На правах рукописи

ОКУЛОВ Артем Владимирович

ПРОЧНЫЕ НИЗКОМОДУЛЬНЫЕ СПЛАВЫ НА ОСНОВЕ СИСТЕМ Ti-Zr, Ti-Hf, Ti-Nb, Ti-Fe и Ti-Ni ДЛЯ БИОМЕДИЦИНСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

05.16.01 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

Екатеринбург – 2019

Работа выполнена в лаборатории цветных сплавов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук (ИФМ УрО РАН).

- Научный руководитель: Пушин Владимир Григорьевич, доктор физикоматематических наук, профессор. главный лаборатории научный сотрудник цветных сплавов, отдела руководитель электронной ФГБУН микроскопии, «Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН», г. Екатеринбург.
- Официальные оппоненты: Потехин Борис Алексеевич, доктор технических наук, профессор кафедры «Технологии металлов», ФГБОУ ВПО «Уральский государственный лесотехнический университет», г. Екатеринбург.

Коротицкий Андрей Викторович, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник кафедры «Металловедения цветных металлов», ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва.

Ведущая организация: ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет», г. Белгород.

Защита состоится «20» марта 2020 г. в 11:00 часов на заседании диссертационного совета Д 004.003.01 при ФГБУН Институте физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН по адресу: 620108, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФМ УрО РАН и на сайте <u>www.imp.uran.ru</u>.

Автореферат разослан «___» ____ 20_ г.

Ученый секретарь диссертационного совета, доктор физико-математических наук

Чарикова Татьяна Борисовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности

Разработка и получение новых материалов, предназначенных для применения в различных областях и разнообразных условиях, все более востребованы в условиях развития техники и технологий современной экономики. Bce большее значение приобретают полифункциональные металлические материалы, в том числе для биомедицинского использования. По некоторым оценкам из металлических материалов изготавливается примерно 70-80 % биомедицинских имплантатов. Так, металлические имплантаты чрезвычайно важны при остеосинтезе и остеопластике костных тканей, что определяет высокие темпы роста их применения - 20-25 % в год. По мере средней продолжительности жизни людей потребность увеличения В биоматериалах, безусловно, продолжает расти. Все это стимулирует как научнотехнологический прогресс, так и потребительский спрос. Тем не менее, попрежнему остается неудовлетворенной высокая востребованность современных медицинских технологий, особенно в экономически отстающих странах. Создание новых биоматериалов становится все более важной социально значимой научной задачей, требующей комплексного междисциплинарного подхода с использованием физики, химии, материаловедения, биологии и инженерных наук. при остеопластике Так, и остеосинтезе являются неотъемлемыми и крайне важными характеристиками такие комплексные свойства разрабатываемых материалов для имплантатов как низкие значения модуля Юнга, высокие значения прочности, коррозионной стойкости, износостойкости и долговечности наряду с высокой биосовместимостью.

В классе полифункциональных биомедицинских материалов особо важное место занимают низкомодульные титановые сплавы, обладающие комплексом чрезвычайно важных характеристик: высокими прочностными и пластическими свойствами, коррозионной стойкостью, биосовместимостью и рядом других. Вместе с благоприятными физико-механическими характеристиками сплавы на основе титана обладают большей жесткостью (модулем Юнга), превышающей значения жесткости кости. Данное несоответствие приводит к эффекту «экранирования напряжения», вызывающему резорбцию кости вокруг имплантата и, следовательно, его дезинтеграцию.

Одним из новых эффективных способов, позволяющим получать микропористые металлические материалы, является разработанный в последние годы метод деаллоинга в жидком магнии. Как известно, микропористые материалы с более высокими значениями прочности по сравнению с костной тканью при сохранении низких значений жесткости, сопоставимых с жесткостью обеспечить благоприятную последней, могут остеоинтеграцию между имплантатом и костной тканью. Метод деаллоинга позволяет получить высокопрочные низкомодульные материалы посредством создания в объемном распределенной микропористости. сплаве однородно Материалы лля изготовления пористых сплавов с помощью метода деаллоинга могут быть

выбраны на основе значений энтальпии смешения между Mg и рассматриваемым элементом сплава. При его использовании требуется соблюдение одного важного условия — значение энтальпии смешения между Mg и основным химическим элементом будущего имплантата должно быть положительным, а между Mg и компонентом для образования будущей пористой микроструктуры — отрицательным. Поскольку такие химические элементы как Al, Si, Cu или Ni, имея отрицательные значения энтальпии, смешиваются и затем растворяются в Mg в процессе деаллоинга, то в настоящей работе для получения высокопрочных низкомодульных микропористых сплавов были выбраны в качестве основы Ti, Zr, Hf, Nb и Fe как несмешивающиеся, a Cu как смешивающийся элемент с Mg.

В соответствии с вышеизложенным, проведение поставленных в работе систематических исследований, направленных на разработку и получение новых высокопрочных низкомодульных микропористых металлических материалов для биомедицинского применения, является важной и актуальной научной задачей.

Цель работы и задачи исследования

Целью диссертационной работы является установление закономерностей формирования микроструктуры, фазовых превращений и физико-механических свойств микропористых бинарных сплавов Ti-Zr, Ti-Hf, Ti-Nb и Ti-Fe (обобщенно обозначенных $Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x}$) и металл-полимерных композитов на основе $Ti_x(Hf/Nb/Fe)_{100-x}$, впервые полученных методом деаллоинга в жидком Mg из сплавов-предшественников ($Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x}$), y_yCu_{100-y} , а также ряда объемных сплавов на основе Ti-Ni для биомедицинских применений.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- 1. Синтезировать сплавы-предшественники (Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x})_yCu_{100-y} для получения из них микропористых сплавов Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x} методом деаллоинга в жидком магнии.
- 2. Определить основные закономерности влияния параметров деаллоинга (времени и температуры) на фазовые превращения, микроструктуру и физико-механические свойства синтезированных микропористых материалов Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x}.
- 3. Установить зависимости механических свойств от микроструктуры и химического состава микропористых сплавов Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x} и металл-полимерных композитов, полученных пропиткой полимером BPF.
- 4. Выявить влияние легирования в сплавах на основе Ti-Ni с эффектами памяти формы на их микроструктуру, фазовые превращения и требуемые биомедицинские физико-механические свойства.

В качестве **объектов** исследования выбраны микропористые бинарные сплавы систем Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-х} и металл-полимерные композиты на основе Ti_x(Hf/Nb/Fe)_{100-х}, а также объемные сплавы на основе Ti-Ni.

Предметом исследования являются микроструктура, фазовые превращения и физико-механические свойства.

Научная новизна работы

Научную новизну диссертационной работы определяют следующие основные результаты, полученные лично соискателем:

- 1. Разработаны и синтезированы методом деаллоинга в жидком магнии конструкционные материалы нового класса: прочные низкомодульные микропористые бинарные сплавы систем Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x} и металл-полимерные композиты на основе Ti_x(Hf/Nb/Fe)_{100-x}.
- 2. Установлено влияние химического состава сплавов-предшественников (Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x})_yCu_{100-y} и параметров процесса деаллоинга (времени и температуры) на фазовый состав, микроструктуру и физико-механические свойства микропористых сплавов Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x}.
- 3. Определены зависимости механических свойств синтезированных микропористых сплавов Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-х} от их микроструктуры, фазового и химического состава, а также их пропитки полимером BPF.
- 4. Установлено, что микропористые сплавы Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-х} и металлполимерные композиты на основе Ti_x(Hf/Nb/Fe)_{100-х} обладают высокими значениями предела текучести (72–480 МПа), значительно превышающими предел текучести кортикальной кости (50–150 МПа), и низкими значениями модуля Юнга (3–21 ГПа), которые сопоставимы с их значениями для костной ткани (4–30 ГПа).

