https://orcid.org/0000-0002-4857-1887>, marijka80@mail.ru; ^d <https://orcid.org/0009-0005-4750-7970>, alex_btsr@mail.ru

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 20 May 2024

Revised: 22 June 2024

Accepted: 08 July 2024

Available online: 15 September 2024

Keywords:

Cu-Ti coating

Electrospark deposition

SBF solution

Coefficient of friction

Corrosion

Wear

Funding

The work was supported by the Russian Science Foundation grant No. 23-23-00032.

ABSTRACT

Introduction. Currently, titanium and its alloys have become the most popular metal implantable biomaterials. However, the main disadvantage of titanium alloys is low wear resistance due to high viscosity. It is known that copper-titanium coatings effectively improve the antibacterial properties of titanium alloy and at the same time increase its wear resistance. **Purpose of the work** is to study the effects of a solution simulating body fluid on corrosion properties, friction coefficient and the wear of copper-titanium coatings obtained by electrospark deposition method of the *Ti-6Al-4V* alloy. **Method.** A non-localized electrode consisting of copper and titanium granules in various ratios was used to form copper-titanium coatings on a titanium alloy by electrospark deposition. The structure of the coatings was examined using a *DRON-7* X-ray diffractometer in *Cu-K α* radiation and an X-max 80 energy dispersive spectrometer. The antibacterial activity of the deposited *Cu-Ti* coatings was studied on a non-pathogenic gram-negative culture of *Escherichia coli*. Polarization tests in *SBF* solution were carried out using a *P-40X* potentiostat with an impedance measurement module. The metal content in the *SBF* solution after immersion of the samples was measured using an *ICP-MS 2000* mass spectrometer. The tribological characteristics of the coatings according to the *ASTM G99-17* standard using the “ball-on-disk” scheme with sliding friction in the *SBF* solution at loads of 10 and 25 N were examined. **Results and discussions.** It is shown that the bactericidal activity of *Cu-Ti* coated samples to a non-pathogenic culture of *Escherichia coli* increased monotonously with an increase in copper content. With copper concentration increasing, the corrosion current density of the coatings increased from 3.455 to 17.570 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. It is shown that the *SBF* solution accelerates the wear of a titanium alloy many times over due to its interaction with the electrolyte via the oxidative wear mechanism. The use of *Cu-Ti* coatings allows reducing the friction coefficient and greatly decreasing the wear of *Ti-6Al-4V* alloy in the presence of an electrolyte.

For citation: Burkov A.A., Dvornik M.A., Kulik M.A., Bytsura A.Yu. Wear resistance and corrosion behavior of Cu-Ti coatings in SBF solution. *Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty) = Metal Working and Material Science*, 2024, vol. 26, no. 3, pp. 234–249. DOI: 10.17212/1994-6309-2024-26.3-234-249. (In Russian).

References

1. Geetha M., Singh A., Asokamani R., Gogia A. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – a review. *Progress in Materials Science*, 2009, vol. 54, pp. 397–425. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2008.06.004.
2. Gepreel M.A.H., Niinomi M. Biocompatibility of Ti-alloys for long-term implantation. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2013, vol. 20, pp. 407–415. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2012.11.014.
3. Sánchez-López J.C., Rodríguez-Albelo M., Sánchez-Pérez M., Godinho V., López-Santos C., Torres Y. Ti6Al4V coatings on titanium samples by sputtering techniques: Microstructural and mechanical characterization. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, vol. 952, p. 170018. DOI: 10.1016/j.jallcom.2023.170018.
4. Banerjee R., Das S., Mukhopadhyay K., Nag S., Chakraborty A., Chaudhuri K. Involvement of in vivo induced cheY-4 gene of *Vibrio cholerae* in motility, early adherence to intestinal epithelial cells and regulation of virulence factors. *FEBS Letters*, 2002, vol. 532, pp. 221–226. DOI: 10.1016/S0014-5793(02)03678-5.

