

А. В. Окулов^{1,3*}, В. Г. Пушин¹, А. С. Волегов², И. В. Окулов³

¹ Институт физики металлов имени М. Н. Михеева УрО РАН, г. Екатеринбург

² Уральский федеральный университет,

Институт естественных и математических наук, г. Екатеринбург

³ Центр имени Гельмгольца, Геестахт, Институт материаловедения,

г. Геестахт, Германия

*okulovtema@yandex.ru

МЕТАЛЛ-ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ КАК НОВАЯ ПЛАТФОРМА ДЛЯ СОЗДАНИЯ СОВЕРШЕННЫХ БИМЕДИЦИНСКИХ МАТЕРИАЛОВ

В настоящей работе были разработаны пористые TiHf сплавы методом деаллоинга в жидком металле. Для получения металл-полимерных композитов разработанные пористые сплавы были пропитаны полимером. Настоящие композиты имитируют механическое поведение кортикальной кости и занимают ранее незанятую область на диаграмме Эшби (средние значения прочности и низкие значения жесткости). Металлическая фаза существенно влияет на прочность (215–266 МПа) и жесткость (15,6–20,8 ГПа) настоящих композитов, в то время как полимерная фаза обеспечивает высокую чувствительность к скорости деформации (0,037–0,044).

Ключевые слова: деаллоинг, пористый материал, композиты, биоматериал.

A. V. Okulov, V. G. Pushin, A. S. Volegov, I. V. Okulov

METAL-POLYMER COMPOSITES AS A NOVEL PLATFORM OF BIOMEDICAL MATERIALS

Here, we developed open porous TiHf alloys by liquid metal dealloying. To form metal-polymer composites, these scaffolds were impregnated by polymer. The composites mimic mechanical behavior of cortical bone and occupy previously unclaimed region at the Ashby diagram in the area of intermediate strength and low stiffness. The scaffolds significantly contribute to strength (215–266 MPa) and stiffness (15,6–20,8 GPa) of the composites while the polymer phase provides their high strain rate sensitivity (0,037–0,044).

Key words: dealloying, porous material, composites, biomaterial.

Селективная коррозия (деаллоинг) мультикомпонентных материалов в жидких металлах является мощным инструментом для синтеза нанопористых и нанокompозитных материалов, а также для модификации поверхности биоматериалов [1]. Деаллоинг в жидких металлах — это металлургический процесс, в основе которого лежит

селективное растворение одного или нескольких компонентов из материала-предшественника в жидком металле.

Выбор элементов для деаллоинга основан на энтальпии смешения между растворяющимися/нерастворяющимися компонентами и жидким металлом. В частности, энтальпия смешения между жидким металлом и растворяющимся компонентом (-ами) должна быть отрицательной, а между жидким металлом и нерастворяющимся компонентом (-ами) — положительной. В процессе деаллоинга нерастворяющийся компонент самоорганизуется в бинепрерывную пористую микроструктуру, состоящую из взаимосвязанных лигаментов. Размер лигаментов может быть эффективно оптимизирован в диапазоне от нано- до микрометров путем контроля условий деаллоинга, а также химического состава сплавов-предшественников [2–4].

Настоящая работа посвящена синтезу, а также влиянию микроструктуры на механические свойства пористых TiHf сплавов, полученных методом деаллоинга, и композитов на их основе, полученных путем пропитки Ti_xHf_{100-x} сплавов эпоксидной смолой (бисфенолом F или BPF). TiHf сплавы были выбраны для данного исследования благодаря их превосходной биосовместимости и остеопроводимости [5]. Кроме того, добавление Hf к Ti увеличивает прочность TiHf сплавов за счет твердорастворного упрочнения [6].