Теоретическая и практическая значимость работы

Установленные в работе закономерности влияния химического состава сплавов-предшественников (Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x})_vCu_{100-y} и параметров процесса деаллоинга (времени и температуры) на фазовый состав, микроструктуру и физико-механические свойства позволили разработать новый класс прочных низкомодульных микропористых материалов Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-х} с гибкой настраиваемой полифункциональностью и заложили научные основы для их дальнейшего теоретического изучения и практического применения. Получены микропористые сплавы Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-х} и металл-полимерные композиты на основе систем Ti_x(Hf/Nb/Fe)_{100-x} с высокими значениями предела текучести (72-480 МПа) и низкими значениями модуля Юнга (3-21 ГПа), что дает возможность использовать данные материалы для разработки, изготовления и последующего применения различных микропористых конструкционных элементов в технике и медицине в качестве прочных низкомодульных имплантатов. В соответствии с полученными данными по упругим и механическим характеристикам изученные высокопрочные низкомодульные сплавы на основе Ti-Ni, обладающие 100 % эффектом памяти формы и эффектом сверхупругости 3-6 %, могут быть использованы в качестве медицинского инструмента с эффектом памяти формы или сверхупругих имплантатов.

Методологические основы исследования

Методологической основой исследования послужили научные труды ведущих отечественных и зарубежных ученых в области физики конденсированного состояния, металловедения и материаловедения, термической и термомеханической обработки металлов и сплавов, основные положения теории структурных и фазовых превращений, теории прочности и пластичности. Для выполнения поставленных задач в работе были использованы наиболее современные и информативные методы физических исследований: аналитическая просвечивающая и растровая электронная микроскопия высокого разрешения, рентгеноструктурный анализ, измерения электросопротивления, механических свойств и упругих модулей методом статических и динамических нагрузок, а также анализ полученных образцов на цитосовместимость.

Научные положения, выносимые на защиту:

- 1. Предложен метод синтеза прочных низкомодульных микропористых сплавов на основе Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x} с использованием технологии процесса деаллоинга и последующей пропитки полимером BPF.
- 2. Показано, что варьирование химического состава и параметров процесса деаллоинга (времени и температуры) позволяют сформировать фазовый состав и бинепрерывную структуру, состоящую из взаимосвязанных однородно распределенных микропор и микрокристаллических лигаментов в сплавах на основе Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x}.
- 3. Установленная зависимость физико-механических свойств микропористых сплавов на основе Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-х} от их химического и фазового состава, микроструктуры, а также пропитки полимером BPF, в соответствии с которой для создаваемых костезамещающих имплантируемых материалов могут быть получены значения предела текучести и модуля Юнга в пределах 72–480 МПа и 3–21 ГПа, соответственно, сопоставимые со значениями для кортикальной кости.
- 4. Установленные закономерности влияния легирования никелем, железом и медью в сплавах на основе Ti-Ni с эффектами памяти формы на их микроструктуру и фазовые превращения, которые обеспечивают требуемые биомедицинские физико-механические характеристики.

Степень достоверности полученных результатов

Достоверность полученных в работе результатов, аргументированность заключений и выводов диссертации обеспечена с помощью использования современных взаимодополняющих апробированных комплекса И исследований испытаний сертифицированных методов И материалов: структурных исследований (рентгеноструктурного анализа, просвечивающей и растровой электронной микроскопии), измерений механических и физических свойств, применения математических способов обработки экспериментальных данных и определения погрешностей измерений. Результаты исследований, приведенные в данной работе, согласуются с полученными ранее И опубликованными экспериментальными результатами и расчетными данными.

Личный вклад автора

Диссертационная работа выполнялась Окуловым А.В. под научным руководством и при участии профессора, д.ф.-м.н. Пушина В.Г. Постановка цели и задач работы проводилась автором совместно с научным руководителем. Вошедшие в диссертацию результаты получены автором совместно с сотрудниками ИФМ УрО РАН, а также Института естественных наук и математики УрФУ (г. Екатеринбург), IFW Dresden (Dresden, Germany), Helmholtz-Zentrum Geesthacht (Geesthacht, Germany), Tohoku University (Sendai, Japan).

Автором лично проведены систематические исследования синтезированных сплавов методами рентгеноструктурного фазового анализа, электронной микроскопии, просвечивающей И растровой измерения механических свойств, а также численные расчеты. Автор принимал участие в технологии процесса деаллоинга в жидком магнии и разработал режимы, по которым изготовлены микропористые сплавы Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-х} и металлполимерные композиты на их основе. Изучение температурных зависимостей электросопротивления сплавов на основе Ti-Ni проводилось совместно с д.ф.м.н., г.н.с. Н.И. Коуровым в лаборатории низких температур ИФМ УрО РАН. Лично автором проведена обработка, анализ и систематизация полученных экспериментальных данных. Автор совместно с научным руководителем участвовал в обсуждении результатов, изложенных в диссертации, В формулировке ее основных положений и выводов. Результаты исследований неоднократно докладывались автором на всероссийских и международных конференциях.

Апробация работы

результаты, Основные выводы И положения диссертации были представлены и обсуждались на следующих конференциях: XIII Международная конференция «Дислокационная структура и механические свойства металлов и сплавов – ДСМСМС-2014» (Екатеринбург, 2014), Научно-технический семинар «Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов» (Москва, 2014), EUROMAT 2017 «European congress and exhibition on advanced materials and processes» (Салоники, Греция, 2017), DPG Spring Meeting of the Condensed Matter Section (SKM) (Дрезден, Германия, 2017), XIX Международная научно-техническая Уральская школа-семинар металловедов – молодых ученых «Материаловедение и металлофизика легких сплавов» (Екатеринбург, 2018), VII Euro-Asian Symposium «Trends in Magnetism» (EASTMAG-2019) (Екатеринбург, 2019).

Связь работы с научными программами и темами

Диссертационная работа выполнялась в рамках государственного задания по теме «Структура» (с 2014 по настоящее время) и при поддержке гранта Президиума РАН (№14-2-ИП-66), междисциплинарных проектов УрО РАН (№15-15-2-16 и №18-10-2-39).

Соответствие диссертации паспорту специальности

Диссертация соответствует пункту 2 ____ «Теоретические И экспериментальные исследования фазовых и структурных превращений в металлах и сплавах, происходящих при различных внешних воздействиях» и пункту 3 – «Теоретические и экспериментальные исследования влияния структуры (типа, количества характера распределения дефектов И кристаллического строения) на физические, химические, механические, технологические и эксплуатационные свойства металлов и сплавов» паспорта специальности 05.16.01 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 4 статьи в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, а также 5 тезисов докладов в материалах российских и международных конференций. Основные публикации приведены в конце диссертации.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения и списка литературы. Общий объем диссертации составляет 139 страниц, включая 63 рисунка, 11 таблиц, 9 формул и список цитируемой литературы из 127 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** обоснована актуальность исследуемой проблемы, сформулированы цели и задачи диссертационной работы, показаны научная новизна, практическая значимость и положения, выносимые на защиту. Также приведены сведения о публикациях и апробации работы на конференциях различного уровня.

В первой главе диссертации представлен литературный обзор. В нем подробно рассмотрены различные физико-механические свойства и области применения биоматериалов, перечислены основные требования к ним, а также представлены металлические биоматериалы, используемые В качестве Кроме того, описаны особенности имплантатов. структуры, фазовых превращений и влияние легирования на полиморфное превращение в титановых сплавах, показаны особенности мартенситных превращений в сплавах на основе Ti-Ni. Приведены примеры микроструктур и рентгенограмм бинарных титановых сплавов систем Ti-Zr, Ti-Hf, Ti-Nb и Ti-Fe, аналогичных по составу с полученными в настоящей работе микропористыми титановыми сплавами. Обсуждается влияние пористости на механические свойства титановых сплавов, а также описаны технологии их изготовления. Основное внимание уделено рассмотрению используемого в настоящей работе метода деаллоинга, показаны его разновидности – электрохимический деаллоинг и деаллоинг в жидком Mg, а также описана термодинамика, кинетика и эволюция морфологии последнего. В конце главы сформулированы цель и задачи исследования.

Во <u>второй главе</u> представлены используемые материалы для изготовления из них сплавов-предшественников $(Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x})_yCu_{100-y}$ и сплавов на основе Ti-Ni. В качестве образцов для исследования были синтезированы микропористые сплавы на основе систем $Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x}$ из сплавов-предшественников $(Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x})_yCu_{100-y}$ методом деаллоинга в жидком Mg (таблица 1), и металл-полимерные композиты на основе $Ti_x(Hf/Nb/Fe)_{100-x}$, полученные посредством пропитки вышеперечисленных

8

микропористых сплавов эпоксидной смолой (бисфенолом F; далее для краткости BPF). Для сравнения был выплавлен ряд объемных сплавов на основе Ti-Ni.