* Corresponding author

Kulik Maria A., Junior Researcher

Khabarovsk Federal Research Center FEB RAS,

153 Tihookeanskaya st.,

680042, Khabarovsk, Russian Federation

Tel.: +7 4212 22-69-56, e-mail: marijka@mail.ru

5. Olmedo D., Fernández M.M., Guglielmotti M.B., Cabrini R.L. Macrophages related to dental implant failure. *Implant Dentistry*, 2003, vol. 12, pp. 75–80. DOI: 10.1097/01.ID.0000041425.36813.A9.
6. Zhao L., Chu P.K., Zhang Y., Wu Z. Antibacterial coatings on titanium implants. *Journal of Biomedical Materials Research. Part B: Applied Biomaterials*, 2009, vol. 91, pp. 470–480. DOI: 10.1002/jbm.b.31463.
7. Tian J., Xu K., Hu J., Zhang S., Cao G., Shao G. Durable self-polishing antifouling Cu-Ti coating by a micron-scale Cu/Ti laminated microstructure design. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, vol. 79, pp. 62–74. DOI: 10.1016/j.jmst.2020.11.038.
8. Zhang J.Q., Cao S., Liu Y., Bao M.M., Ren J., Li S.Y., Wang J.J. Tribocorrosion behavior of antibacterial Ti–Cu sintered alloys in simulated biological environments. *Rare Metals*, 2022, vol. 41, pp. 1921–1932. DOI: 10.1007/s12598-021-01943-6.
9. Adamiak B., Wiatrowski A., Domaradzki J., Kaczmarek D., Wojcieszak D., Mazur M. Preparation of multicomponent thin films by magnetron co-sputtering method: The Cu-Ti case study. *Vacuum*, 2019, vol. 161, pp. 419–428. DOI: 10.1016/j.vacuum.2019.01.012.
10. Jin X., Gao L., Liu E., Yu F., Shu X., Wang H. Microstructure, corrosion and tribological and antibacterial properties of Ti–Cu coated stainless steel. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2015, vol. 50, pp. 23–32. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2015.06.004.
11. Wojcieszak D., Kaczmarek D., Antosiak A., Mazur M., Rybak Z., Rusak A., Szponar B. Influence of Cu–Ti thin film surface properties on antimicrobial activity and viability of living cells. *Materials Science and Engineering: C*, 2015, vol. 56, pp. 48–56. DOI: 10.1016/j.msec.2015.06.013.
12. Zhu Y., Yan M., Zhang Q., Wang Q., Zhuo H. Effects of the prefabricated Cu-Ti film on the microstructure and mechanical properties of the multiphase coating by thermo plasma nitriding on C17200 Cu alloy. *Coatings*, 2019, vol. 9, p. 694. DOI: 10.3390/coatings9110694.
13. Wang Z.Q., Wang X.R. Microstructure and flame-retardant properties of Ti-Cu coating on Tc11 prepared via electrospark deposition. *Material Engineering and Mechanical Engineering: Proceedings of Material Engineering and Mechanical Engineering (MEES 2015)*. World Scientific, 2016, pp. 1283–1291. DOI: 10.1142/9789814759687_0144.
14. Radek N. Experimental investigations of the Cu-Mo and Cu-Ti electro-spark coatings modified by laser beam. *Advances in Manufacturing Science and Technology*, 2008, vol. 32, pp. 53–68.
15. Kayali Yu., Yalçın M.C., Buyuksagis A. Effect of electro spark deposition coatings on surface hardness and corrosion resistance of ductile iron. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 2023, vol. 62, pp. 483–496. DOI: 10.1080/0084433.2022.2119039.
16. Zhao H., Gao Ch., Guo Ch., Xu B., Wu X.Yu., Lei J.G. In-situ TIC-reinforced NI-based composite coatings fabricated by ultrasonic-assisted electrospark powder deposition. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 2023, vol. 11, pp. 26–38. DOI: 10.1080/21870764.2022.2142368.
17. Burkov A.A., Pyachin S.A. Formation of WC–Co coating by a novel technique of electrospark granules deposition. *Materials & Design*, 2015, vol. 80, pp. 109–115. DOI: 10.1016/j.matdes.2015.05.008.
18. Burkov A.A. Production amorphous coatings by electrospark treatment of steel 1035 in a mixture of iron granules with CrMoWCBSi powder. *Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty) = Metal Working and Material Science*, 2019, vol. 21, no. 4, pp. 19–30. DOI: 10.17212/1994-6309-2019-21.4-19-30. (In Russian).
19. Burkov A.A., Kulik M.A. Wear-resistant and anticorrosive coatings based on chrome carbide Cr₇C₃ obtained by electric spark deposition. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2020, vol. 56, pp. 1217–1221. DOI: 10.1134/S2070205120060064.
20. Burkov A.A. One-stage deposition of Ti–Cu coatings by electric spark treatment of Ti6Al4V titanium alloy with an anode of copper and titanium granules. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya = Basic Problems of Material Science (BPMS)*, 2023, vol. 20, pp. 372–380. DOI: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.03.010. (In Russian).
21. Burkov A.A., Chigrin P.G., Dvornik M.I. Electrospark CuTi coatings on titanium alloy Ti6Al4V: corrosion and wear properties. *Surface and Coatings Technology*, 2023, vol. 469, p. 129796. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2023.129796.
22. Durdu S., Usta M., Berkem A.S. Bioactive coatings on Ti6Al4V alloy formed by plasma electrolytic oxidation. *Surface and Coatings Technology*, 2016, vol. 301, pp. 85–93. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2023.129796.
23. Jamnapara N.I., Frangini S., Alphonsa J., Chauhan N.L., Mukherjee S. Comparative analysis of insulating properties of plasma and thermally grown alumina films on electrospark aluminide coated 9Cr steels. *Surface and Coatings Technology*, 2015, vol. 266, pp. 146–150. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2015.02.028.

