УДК 669.018.8

**СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИСПЫТАНИЯ ЭЛЕКТРОИСКРОВЫХ Cu–Ti ПОКРЫТИЙ ПРИ СУХОМ ТРЕНИИ И В РАСТВОРЕ SBF**

А.А. Бурков, А.Ю. Быцура, М.А. Кулик

*ХФИЦ ДВО РАН, Институт материаловедения ДВО РАН, ул. Тихоокеанская, 153 (г. Хабаровск)*

E-mail: *Alex\_btsr@mail.ru*

*Медно-титановые покрытия были приготовлены на титановом сплаве методом электроискрового легирования с использованием нелокализованного электрода, состоящего из медных и титановых гранул в различных соотношениях. Износостойкость покрытий исследовались по стандарту ASTM G99 – 17 по схеме «штифт на диске» в режимах сухого изнашивания и в растворе SBF. Показано, что раствор SBF снижает коэффициент трения титанового сплава, он ускоряет его износ в 5,3 раза. Медно-титановые покрытия позволяют многократно уменьшить износ титанового сплава Ti6Al4V в обоих режимах. Cu-Ti покрытия снижают коэффициент трения изделий из титанового сплавав в растворе SBF.*

**Введение.** В настоящее время титан и его сплавы стали наиболее популярными металлическими имплантируемыми биоматериалами. Главным недостатком титановых сплавов является низкая износостойкость по причине высокой вязкости. Другим недостатком титана является отсутствие антибактериальных свойств, что может привести к инфекционным или воспалительным реакциям организма при клиническом применении и даже к неудачной имплантации [1, 2]. Согласно литературным данным, медно-титановые покрытия улучшают антибактериальные свойства титанового сплава и при этом повышают его износостойкость [3,4]. Для осаждения Cu–Ti покрытий применяют различные методы: магнетронного напыления [5,6], плазменного напыления Cu и Ti порошков [3], и электроискровое легирование [7].

В данной работе для осаждения Cu–Ti покрытий применяли технологию электроискрового осаждения (ЭИЛ), основанную на явлении полярного переноса материала с анода в микрованну расплава на катоде при прохождении низковольтного электрического разряда в газовой среде. Перемешивание анодного и катодного материалов обеспечивает высокую адгезию ЭИЛ покрытий, а микросекундное время разряда (~10–4 с.) обусловливает слабое термическое влияние на подложку [8]. Ранее была разработана методика, основанная на использовании в качестве анода набора миллиметровых гранул [9], которую успешно применяли для нанесения электроискровых покрытий на титановый сплав [10]. ***Цель исследования*** – сравнительный анализ износостойкости электроискровых Cu – Ti покрытий на титановом сплаве Ti6Al4V, при сухом трении скольжения и в растворе SBF, имитирующем жидкость организма.

**Материалы и методы исследования.** Приготовление интерметаллидных Cu–Ti покрытий осуществлялось методом электроискрового легирования нелокализованным электродом (ЭИЛНЭ). Для этого были приготовлены пять анодных смесей (Cu10, Cu30, Cu50, Cu70 и Cu90), которые состояли из гранул медного сплава Cu-OF диаметром 4 ± 1 мм и титанового сплава ВТ1-00 длиной 4 ± 1 мм с диаметром 4 ± 0,2 мм. Концентрация меди в анодных смесях составляла 10, 30, 50, 70 и 90 ат.% (Табл.1). Подложка из сплава Ti6Al4V для нанесения покрытий имела форму цилиндров высотой 10 мм и диаметром 12 мм. Электроискровая обработка проводилась импульсами разрядного тока амплитудой 120 ± 10 А при напряжении 35 ± 5 В, длительностью 100 мкс с частотой следования 1 кГц. В зону обработки вводился защитный газ (аргон) со скоростью 10 л·мин-1. Общее время ЭИЛНЭ обработки образцов составляло 12 минут. Ренгенофазовый анализ образцов выполнен на ренгеновском дифрактометре ДРОН-7 при скорости сканирования 0,05° в секунду с использованием медной трубки. Микроструктуру покрытий исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Vega 3 LMH (Tescan, Чехия), оснащенном энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) X-max 80 (Oxford Instruments, Великобритания).

*Таблица 1*

**Состав анодных смесей**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Обозначение | Cu10 | Cu30 | Cu50 | Cu70 | Cu90 |
| Cu, ат. % | 10 | 30 | 50 | 70 | 90 |
| Ti, ат.% | 90 | 70 | 50 | 30 | 10 |

Трибологические испытания проведены по стандарту ASTM G99-17 по схеме «штифт на диске» при сухом трении скольжения и при трении скольжения в растворе SBF. В качестве контртела использовали диск из быстрорежущей стали М45 (HSS) с твердостью 60HRC на скорости вращения 3 об./с, с диаметром окружности скольжения 5 см, при нагрузке 25 Н. В качестве штифта использовался цилиндрический образец с покрытием высотой 10 мм и радиусом 5 мм. При проведении триботехнических испытаний в жидкости перистальтический насос подавал в зону трения раствор SBF со скоростью 1 мл\*мин-1. Раствор SBF по своему составу близок к плазме крови человека [11].