	1		/ / / /
$(Ti_xZr_{100-x})_yCu_{100-y}$	$(Ti_xHf_{100-x})_yCu_{100-y}$	(Ti _x Nb _{100-x}) _y Cu _{100-y}	$(Ti_xFe_{100-x})_yCu_{100-y}$
Ti ₁₅ Zr ₁₅ Cu ₇₀	$Ti_{20}Hf_{20}Cu_{60}$	Ti _{27,2} Nb ₃ Cu _{69,8}	Ti _{29,2} Fe _{3,9} Cu _{66,9}
Ti20Zr20Cu60	Ti25Hf15Cu60	—	
Ti ₂₅ Zr ₂₅ Cu ₅₀	Ti ₃₀ Hf ₁₀ Cu ₆₀	—	—
Ti ₃₀ Zr ₃₀ Cu ₄₀	-	—	—
Ti ₁₀ Zr ₃₀ Cu ₆₀	_	—	_
$Ti_{30}Zr_{10}Cu_{60}$	_	_	_

Таблица 1 – Химический состав сплавов-предшественников (Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x})_yCu_{100-y}

Сплавы на основе Ti-Ni прецизионного состава: Ti₅₀Ni₅₀, Ti₄₉Ni₅₁, Ti_{49,5}Ni_{50,5}, Ti₅₀Ni₄₉Fe₁, Ti₅₀Ni₄₇Fe₃, Ti₅₀Ni₄₀Cu₁₀, Ti₅₀Ni₃₈Cu₁₀Fe₂ выплавляли методом электродуговой плавки в атмосфере очищенного аргона совместно с сотрудниками ИФМ УрО РАН. Для гомогенизации их подвергали многократным переплавам (не менее трех раз) с последующим длительным отжигом в вакууме при температуре 1173 К. Исходными компонентами для изучаемых материалов служили высокочистые металлы (чистотой 99,98–99,99 %). Исследовали моно- и поликристаллические образцы (последние после закалки в воду).

Рентгеноструктурный анализ сплавов-предшественников и полученных из микропористых образцов $Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x}$ проводили методом них рентгеновской дифракции по схеме Брэгга-Брентано в излучении Си-Ка с помощью рентгеновского дифрактометра Bruker D8 Advance. С помощью растрового электронного микроскопа FEI Nova Nanolab 200 FIB/SEM, оснащенного системой рентгеновского микроанализа EDAX, различными (детектированием вторичных электронов, обратно-рассеянных методами электронов и методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии) были исследованы микроструктура и химический состав микропористых сплавов Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x}. Далее микропористые сплавы Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x} и металл-полимерные композиты на основе Ti_x(Hf/Nb/Fe)_{100-х} подвергались испытаниям на сжатие при комнатной температуре 293 К с применением 10^{-4} c⁻¹. скорости деформации Для этого использовалась инженерной испытательная Zwick-Roell Z010 TN. универсальная машина Анализ микропористых Ti_xZr_{100-x} цитосовместимости синтезированных сплавов проводили с использованием периваскулярных клеток пуповины человека (далее для краткости HUCPV), которые были получены с одобрения местного этического комитета (Ethik-Kommission der Ärztekammer Hamburg, Гамбург, Германия) в соответствии с протоколами от Саругазера и др.¹

Рентгеноструктурный фазовый анализ сплавов на основе Ti-Ni проводили на аппарате ДРОН-3М в медном излучении *Cu-K*_a, монохроматизированном

¹ Human Umbilical Cord Perivascular (HUCPV) Cells: A Source of Mesenchymal Progenitors / R. Sarugaser, D. Lickorish, D. Baksh, M.M. Hosseini, J.E. Davies // Stem Cells. – 2005. – Vol. 23, No. 2 – P. 220–229.

графитовым кристаллом. Для работы применяли режим работы аппарата 40 кВ, 30 мА. Для определения температур начала и конца фазовых превращений, а также величины температурного гистерезиса в сплавах на основе Ti-Ni применяли метод резистометрии, позволяющий определять температурную зависимость электросопротивления $\rho(T)$. Механические свойства сплавов на основе Ti-Ni определяли в условиях растяжения при комнатной температуре на универсальной электромеханической испытательной машине Instron 5982 по стандартным методикам по диаграмме растяжения с различными скоростями деформации ($3 \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$, $1 \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$). Электронно-микроскопические исследования сплавов на основе Ti-Ni на просвет в режимах светлого и темного полей выполняли на просвечивающих электронных микроскопах JEM-200CX (JEOL Ltd, Япония) и CM-30 SuperTwin (FEI, Нидерланды). Для идентификации фаз применяли метод микродифракции от выбранного участка. Аттестацию химического состава и структуры полученных образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе Quanta-200 Pegasus (FEI, Нидерланды), оборудованном системой EDS. Применяли оборудование отдела электронной микроскопии ЦКП «Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов» ИФМ УрО РАН.

<u>Третья глава</u> посвящена исследованиям влияния параметров деаллоинга (времени и температуры), а также химического состава (содержания Cu и Zr) сплавов-предшественников $(Ti_xZr_{100-x})_yCu_{100-y}$ на микроструктуру, фазовый состав и механические свойства синтезированных микропористых образцов Ti_xZr_{100-x} .

Микропористые сплавы Ti_xZr_{100-x} были синтезированы из сплавовпредшественников (Ti_xZr_{100-x})_yCu_{100-y} с помощью метода деаллоинга в жидком Мg и их последующего травления в HNO₃. Данные сплавы состоят из гомогенно распределеных элементов Ti и Zr, что было определено с помощью энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа. Кроме того, были обнаружены следы Cu, содержание которой в материалах составляет менее 1 ат. %. Рентгеноструктурный анализ микропористых сплавов Ti_xZr_{100-x} показал, что исследуемые материалы являются однофазными и состоят из ГПУ фазы α -TiZr.

Анализ поверхности сплавов Ti_xZr_{100-х}, выполненный с помощью РЭМ, выявил у них открытую сквозную микропористую структуру. Соответствующие РЭМ-микрофотографии показаны на рисунке 1. В частности, рисунок 1 отражает влияние параметров процесса деаллоинга – времени и температуры – на размер микропористых материалов Ti_xZr_{100-x} лигаментов на примере образца TiZr@49o6.%, полученного из сплава-предшественника Ti₁₅Zr₁₅Cu₇₀. Согласно рисунку 1 (a), наименьший размер лигаментов (около 1,34 ± 0,27 мкм) соответствует параметрам деаллоинга: 1073 К и 5 мин. Увеличение времени обработки при неизменной температуре (1073 К) приводит к увеличению размера лигаментов (рисунок 1, б и в). Например, лигаменты размером 1,92 ± 0,34 и 2,43 ± 0,34 мкм могут быть получены с помощью деаллоинга сплавапредшественника Ti₁₅Zr₁₅Cu₇₀ в течение 10 и 20 мин, соответственно, при температуре 1073 К. Схожая тенденция формирования ультрадисперсной структуры наблюдается при увеличении температуры деаллоинга и постоянном времени. В частности, размер лигаментов микропористого сплава TiZr@49o6.%, полученного после 5 мин деаллоинга, составляет $1,50 \pm 0,28$ и $1,85 \pm 0,38$ мкм, при температурах обработки 1123 и 1173 К, соответственно (рисунок 1, г и д).



Рисунок 1 – РЭМ-микрофотографии пористого сплава TiZr@49об.%, полученного из сплавапредшественника Ti₁₅Zr₁₅Cu₇₀ методом деаллоинга в жидком Mg при различных параметрах обработки: (а) при 1073 К и 5 мин; (б) при 1073 К и 10 мин; (в) при 1073 К и 20 мин; (г) при 1123 К и 5 мин; (д) при 1173 К и 10 мин. Примечание: L обозначает толщину лигаментов

Вторым примером возможности оптимизации микроструктуры сплавов $Ti_x Zr_{100-x}$ является изменение химического состава сплавов-предшедственников $(Ti_x Zr_{100-x})_y Cu_{100-y}$, а именно, содержания в них Cu. Оценка плотности полученных микропористых материалов $Ti_x Zr_{100-x}$ выявила значительную разницу объемной доли твердой фазы между образцами (таблица 2).