Пористые Ti_xHf_{100-x} сплавы обладают уникальной микроструктурой, состоящей из взаимосвязанных и равномерно распределенных лигаментов (рис. 1). Увеличение содержания Hf приводит к увеличению среднего значения размера лигаментов от $0,67 \pm 0,11$ мкм до $0,79 \pm 0,12$ мкм. Средний размер лигаментов пористых Ti_xHf_{100-x} сплавов значительно ниже по сравнению с размером лигаментов пористого Ti, также полученного методом деаллоинга [2]. Это указывает на то, что добавление Hf может быть использовано для измельчения структуры пористых титановых сплавов, полученных методом деаллоинга.

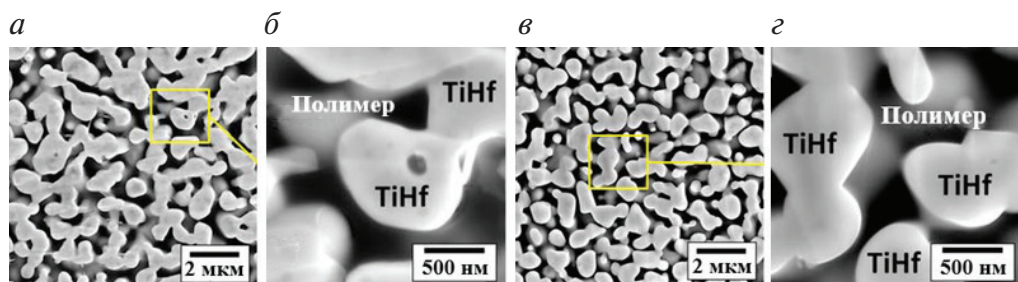


Рис. 1. Микроструктура металл-полимерных Ti_xHf_{100-x} _BPF композитов:
а, б — $Ti_{62,5}Hf_{37,5}$ _BPF; в, г — $Ti_{75}Hf_{25}$ _BPF

Уникальная микроструктура данных пористых материалов приводит к интересной комбинации механических свойств для применения в медицине. Предел текучести пористых Ti_xHf_{100-x} сплавов варьируется от 100 МПа до 121 МПа (рис. 2, а). В свою очередь, предел текучести разработанных композитов в несколько раз выше по сравнению с соответствующими значениями пористых материалов и достигает максимального значения 266 МПа. Кроме того, с улучшением прочности, пропитка пористых Ti_xHf_{100-x} сплавов полимером приводит к повышению их жесткости в несколько раз. Например, пропитка пористых сплавов $Ti_{62,5}Hf_{37,5}$ и $Ti_{75}Hf_{25}$ полимером приводит к увеличению значений их модуля Юнга в 2,8 раза (рис. 2, з), из чего следует, что создание металл-полимерных композитов является эффективным методом для улучшения прочности и жесткости пористых материалов.