24. Campo K.N., de Lima D.D., Lopes É.S.N., Caram R. On the selection of Ti–Cu alloys for thixoforming processes: phase diagram and microstructural evaluation. *Journal of Materials Science*, 2015, vol. 50, pp. 8007–8017. DOI: 10.1007/s10853-015-9367-4.
25. Fan Y., Fan J., Wang C. Formation of typical Ti–Cu intermetallic phases via a liquid-solid reaction approach. *Intermetallics*, 2019, vol. 113, p. 106577. DOI: 10.1016/j.intermet.2019.106577.
26. Bohórquez C.D., Pérez S.P., Sarmiento A., Mendoza M.E. Effect of temperature on morphology and wear of a Cu–Ti–TiC MMC sintered by abnormal glow discharge. *Materials Research Express*, 2020, vol. 7, p. 026501. DOI: 10.1088/2053-1591/ab6e3b.
27. Modestov A.D., Zhou G.D., Wu Y.P., Notoya T., Schweinsberg D.P. A study of the electrochemical formation of Cu(I)-BTA films on copper electrodes and the mechanism of copper corrosion inhibition in aqueous chloride/benzotriazole solutions. *Corrosion Science*, 1994, vol. 36, pp. 1931–1946. DOI: 10.1016/0010-938X(94)90028-0.
28. Rosalbino F., Scavino G. Corrosion behaviour assessment of cast and HIPed Stellite 6 alloy in a chloride-containing environment. *Electrochimica Acta*, 2013, vol. 111, pp. 656–662. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.08.019.
29. Ding Y., Kong L., Lei W., Li Q., Ding K., He Y. Study on the technology of surface strengthening Ti–6Al–4V alloy by near-dry multi-flow channel electrode electrical discharge machining. *Journal of Materials Research and Technology*, 2024, vol. 28, pp. 2219–2234. DOI: 10.1016/j.jmrt.2023.12.133.
30. Guo S., Lu Y., Wu S., Liu L., He M., Zhao C., Lin J. Preliminary study on the corrosion resistance, antibacterial activity and cytotoxicity of selective-laser-melted Ti6Al4V-xCu alloys. *Materials Science and Engineering: C*, 2017, vol. 72, pp. 631–640. DOI: 10.1016/j.msec.2016.11.126.
31. Alves A.C., Wenger F., Ponthiaux P., Celis J.P., Pinto A.M., Rocha L.A., Fernandes J.C.S. Corrosion mechanisms in titanium oxide-based films produced by anodic treatment. *Electrochimica Acta*, 2017, vol. 234, pp. 16–27. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.03.011.
32. Cao S., Zhang Z.M., Zhang J.Q., Wang R.X., Wang X.Y., Yang L., Zhang E.L. Improvement in antibacterial ability and cell cytotoxicity of Ti–Cu alloy by anodic oxidation. *Rare Metals*, 2022, vol. 41, pp. 594–609. DOI: 10.1007/s12598-021-01806-0.
33. Lu M., Zhang Z., Zhang J., Wang X., Qin G., Zhang E. Enhanced antibacterial activity of Ti–Cu alloy by selective acid etching. *Surface and Coatings Technology*, 2021, vol. 421, p. 127478. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2021.127478.
34. *Guidelines for drinking-water quality*. World Health Organization, 2002.
35. Ren L., Yang K. Antibacterial design for metal implants. *Metallic Foam Bone*. Woodhead Publishing, 2017, pp. 203–216. DOI: 10.1016/B978-0-08-101289-5.00008-1.
36. Kaplan Y., Işitan A. Tribological behavior of borided Ti6Al4V alloy under simulated body fluid conditions. *Acta Physica Polonica A*, 2018, vol. 134, pp. 271–274. DOI: 10.12693/APhysPolA.134.271.
37. Shao J.Z., Li J., Song R., Bai L.L., Chen J.L., Qu C.C. Microstructure and wear behaviors of TiB/TiC reinforced Ti2Ni/a(Ti) matrix coating produced by laser cladding. *Rare Metals*, 2020, vol. 39, pp. 304–31. DOI: 10.1007/s12598-016-0787-3.

Conflicts of Interest

The authors declare no conflict of interest.

© 2024 The Authors. Published by Novosibirsk State Technical University. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>).