$ \begin{array}{c} \begin{array}{c} \end{array} \\ \end{array} $					
деаллоинга, ρ – массовая плотность					
Сплав-предшественник	Пористый	Фтвердой фазы	Фпористости	$\Delta V/V$	ρ
[ат. %]	сплав	[об. %]	[об. %]	[об. %]	[г.см-3]
$Ti_{15}Zr_{15}Cu_{70}$	TiZr@4906%	49 ± 5	51 ± 5	15 ± 3	$2,8 \pm 0,1$
$Ti_{20}Zr_{20}Cu_{60}$	TiZr@63об%	63 ± 5	37 ± 5	16 ± 3	$3,6 \pm 0,1$
$Ti_{25}Zr_{25}Cu_{50}$	TiZr@680б%	68 ± 5	32 ± 5	8 ± 3	$3,8 \pm 0,1$
Ti ₃₀ Zr ₃₀ Cu ₄₀	TiZr@79об%	79 ± 5	21 ± 5	10 ± 2	4.5 ± 0.2

 58 ± 5

 70 ± 5

 42 ± 5

 30 ± 5

 17 ± 3

 7 ± 3

 $4,1 \pm 0,2$

 $3,1 \pm 0,1$

Ti25Zr75@5806%

Ti₇₅Zr₂₅@70o6%

Ti10Zr30Cu60

 $Ti_{30}Zr_{10}Cu_{60}$

Таблица 2 – Структурные параметры микропористых сплавов Ti_xZr_{100-x}, где φ – объемная доля твердой фазы и пористости Ti_xZr_{100-x}, ΔV/V – относительная объемная усадка после деаллоинга. ο – массовая плотность

Более высокая концентрация Си в сплавах-предшественниках приводит к более низкому значению $\phi_{\text{твердой}\ \phi_{азы}}$ в микропористых образцах $Ti_x Zr_{100-x}$. Это объясняется тем, что процесс деаллоинга включает в себя селективное растворение Си в жидком Mg и чем выше содержание Си, тем выше полученная $\phi_{\text{пористости}}$. Другим фактором, влияющим на $\phi_{\text{твердой}\ \phi_{азы}}$ в пористых сплавах $Ti_x Zr_{100-x}$, является усадка образцов при деаллоинге. Значения усадки варьируются от 7 до 17 об. % в зависимости от состава сплава-предшественника

(Ti, Zr)_xCu_{100-x}. Более высокая концентрация Cu в сплавах-предшественниках приводит к большей усадке в процессе деаллоинга (таблица 2). Например, процесс деаллоинга в сплавах-предшественниках $Ti_{15}Zr_{15}Cu_{70}$ и $Ti_{25}Zr_{25}Cu_{50}$ приводит к значениям усадки 15 и 8 об. %, соответственно.

Третьим методом микроструктурной оптимизации микропористых сплавов Ti_xZr_{100-x} является увеличение содержания Zr, приводящее к более высокому значению усадки после деаллоинга и большему значению $\phi_{пористости}$ в данных микропористых образцах (таблица 2). РЭМ анализ показывает, что образцы $Ti_{25}Zr_{75}@5806\%$ и $Ti_{75}Zr_{25}@7006\%$ состоят из пластинчатых структур, что также наблюдалось и для образцов TiZr эквиатомного состава. Однако, пластины двойников неэквиатомных сплавов $Ti_{25}Zr_{75}@5806\%$ и $Ti_{75}Zr_{25}@7006\%$ (~550 и 670 нм, соответственно) являются более крупными по сравнению с двойниками эквиатомного сплава TiZr (~120 нм).

Безусловным преимуществом микропористых сплавов $Ti_x Zr_{100-x}$ является то, что значение их модуля Юнга можно оптимизировать в диапазоне от 3,2 до 15,1 ГПа за счет контроля $\phi_{\text{твердой фазы}}$ (рисунок 2, таблица 3).



Рисунок 2 – Механические свойства микропористых образцов Ti_xZr_{100-х} при испытаниях на сжатие: (а) влияние твердой фракции на механические свойства пористых сплавов Ti_xZr_{100-x}; (б) влияние состава на механические свойства сплавов Ti_xZr_{100-x}, а именно, Ti₂₅Zr₇₅58об% и Ti₇₅Zr₂₅70об% (ат. %), изготовленных из сплавов-предшественников (Ti_xZr_{100-x})_yCu_{100-y}, содержащих 60 ат. % Cu

1 -	1		1 100 1
Сплав-предшественник	Пористый	E	σ0.2
[ат. %]	сплав	[ГПа]	[МПа]
$Ti_{15}Zr_{15}Cu_{70}$	TiZr@4906%	$3,2 \pm 0,2$	110 ± 10
$Ti_{20}Zr_{20}Cu_{60}$	TiZr@6306%	$7,3 \pm 0,4$	259 ± 25
$Ti_{25}Zr_{25}Cu_{50}$	TiZr@6806%	$10,4 \pm 2$	321 ± 35
$Ti_{30}Zr_{30}Cu_{40}$	TiZr@7906%	$15,1 \pm 3$	480 ± 35
$Ti_{10}Zr_{30}Cu_{60}$	Ti ₂₅ Zr ₇₅ @5806%	$5,5 \pm 0,5$	117 ± 10
$Ti_{30}Zr_{10}Cu_{60}$	Ti75Zr25@7006%	$6,2 \pm 0,7$	136 ± 10

Таблица 3 – Механические свойства микропористых сплавов Ti_xZr_{100-х}

Более высокое значение модуля Юнга соответствует более высокому значению твердой фракции. В свою очередь, низкие значения модуля Юнга сопровождаются достаточно высокими значениями предела текучести $\sigma_{0,2}$. Значения $\sigma_{0,2}$ полученных образцов Ti_xZr_{100-x} находятся в диапазоне 110–480 МПа

(таблица 3, рисунок 2, а), что выгодно выделяет данные материалы среди других пористых металлов и сплавов.

Помимо соответствующих параметров прочности и жесткости материалы для имплантатов должны обладать достаточной деформируемостью. Испытания на сжатие показывают, что исследованные микропористые материалы Ti_xZr_{100-x} пластически деформируемы, а их значения деформации варьируются в диапазоне 20–40 % (рисунок 2). Пластическая деформация микропористых образцов Ti_xZr_{100-x} сопровождается выраженным деформационным упрочнением, что частично связано с уплотнением их структуры. Процесс уплотнения включает в себя уменьшение межлигаментного пространства и ориентирование лигаментов перпендикулярно к направлению нагрузки, как показано на рисунке 3, а.



Рисунок 3 – РЭМ-микрофотографии деформированных пористых образцов Ti_xZr_{100-х} после разрушения: (а) уплотнение и выравнивание лигаментов перпендикулярно направлению нагрузки в сплаве TiZr@68об% (направление нагрузки вертикальное); (б) полосы скольжения на поверхности отдельных лигаментов в сплаве TiZr@49об% и (в) ямки на поверхности разлома отдельных лигаментов в сплаве TiZr@68об%

РЭМ-анализ деформированных образцов Ti_xZr_{100-х} также выявил наличие локальной пластической деформации (см. рисунок 3, б) в виде многочисленных полос скольжения на поверхности лигаментов. Данные полосы скольжения являются результатом скольжения дислокаций вследствие пластической деформации. Кроме того, анализ поверхности деформированных микропористых образцов выявил наличие ямок размером менее 100 нм на поверхности разлома отдельных лигаментов (рисунок 3, в). По всей видимости, при сжатии в процессе разрушения образцов некоторые лигаменты подверглись изгибающей нагрузке.