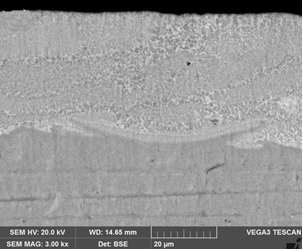
**Результаты и обсуждение.**

На рис. 1а представлены участки рентгеновских дифрактограмм медно – титановых покрытий. В составе полученных покрытий наблюдаются: медь, αTi, а также интерметаллиды: Ti2Cu, CuTi, и Cu3Ti. С ростом доли медных гранул в нелокализованном электроде осажденные покрытия обогащались медью и богатыми ей интерметаллидами. На рис. 1б показано СЭМ-изображение поперечного сечения покрытия Cu50. Граница раздела сплава Ti6Al4V и покрытия металлургически связана и не содержит пор и продольных трещин. Этот факт свидетельствует о хорошей адгезии слоя Cu-Ti к подложке. В микроструктуре покрытий меди наблюдаются равноосные и столбчатые кристаллиты с различной ориентацией. Вероятно, они представляют собой интерметаллические кристаллы, образовавшиеся при охлаждении микрованны расплава после окончания разряда. С ростом концентрации меди в электроде, монотонно повышалась ее концентрация в покрытиях (Табл. 2).

*Таблица 2*

**Концентрация компонентов Cu-Ti покрытий**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Параметр | Образцы | | | | | |
| Ti6Al4V | Cu10 | Cu30 | Cu50 | Cu70 | Cu90 |
| Концентрация Cu, ат.% | – | 12,5 | 24,3 | 36,8 | 61,4 | 74,1 |
| Концентрация Ti, ат.% | – | 87,5 | 75,7 | 63,2 | 38,6 | 15,9 |



*а) б)*

Рис*.* 1. Результаты ренгенофазового анализа Cu-Ti покрытий (а) и СЭМ-изображение поперечного сечения покрытия Cu10 (б)



*а) б)*

Рис. 2. Динамика коэффициента трения Cu-Ti покрытий при сухом износе *(а)* и в растворе SBF *(б)* по сравнению со сплавом Ti6Al4V

При сухом износе графики коэффициента трения (КТ) осажденных Cu-Ti покрытий и сплава Ti6Al4V без покрытия показаны на рис. 2*а*. Средние значения КТ образцов с покрытием находились в пределах от 0,73 до 0,96, что выше, чем у сплава Ti6Al4V в 1,29 и 1,69 раза (табл.3). Для образцов с высоким содержанием титана (Cu10, Cu 30) КТ был ниже, чем для образцов с высоким содержанием меди (Cu70, Cu 90) из-за высокого содержания металлической меди в составе последних. На кривых КТ образцов наблюдались сильные флуктуации силы трения. Шум на кривых КТ обычно связан с периодическим образованием и отслоением трибооксидного слоя [12, 13]. Наиболее стабильная сила трения наблюдалась в случае покрытий Cu10 и Cu30. В растворе SBF зависимость КТ осажденных Cu-Ti покрытий и Ti6Al4V сплава приведены на рис. 2*б*. Установлено, что при нагрузке 25 Н средние величины КТ осажденных покрытий изменялись от 0,28 до 0,39, а у титанового сплава Ti6Al4V КТ составил 0,36. Наиболее высокие значения КТ наблюдались у образца Cu70, тогда как наиболее низкие у – Cu50. Применение SBF позволяет снизить силу трения сплава Ti6Al4V в 1,44 раза (табл. 3). Закономерно, что КТ медно-титановых покрытий при сухом трении был ~2,5 раза выше, чем в растворе SBF. Примечательно, что КТ покрытий при сухом трении был выше, чем у титанового сплава, тогда как в растворе SBF он был ниже для большинства покрытий.