В дополнение к представленным методам исследования был проведен качественный анализ цитосовместимости синтезированных микропористых образцов Ti_xZr_{100-x} (на примере сплава TiZr@4906%) *in vitro* с использованием анализа LIVE/DEAD. Поскольку сплав Ti-6Al-4V широко используется для биомедицинского применения, он был выбран в качестве контрольного материала для сравнения. Небольшое количество красных клеток было обнаружено на каждом образце (возможно, меньше на сплаве TiZr@4906%). Более того, по сравнению с полированной поверхностью материала TiZr@4906% обнаружены более жизнеспособные клетки с хорошей пролиферацией.

13

Шероховатая поверхность микропористых материалов Ti_xZr_{100-x} более благоприятна для адгезии и роста клеток по сравнению с полированной и стимулирует высокую остеоинтеграцию.

В четвертой главе рассмотрено влияние микроструктуры на механические свойства микропористых сплавов Ti_xHf_{100-x}, синтезированных жидком методом деаллоинга В Mg ИЗ соответствующих сплавовпредшественников (Ti_xHf_{100-x})_vCu_{100-v}, а также металл-полимерных композитов на их основе, полученных посредством пропитки вышеперечисленных пористых сплавов полимером BPF. Сплавы Ti_xHf_{100-x} были выбраны для данного исследования благодаря высокой биосовместимости и остеопроводимости как Ті, так и Нf.

Согласно РЭМ анализу, микроструктура металл-полимерных композитов Ti_xHf_{100-x} +ВРF состоит из взаимосвязанных и равномерно распределённых микропор и межкристаллических лигаментов. Полимерная фаза на полированной поверхности образцов практически не видна. Однако, размытость контраста металлической фазы указывает на наличие полимера ВРF. Низкая вязкость полимера BPF способствует его легкому проникновению в пористые образцы, даже при наноразмерных порах, что было показано на примере нанопористого золота.²

Рентгеноструктурный анализ микропористых сплавов Ti_xHf_{100-x} показал, что они являются однофазными и состоят из ГПУ фазы Ti-Hf (рисунок 4).



Рисунок 4 – Рентгенограмма микропористого сплава Ti₅₀Hf₅₀@59об%. Представленная рентгенограмма является репрезентативной для всех полученных в работе сплавов Ti_xHf_{100-x}

Согласно полученным микроструктурным параметрам, значение $\phi_{\text{твердой}}$ $\phi_{\text{азы}}$ для микропористых сплавов $Ti_{62,5}Hf_{37,5}@5406\%$ и $Ti_{50}Hf_{50}@5906\%$ увеличивается от 54 ± 3 до 59 ± 2 об. %, соответственно. После процесса деаллоинга образцы проявляют заметную усадку в диапазоне от 3,9 до 9,6 об. %. В свою очередь, усадка влияет на $\phi_{\text{твердой}}\phi_{\text{азы}}$ и, следовательно, на ρ полученных материалов. Стоить отметить, что синтезированные микропористые сплавы Ti_xHf_{100-x} обладают низкими значениями плотности в диапазоне 3,9–5,1 г·см⁻³.

² Wang K. Composites of Nanoporous Gold and Polymer / K. Wang, J. Weissmüller // Advanced Materials. – 2013. – Vol. 25, No. 9. – P. 1280–1284.

Микропористые сплавы Ti_xHf_{100-х} также можно охарактеризовать как ультрадисперсные материалы, поскольку при увеличении содержания Hf значение среднего размера лигаментов незначительно увеличивается от 0,67 ± 0,11 до $0,79 \pm 0,12$ мкм. Среднее значение размера лигаментов микропористых сплавов Ti_xHf_{100-x} значительно ниже по сравнению с размером лигаментов пористого Ті, также полученного методом деаллоинга.³ Это указывает на то, что добавление Hf может быть использовано для измельчения структуры микропористых титановых сплавов, полученных методом деаллоинга. Наименьшее расстояние между лигаментами (около 0,23 ± 0,09 мкм) соответствует пористому сплаву $Ti_{75}Hf_{25}@5506\%$ с наименьшим размером лигамента. Исследование композитных материалов Ti_xHf_{100-x}BPF при более увеличениях позволяет обнаружить более мелкие высоких детали микроструктуры, а именно, лигаменты, состоящие из округлых частиц и напоминающие микроструктуру, образующуюся при спекании.

Согласно результатам квазистатических механических испытаний, микропористые сплавы Ti_xHf_{100-x} проявляют значительную пластическую деформируемость, достигающую нескольких десятков процентов, а также выраженное деформационное упрочнение. Данное упрочнение способствует пластической деформации и обуславливает высокие значения деформации до разрушения. Пропитка микропористых сплавов Ti_xHf_{100-x} полимером BPF приводит к уменьшению значений их деформации до разрушения. Однако, металл-полимерные композиты Ti_xHf_{100-x} +BPF обладают хорошей пластической деформируемостью со значениями деформаций около 10 %. Кроме того, пропитка полимером обеспечивает значительное увеличение значений $\sigma_{0.2}$ композитов Ti_xHf_{100-x} +BPF по сравнению с соответствующими пористыми предшественниками (таблица 4).

Образец	Е [ГПа]	σ _{0.2} [МПа]
Тi ₅₀ Нf ₅₀ @59об%	8,5 ± 1,3	121 ± 12
Ti _{62,5} Hf _{37,5} @5406%	$5,6 \pm 1,0$	100 ± 8
Тi ₇₅ Hf ₂₅ @55об%	$6,4 \pm 0,5$	120 ± 6
Ti ₅₀ Hf ₅₀ @5906%+BPF	$20,8 \pm 1,3$	266 ± 17
Ті _{62,5} Нf _{37,5} @54об%+ВРF	$15,6 \pm 0,7$	229 ± 14
Тi ₇₅ Hf ₂₅ @55об%+ВРF	$18,0 \pm 1,1$	215 ± 18
BPF	1.38 ± 0.2	51 ± 3

Таблица 4 – Механические свойства микропористых сплавов Ti_xHf_{100-x} и их композитов

Согласно таблице 4, значения $\sigma_{0.2}$ микропористых сплавов Ti_xHf_{100-x} варьируются от 100 до 121 МПа. В свою очередь, значения $\sigma_{0.2}$ композитов Ti_xHf_{100-x} +BPF в несколько раз выше по сравнению с соответствующими значениями микропористых предшественников и достигают 266 МПа.

³Okulov I.V. Dealloying-based interpenetrating-phase nanocomposites matching the elastic behavior of human bone / I.V. Okulov, J. Weissmüller, J. Markmann // Scientific Reports. -2017. - Vol. 7, No 20. - P. 1-7.

Сравнение значений $\sigma_{0.2}$ композитных и соответствующих микропористых материалов показывает, что композиты наследуют прочность от своих пористых предшественников. Наряду с увеличением прочности пропитка микропористых сплавов Ti_xHf_{100-x} полимером BPF приводит к увеличению значения их жесткости в несколько раз. Например, пропитка полимером BPF микропористых сплавов Ti_{62,5}Hf_{37,5}@54o6% и Ti₇₅Hf₂₅@55o6% приводит к увеличению значений их модуля Юнга почти в 2,8 раза, а значение модуля Юнга композита Ti₅₀Hf₅₀@59o6%+BPF достигает 20,8 ГПа.

Более точная оптимизация механических свойств – предела текучести и модуля Юнга – микропористых сплавов Ti_xHf_{100-х} может быть достигнута с предварительной деформации. В частности, помощью значение $\sigma_{0,2}$ микропористого сплава Ti₇₅Hf₂₅@55об% достигает примерно 400 МПа, тогда как значение его модуля Юнга составляет около 33,7 ГПа при деформации 25 %. В модуль Юнга микропористых сплавов Ti_xHf_{100-x} может быть целом, оптимизирован от 5,6 до 38,8 ГПа за счет предварительной сжимающей деформации. Данные значения модуля Юнга особенно примечательны тем, что они соответствуют значениям, обнаруженным в человеческой кости (4–30 ГПа).⁴

Дальнейшая характеристика синтезированных материалов связана с оценкой их чувствительности к скорости деформации. Для оценки чувствительности к скорости деформации были проведены эксперименты по скачкам скорости деформации. Чувствительность к скорости деформации определяется уравнением m = $\partial \ln \sigma / \partial \ln \dot{\epsilon}$, где σ – прочность и $\dot{\epsilon}$ – скорость деформации. Значения m микропористых материалов Ti₅₀Hf₅₀@59o6% и Ti₇₅Hf₂₅@55o6% составляют 0,014 и 0,015, соответственно. В свою очередь, значения m композитов почти в три раза выше, чем у их пористых предшественников и находятся в диапазоне 0,037–0,044, что практически совпадает со значениями m для костной ткани (0,044–0,058).⁵

На рисунке 5 показана микроструктура композита Ti₇₅Hf₂₅@55об%+BPF после испытания на сжатие. Полимерная фаза четко различается на полученных РЭМ-микрофотографиях. Согласно рисунку 5, полимерная и металлическая фазы в некоторых местах отделяются. Количество таких разрывов (или микротрещин) на полированной поверхности исследованных композитов относительно невелико. Скорее всего, нарушение адгезии происходит из-за высоких деформаций в полимерной фазе, вызванных различием механических свойств металлической и полимерной фаз и неправильной геометрией лигаментов.⁶

⁴Smallman R.E. Modern Physical Metallurgy and Materials Engineering (6th ed.) / ed. by R.E. Smallman, R.J. Bishop. – Oxford, England: Butterworth-Heinemann, 1999. – P. 394–405.

⁵Crowninshiled R.D. The response of compact bone in tension at various strain rates / R.D. Crowninshiled, M.H. Pope // Annals of Biomedical Engineering. – 1974. – Vol. 2, No. 2. – P. 217–225.

⁶Hu K. Micromechanical and Three-Dimensional Microstructural Characterization of Nanoporous Gold-Epoxy Composites. PhD thesis / Kaixiong Hu. – Technische Universität, Hamburg-Harburg, Germany, 2017. – 154 p.



Рисунок 5 – Микроструктура композита Ti₇₅Hf₂₅@55об%+ВРГ после деформации до разрушения

В целом, наличие нарушения адгезии/микротрещин в композитах Ti_xHf_{100-x}+BPF указывает на более слабую связь между полимерной и металлической фазами. Кроме того, эти микротрещины могут быть местами инициации трещин при разрыве в этих композитах. В связи с этим, можно предположить, что дальнейшее улучшение механических свойств металлполимерных композитов должно быть направлено на упрочнение связи между металлической и полимерной фазами.

Цятая глава посвящена комплексному изучению влияния параметров деаллоинга на микроструктуру и механические свойства микропористых сплавов Ti_xNb_{100-x} , Ti_xFe_{100-x} и металл-полимерных композитов на их основе. Оптимизация параметров процесса деаллоинга позволяет контролировать формирование фаз и микроструктуру получаемых материалов. В частности, контроль температуры деаллоинга позволяет стабилизировать двухфазную структуру (α " мартенсит вместе с фазой β -Ti) и однофазную β -Ti структуру в сплавах Ti_xNb_{100-x} . Реструктуризация материалов в процессе деаллоинга, сопровождаемая фазовыми превращениями, приводит к изменению объема образцов – усадке. Значения усадки сплавов Ti_xNb_{100-x} и Ti_xFe_{100-x} достигают нескольких десятков процентов. В свою очередь, усадка влияет на плотность получаемых пористых материалов. Значения массовой плотности сплавов Ti_xNb_{100-x} находятся в диапазоне от 2,2 до 2,4 г·см⁻³, в то время как для Ti_xFe_{100-x}

Рентгенограммы микропористых сплавов Ti_xFe_{100-x} (Ti_{88.2}Fe_{11.8}@53об% и Ті_{88,2}Fe_{11,8}@51об%) и Ті_хNb_{100-х} (Ті_{89,4}Nb_{10.6}@48об% и Ті_{89,4}Nb_{10.6}@47об%), полученных методом деаллоинга в жидком Mg из сплавов-предшественников Ti_{29.2}Fe_{3.9}Cu_{66.9} и Ti_{27.2}Nb₃Cu_{69.8} при двух различных условиях (температуре 1173 К в течение 5 мин и температуре 1073 К в течение 10 мин) показали следующее. Микропористые образцы Ti_xFe_{100-x} состоят из ОЦК β-Ti фазы вне зависимости от параметров процесса деаллоинга. В свою очередь, фазовый состав микропористого сплава Ti_xNb_{100-x} зависит от параметров процесса деаллоинга. Образец Ti_xNb_{100-x}, полученный при температуре 1073 К в течение 10 мин, состоит из двух фаз: орторомбического α" мартенсита и ОЦК β-Ті. Образец Ti_xNb_{100-x}, полученный при температуре 1173 К в течение 5 мин, состоит исключительно из ОЦК β-Ті. Согласно ЭДС анализу, элемент Mg обнаружен не

был, в то время как в некоторых образцах было обнаружено незначительное количество Си (менее 1 ат. %).

Согласно полученным РЭМ-микрофотографиям микропористых образцов Ti_xNb_{100-х} и Ti_xFe_{100-х}, данные материалы характеризуются бинепрерывной структурой, состоящей из взаимосвязанных микропор и микрокристаллических лигаментов. Размер лигаментов пористых материалов сильно зависит от параметров деаллоинга – времени и температуры. Более высокая температура деаллоинга приводит к некоторому увеличению размера лигаментов в сплавах Ti_xNb_{100-x}. Средний размер лигаментов образцов Ti_xNb_{100-x} после деаллоинга при 1073 К составляет 0,55 \pm 0,11 мкм, а при 1173 К - 0,75 \pm 0,17 мкм. Структура микропористых образцов Ti_xFe_{100-x} заметно отличается от структуры Ti_xNb_{100-x}. Полученные образцы Ti_xFe_{100-х} состоят из дендритов микрометровых размеров, встроенных в пористую матрицу. Средний размер лигаментов образцов Ti_xFe₁₀₀₋ _х также зависит от параметров процесса деаллоинга, а его значение при 1073 и 1173 К составляет 0.81 ± 0.16 и 1.11 ± 0.34 мкм, соответственно. Полученные материалы могут быть классифицированы как ультрамелкодисперсные, поскольку средние значения их лигаментов заметно ниже по сравнению с теми, что были получены методом деаллоинга для пористого Ti.³ Все это указывает на то, что легирование Nb и Fe может быть использовано для измельчения микроструктуры пористых титановых сплавов. Для повышения прочностных характеристик микропористых материалов Ti_xNb_{100-x} и Ti_xFe_{100-x} при сохранении малой массовой плотности с помощью вакуумной пропитки полимером BPF были синтезированы металл-полимерные композиты на их основе.

Согласно квазистатическим механическим испытаниям, значение предела текучести синтезированных микропористых сплавов Ti_xNb_{100-x} и Ti_xFe_{100-x} варьируется в диапазоне от 89 ± 10 до 151 ± 12 МПа, что является технологически интересным для применения этих легких материалов. Кроме того, данные микропористые сплавы демонстрируют высокие значения пластической деформации (25-40 %) при сжатии до разрушения. Деформация полученных сплавов Ti_xNb_{100-x} и Ti_xFe_{100-x} сопровождается значительным деформационным упрочнением, которое, по-видимому, связано с уплотнением пористой структуры образцов. Наличие полимера BPF в исследованных композитах Ті_{88.2}Fe_{11.8}@53об%+ВРГ и Ті_{89.4}Nb_{10.6}@48об%+ВРГ препятствует уплотнению пористой структуры образцов. Благодаря этому, данные металл-полимерные композиты проявляют менее выраженное деформационное упрочнение по сравнению с пористыми образцами. Поскольку деформационное упрочнение является важным параметром процесса пластической деформации, композиты разрушаются при более низких значениях деформации. Тем не менее, значения деформации полученных металл-полимерных композитов до разрушения находятся в диапазоне 10–15 %. Различное деформационное упрочнение между пористыми И композиционными материалами приводит К снижению максимальной прочности в композитах. Данные о механических свойствах синтезированных микропористых сплавов Ti_xNb_{100-x}, Ti_xFe_{100-x} и металлполимерных композитов на их основе приведены в таблице 5.