*Таблица 3*

**Средние величины КТ образцов при сухом износе и в растворе SBF**

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Среда | Образцы | | | | | |
| Ti6Al4V | Cu10 | Cu30 | Cu50 | Cu70 | Cu90 |
| Воздух | 0,566497 | 0,759601 | 0,728792 | 0,857173 | 0,897669 | 0,96 |
| SBF | 0,361 | 0,346 | 0,358 | 0,284 | 0,399 | 0,320 |

На рис. 3 представлены данные по износу электроискровых Cu-Ti покрытий и титанового сплава при нагрузке 25 Н. Сравнивая величины износа сплава Ti6Al4V в режиме сухого скольжения (7,5×10-5 мм3/Нм) и в растворе SBF (39,87\*10-5мм3/Нм) можно отметить, что износ в режиме сухого скольжения был в 5,32 раза ниже, чем в растворе SBF, что согласуется с результатами работы [14]. Многократное ускорение износа титанового сплава в растворе SBF объясняется его взаимодействием с электролитом по механизму окислительного изнашивания [14]. Кроме того, продукты окисления, и прежде всего рутил, могут выступать в качестве абразивных частиц, ускоряя износ титанового сплава.

Зависимость интенсивности изнашивания покрытий от концентрации меди представляет собой параболу с минимумом для образца Cu50 при сухом трении и в растворе SBF, однако их величины износа сильно различалась в зависимости от среды. Так при сухом трении приведенный износ Cu-Ti покрытий находился в диапазоне от 0,67×10-5 до 5,35×10-5 мм3/Нм, тогда как в растворе SBF - от 0,70\*10-5 до 1,79 \*10-5 мм3/Нм. В обоих режимах трения наибольшей износостойкостью обладало покрытие Cu50. Образцы с низким содержанием меди при сухом трении изнашиваются быстрее, чем в растворе SBF. Так, в случае покрытий Cu10 и Cu30 в 2,99 и 2,13 раза, соответственно. Образец Cu90 также сухом трении изнашивается в 3,47 раза быстрее, чем в растворе SBF. Это объясняется антифрикционным действием жидкости, которую можно рассматривать в качестве третьего тела износа, т.е. она снижает непосредственное взаимодействие образца с контртелом. Наиболее низкий износ наблюдался у образцов Cu50 и CuTi70, причем величины их износа при сухом трении и в растворе SBF были сопоставимы.

**

Рис. 3. Интенсивность изнашивания Cu-Ti покрытий и сплава Ti6Al4V при сухом износе и в растворе SBF при нагрузкеe 25 Н

Показано, что использование электроискровых Cu-Ti покрытий позволяет повысить износостойкость поверхности сплава Ti6Al4V в режиме сухого скольжения от 1,4 до 11 раз, а в растворе SBF от 13 до 57 раз. Таким образом, применение износостойких покрытий для защиты титанового сплава намного важнее, если его предполагается использовать в растворах электролитов, чем в сухих условиях.

**Выводы.** Применение Cu-Ti покрытий позволяет снизить коэффициент трения и многократно сократить износ титанового сплава Ti6Al4V в условиях присутствия электролита. Сравнение интенсивности изнашивания Cu-Ti покрытий при нагрузке 25 Н показало, что большинство образцов также имели пониженный 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. Применение медно титановых покрытий позволяет снизить коэффициент трения изделий из титанового сплава в растворе SBF.

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

**Л И Т Е Р А Т У Р А**

1. Banerjee R., Das S., Mukhopadhyay K., Nag S., Chakrabortty 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. V. 532. №. 1-2. P. 221-226.

2. Olmedo D, Fernández M. M., Guglielmotti M. B., Cabrini R. L. Ferna´ndez M.M, Guglielmotti M.B, Cabrini RL. Macrophages related to dental implant failure // Implant Dentistry. 2003. V. 12. №. 1. P. 75-80.

3.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. V. 79. P. 62-74.

4. 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. V. 41. №. 6. P. 1921-1932.

5. 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. V. 161. P. 419-428.

6. 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. P. 48-56.

7. 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 (MEES2015). 2016. P. 1283-1291.

8. 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. № 1. P. 26-38.

9. 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.

10. Пячин С.А., Ершова Т.Б., Бурков А.А., Власова Н.М., Астапов И.А., Кириченко Е.А., Кулик М.А. Формирование покрытий новым методом электроискрового осаждения из гранул алюминида титана с модифицирующими добавками // Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование. – 2018. – С. 237-240.

11. Durdu S., Usta M., Berkem A. S. Bioactive coatings on Ti6Al4V alloy formed by plasma electrolytic oxidation // Surface and Coatings Technology. 2016. V. 301. P. 85-93.

12. Stott F.H., Jordan M.P. The effects of load and substrate hardness on the development and maintenance of wear-protective layers during sliding at elevated temperatures // Wear. 2001. V. 250. №. 1-12. P. 391-400.

13. Wei M.X., Wang S.Q., Wang L., Cui X.H. Wear and friction characteristics of a selected stainless steel // Tribology Transactions. 2011. V. 54. №. 6. P. 840-848.

14. Kaplan Y., Işıtan A. Tribological behavior of borided Ti6Al4V alloy under simulated body fluid conditions // Acta Physica Polonica A. 2018. V.134. P. 271-274.