18

Образец	Фтвердой фазы [об. %]	Е [ГПа]	σ _{0.2} [МПа]	٤ [%]
Ті _{88,2} Fe _{11,8} @51об%	51 ± 3	$3,9 \pm 0,3$	89 ± 10	26 ± 3
Ті _{88,2} Fe _{11,8} @53об%	52 1 2	$4,5 \pm 0,4$	151 ± 12	28 ± 3
Ті _{88,2} Fe _{11,8} @53об%+ВРF	33 ± 3	$5,2 \pm 0,8$	260 ± 15	14 ± 2
Ті _{89,4} Nb _{10,6} @47об%	47 ± 3	$2,9 \pm 0,2$	72 ± 6	36 ± 3
Ті _{89,4} Nb _{10,6} @48об%	48 ± 3	$3,6 \pm 0,2$	91 ± 8	39 ± 5
Ті _{89,4} Nb _{10,6} @48об%+ВРГ		$4,9 \pm 0,5$	205 ± 15	15 ± 2

Таблица 5 – Механические свойства микропористых сплавов Ti_xNb_{100-x}, Ti_xFe_{100-x} и металлполимерных композитов на их основе

Пропитка полученных микропористых сплавов Ti_xNb_{100-x} и Ti_xFe_{100-x} полимером BPF приводит к увеличению значения их предела текучести до 205 ± 15 и 260 ± 15 МПа, соответственно (таблица 5). Например, предел текучести металл-полимерного композита Ti_{89.4}Nb_{10.6}@48об%+BPF выше более чем в два сравнению с соответствующим пористым предшественником раза по Ті_{89.4}Nb_{10.6}@48об% (таблица 5). Сравнение значений предела текучести между композитами и их пористыми аналогами указывает на то, что композиты наследуют прочность, главным образом, от своих пористых предшественников. В частности, пористый сплав Ti_{88.2}Fe_{11.8}@53об%, являющийся более прочным, чем Ti_{89.4}Nb_{10.6}@48об%, образует композит Ti_{88.2}Fe_{11.8}@53об%+BPF, который прочнее, чем композит Ti_{89,4}Nb_{10,6}@48об%+ВРГ (таблица 5). Очевидный эффект упрочнения, вызванный пропиткой полимером BPF, может быть объяснен изменением механизма деформации. Наличие полимера в композитах препятствует изгибу отдельных лигаментов, как это происходит в пористых материалах.

Одновременно с повышением прочности пропитка полимером BPF микропористых материалов Ti_xNb_{100-x} и Ti_xFe_{100-x} приводит к увеличению получаемых сравнению пористыми жесткости композитов по с предшественниками (таблица 5). Значения модуля Юнга пористых сплавов Ті_хNb_{100-х} и Ті_хFe_{100-х} варьируются в диапазоне от 2,9 до 4,5 ГПа. Данные значения модуля Юнга на порядок ниже по сравнению с аналогичными непористыми титановыми сплавами.⁵ Присутствие полимерной фазы в полученных композитах приводит к некоторому увеличению значений модуля Юнга по сравнению с соответствующими пористыми предшественниками. В частности, значение модуля Юнга композита Ti_{88.2}Fe_{11.8}@53об%+BPF составляет около 5,2 ГПа (таблица 5). Значения модуля Юнга полученных в настоящей работе материалов лежат в диапазоне, соответствующем значениям человеческой кости (4-30 ГПа).⁴ Дальнейшая оптимизация механических свойств пористых сплавов может быть достигнута за счет их предварительной деформации. Значения предела текучести и модуля Юнга одного и того же пористого материала могут быть оптимизированы в широком диапазоне за счет уплотнения его структуры Последующая пластической деформации. полимером при пропитка

предотвращает дальнейшее структурное уплотнение пористого материала и может быть использована для стабилизации значений его модуля Юнга.

Шестая глава посвящена изучению влияния легирования никелем, железом и медью сплавов на основе Ti-Ni с эффектами памяти формы (ЭПФ) на их микроструктуру, фазовые превращения и требуемые биомедицинские физико-механические характеристики.

Рентгеноструктурный фазовый анализ показал, что при комнатной температуре все исследованные сплавы находятся преимущественно в В2аустенитном состоянии. Для измерений критических температур термоупругого мартенситного превращения (ТМП) в сплавах на основе Ti-Ni использовали измерения электросопротивления термоциклах температурные $\rho(T)$ В «охлаждение – нагрев – охлаждение». Анализ показал, что по мере обогащения никелем относительно стехиометрического состава или легирования Fe (1 и 3 ат. %), Cu (10 aт. %) или Cu (10 aт. %) и Fe (2 aт. %) все температуры ТМП снижаются в разной степени в зависимости от содержания и сорта легирующих добавок. Усложняется и последовательность прямого ТМП при охлаждении: легирование железом вызывает образование промежуточного R-мартенсита, а легирование медью, напротив, промежуточного В19-мартенсита. Интересно, что дополнительное легирование железом в сплаве с медью, не изменив последовательности ТМП, привело лишь к пропорциональному снижению критических температур.

При электронно-микроскопических исследованиях микроструктуры квазибинарных сплавов на основе Ti-Ni было установлено, что в данных сплавах формируется преимущественно пакетная морфология попарно двойникованных мартенситных кристаллов (рисунки 6–8). При этом общим для мартенситов R, B19 и B19' является наличие тонких вторичных двойников I и II типа по различным системам сдвига, практически параллельным системе мягкого сдвига $\{011\}<01\overline{1}>$ в B2-аустените, индивидуальным для каждого мартенсита (для R – по плоскостям $\{101\}$ и $\{100\}$, для B19 и B19' по (111) или (011)). Особенность внутренней структуры кристаллов B19' заключается в присутствии тонких вторичных составных нанодвойников и дефектов упаковки по $(001)_{B19'}$ (рисунки 6 и 8). При этом на микроэлектронограммах им отвечают острые тяжи по направлениям обратной решетки по $[001]_{B19'}$ (вставка, рисунок 6, а).



Рисунок 6 – Электронно-микроскопические изображения пакетного В19'-мартенсита сплава Ті₅₀Nі₅₀ и микроэлектронограмма (на вставке)



Рисунок 7 – Электронно-микроскопические изображения пакетного R-мартенсита сплава Ti₅₀Ni₄₇Fe₃ и микроэлектронограмма (на вставке)

Нанодвойники типа $(001)_{B19'}$, расположенные под углом к границам двойников в пакетах, выявляются, например, и на темнопольном изображении (рисунок 8, г).



Рисунок 8 – Электронно-микроскопические изображения мартенсита сплавов: (а, б) Ti₅₀Ni₄₀Cu₁₀ и (в, г) Ti₅₀Ni₃₈Cu₁₀Fe₂; (а–в) B19 и (г) B19' и микроэлектронограмма (на вставке)

Необычной характерной особенностью внутренней структуры кристаллов R и B19 мартенсита при отсутствии вторичных внутренних нанодвойников является наличие антифазных доменов, визуализируемых на темнопольных электронно-микроскопических изображениях по их границам (рисунки 7, б и 8, в). Очевидно, что столь высокая дефектность образующейся при ТМП тонкой структуры R и B19' обусловливает возрастание электросопротивления в межкритическом интервале температур реализации ТМП.

Измерения упругих констант на монокристаллах ультразвуковым методом показали, что все изученные сплавы на основе Ti-Ni испытывают ярко выраженное предмартенситное квазиизотропное размягчение кристаллической решетки B2-аустенита, при котором все независимые модули C_{11} , C_{44} и C'=(C_{12})/2 испытывают практически одинаковое уменьшение при приближении к межкритическому интервалу температур ТМП. При этом их модуль Юнга вблизи

комнатной температуры варьирует в диапазоне 45–55 ГПа в интервале температур 223–373 К.

Согласно результатам механических испытаний проволочных образцов из сплавов на основе Ti-Ni на растяжение при комнатной температуре их механические свойства варьируют в достаточно широком интервале: предел фазовой текучести $\sigma_{\rm M}$ находится в диапазоне 70–200 МПа, предел деформационной текучести $\sigma_{\rm T}$ – в диапазоне 490–850 МПа, предел прочности $\sigma_{\rm B}$ – в диапазоне 750–1600 МПа, величина реактивного сопротивления $\sigma_{\rm p}$ – в диапазоне 420–650 МПа, величина относительного удлинения δ – в диапазоне 18–75 %, обратимая деформация $\varepsilon_{\rm p}$, определяющая эффект сверхупругости (ЭСУ), – в диапазоне 3–6 %. Очевидно, что большую роль играет химическая чистота сплавов по углероду и кислороду, содержание которых в сплаве Ti_{49.5}Ni_{50.5}–0,0372 мас. % и 0,0167 мас. %, соответственно, тогда как в остальных сплавах оно находится в пределах 0,07–0,1 мас. %.

Сравнивая физико-механические характеристики исследованных в настоящей главе коррозионностойких биосовместимых сплавов на основе Ti-Ni с ЭПФ и микропористых сплавов $Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x}$ биомедицинского назначения, разработанных и изученных в главах 3–5, можно заключить следующее. Значения модуля Юнга сплавов на основе Ti-Ni (45–55 ГПа) превышают его значения как для микропористых сплавов $Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x}$ (3–21 ГПа), так и для кортикальной кости (4–30 ГПа). При этом наличие ЭПФ и ЭСУ в сплавах Ti-Ni, очевидно, неблагоприятно проявит себя при их применении в качестве костезамещающих имплантатов. Таким образом, в данном качестве предпочтительно использование микропористых титановых сплавов.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В настоящей диссертационной работе достигнута цель и решены все поставленные задачи. Впервые методом деаллоинга в жидком магнии синтезированы микропористые бинарные сплавы систем Ti-Zr, Ti-Hf, Ti-Nb и Ti-Fe (обобщенно обозначенные Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x}) и металл-полимерные композиты на основе Ti_x(Hf/Nb/Fe)_{100-x}, а также получен ряд объемных сплавов на основе Ti-Ni для биомедицинских применений. Комплексное исследование закономерностей формирования микроструктуры, фазовых превращений и физико-механических свойств вышеперечисленных сплавов привело к получению следующих основных результатов:

- Обнаружено, что все синтезированные методом деаллоинга микропористые бинарные сплавы на основе систем Ti_xZr_{100-x}, Ti_xHf_{100-x}, Ti_xNb_{100-x} и Ti_xFe_{100-x} характеризуются бинепрерывной структурой, состоящей из взаимосвязанных однородно распределенных микропор и микрокристаллических лигаментов. В сплавах на основе Ti_xFe_{100-x} содержатся также незначительные вкрапления дендритных структур в пористой матрице.
- 2. Показано, что увеличение температуры деаллоинга при постоянном времени, а также увеличение времени деаллоинга при постоянной температуре

приводит к увеличению размера микрокристаллических лигаментов в исследованных сплавах. В частности, увеличение времени от 10 до 20 мин при постоянной температуре (1073 К) или температуры от 1123 до 1173 К при постоянном времени (5 мин) процесса деаллоинга сплава TiZr@49o6% приводит к увеличению размера его лигаментов в пределах 1,3–2,4 и 1,3–1,9 мкм, соответственно.

- Обнаружено, что температура процесса деаллоинга влияет на фазообразование микропористых материалов, особенно в случае со сплавами системы Ti_xNb_{100-x}. В частности, более низкая температура деаллоинга (1073 К) сплава предшественника Ti₂₆Nb₄Cu₇₀ способствует стабилизации α" мартенсита и β-Ti фазы, а более высокая (1173 К) обеспечивает стабилизацию одной β-Ti фазы.
- 4. Установлено, что уменьшение содержания Си в сплавах-предшественниках $(Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x})_yCu_{100-y}$ приводит к более высоким значениям объемной доли твердой фазы в микропористых сплавах $Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x}$. Так, уменьшение содержания Си от 70 до 40 ат. % в сплавах-предшественниках $(Ti_xZr_{100-x})_yCu_{100-y}$ увеличивает объемную долю твердой фазы в микропористых сплавах Ti_xZr_{100-x} от 49 до 79 об. %.
- 5. Определено, что увеличение содержания Ті и, соответственно, уменьшение концентрации Zr при одинаковом количестве Cu в сплавах-предшественниках $(Ti_x Zr_{100-x})_y Cu_{100-y}$ также приводит к увеличению объемной доли твердой фазы в микропористых сплавах $Ti_x Zr_{100-x}$. В частности, увеличение содержания Ti от 25 до 75 ат. % при одинаковом количестве Cu в сплавах-предшественниках $(Ti_x Zr_{100-x})_y Cu_{100-y}$ приводит к увеличению объемной доли твердой фазы микропористых сплавов $Ti_x Zr_{100-x}$ в пределах 58–70 %.
- 6. Установлено, что предел текучести и модуль Юнга микропористых сплавов существенно зависят от объемной доли твердой фазы. В частности, значения предела текучести и модуля Юнга сплавов Ti_xZr_{100-x} могут быть повышены в диапазонах 110–480 МПа и 3–15 ГПа, соответственно, за счет увеличения объемной доли твердой фазы от 49 до 79 об. %.
- 7. Показано, что другим эффективным методом увеличения предела текучести микропористых сплавов Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-х} является пропитка полимером BPF. Значения предела текучести металл-полимерных композитов Ti₅₀Hf₅₀@5906%+BPF, Ti_{62.5}Hf_{37.5}@54o6%+BPF, Ti₇₅Hf₂₅@55o6%+BPF. Ті_{88,2}Fe_{11.8}@53об%+ВРГ и Ті_{89,4}Nb_{10.6}@48об%+ВРГ находятся в диапазоне 205–266 МПа, что превышает соответствующие значения для непропитанных сплавов (72-151 МПа) и кортикальной кости (50-150 МПа), тогда как значения их модуля Юнга (5-21 ГПа) сопоставимы со значениями для последней (4-30 ГПа).
- 8. Определено, что в сплавах на основе Ti-Ni по мере обогащения никелем (50,5– 51 ат. %) относительно стехиометрического состава или легирования Fe (1 и 3 ат. %), Cu (10 ат. %) или одновременно Cu (10 ат. %) и Fe (2 ат. %) температуры ТМП понижаются в зависимости от содержания и сорта легирующих добавок и усложняется последовательность ТМП: легирование

железом приводит к образованию промежуточного R-мартенсита, а легирование медью, напротив, промежуточного B19-мартенсита. При этом происходит практически одинаковое уменьшение значений всех независимых модулей C₁₁, C₄₄ и C'=(C₁₁-C₁₂)/2 при приближении к интервалу температур ТМП. Модуль Юнга полученных сплавов варьирует в пределах 45–55 ГПа в температурном интервале 223–373 К.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК

- Open porous dealloying-based biomaterials as a novel biomaterial platform / I.V. Okulov, A.V. Okulov, I.V. Soldatov, B. Luthringer, R. Willumeit-Römer, T. Wada, H. Kato, J. Weissmüller, J. Markmann // Materials Science and Engineering C. – 2018. – Vol. 88. – P. 95–103.
- Dealloying-based metal-polymer composites for biomedical applications / A.V. Okulov, A.S. Volegov, J. Weissmüller, J. Markmann, I.V. Okulov // Scripta Materialia. – 2018. – Vol. 146. – P. 290–294.
- 3. Tuning microstructure and mechanical properties of open porous TiNb and TiFe alloys by optimization of dealloying parameters / I.V. Okulov, A.V. Okulov, A.S. Volegov, J. Markmann // Scripta Materialia. 2018. Vol. 154. P. 68–72.
- Multicomponent alloys with thermally, mechanically and magnetically controlled shape memory effects / A.V. Okulov, E.S. Belosludtseva, N.N. Kuranova, E.B. Marchenkova, A.V. Pushin, V.G. Pushin // Journal of Physics: Conference Series. - 2019. – Vol. 1389, No. 1. – 7 p.

<u>Материалы и тезисы конференций</u>

Опубликовано 5 тезисов докладов в материалах российских и международных конференций.

Отпечатано в ИФМ УрО РАН тираж 100 заказ № 55 Объём 1 печ. л. формат 60×84 1/16 620990 г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18