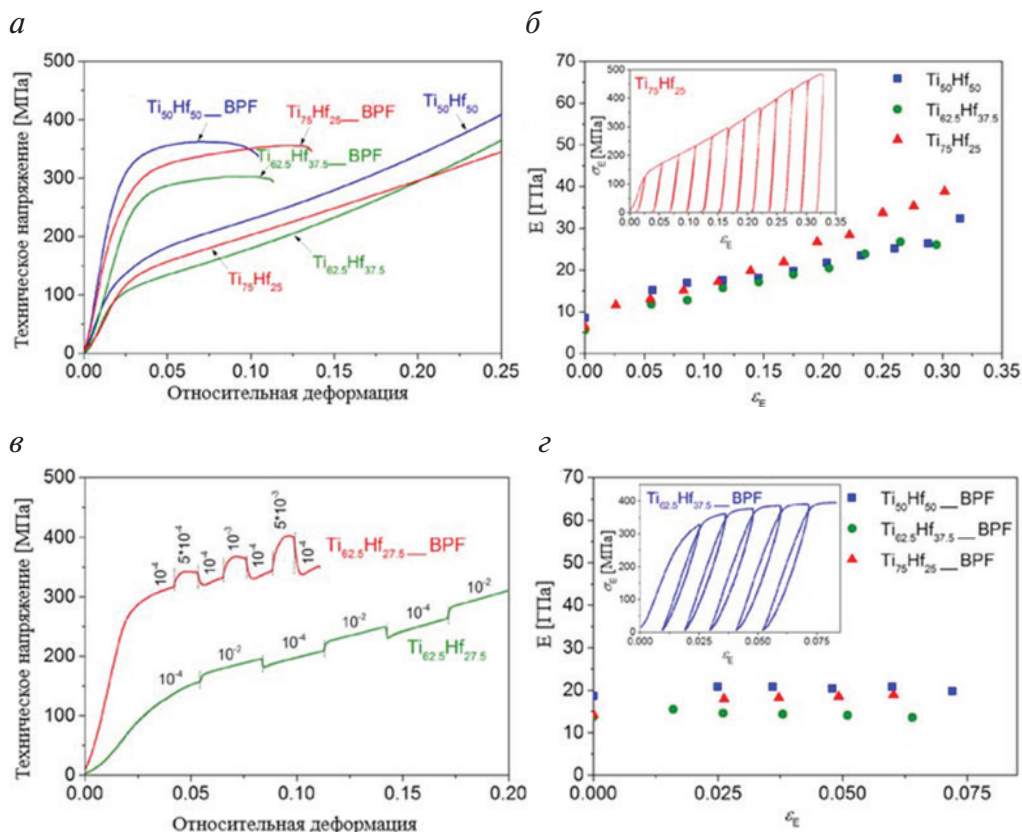


Рис. 2. Механические свойства пористых Ti_xHf_{100-x} сплавов и композитов Ti_xHf_{100-x} -BPF при комнатной температуре под сжимающей нагрузкой

Наряду с уникальной комбинацией значений предела текучести и модуля Юнга, кость обладает значительной чувствительностью к скорости деформации, становясь прочнее и жестче при более высоких скоростях деформации [7, 8]. Чувствительность к скорости деформации определяется здесь как $m = \partial \ln \sigma / \partial \ln \dot{\epsilon}$, где σ — прочность и $\dot{\epsilon}$ — скорость деформации. Значения m разработанных $Ti_{50}Hf_{50}$ и $Ti_{75}Hf_{25}$ сплавов находятся в диапазоне 0,014–0,015, соответственно. В свою очередь, значения m композитов почти в три раза выше, чем у пористых аналогов, и находятся в диапазоне 0,037–0,044. Значения m костей, о которых сообщается в работе [7], находятся в диапазоне 0,044–0,058, что практически совпадает со значениями разработанных здесь композитов.

Таким образом, в ходе данной работы были обнаружены уникальные характеристики пористых Ti_xHf_{100-x} сплавов, полученных методом деаллоинга, и композитов на их основе. Во-первых, механические свойства пористых Ti_xHf_{100-x} сплавов могут быть оптимизированы в широком диапазоне для достижения значения жесткости имплантата, сравнимого с жесткостью кости. Во-вторых, пропитка пористых Ti_xHf_{100-x} сплавов полимером приводит к их значительному упрочнению, что превышает прочность кортикальной кости. В-третьих, настоящие металл-полимерные композиты обладают высокой чувствительностью к скорости деформации подобно той, что наблюдается у кости. Из всего вышесказанного следует, что пористые Ti_xHf_{100-x} сплавы и металл-полимерные композиты имеют большой потенциал для применения их в качестве биоимплантатов с регулируемыми механическими свойствами.

Работа выполнена в рамках Госзадания (шифр «Структура») г.р. № АААА-А18-118020190116–6 и при поддержке гранта РФФИ 18-32-00529 мол_а.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Niinomi M., Mech J. Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications // Behav. Biomed. Mater. 1. 2008. P. 30–42.
- 2 Okulov I. V., Weissmüller J., Markmann J. Dealloying-based interpenetrating-phase nanocomposites matching the elastic behavior of human bone // Sci. Rep. 7. 2017. 20 p.
- 3 Nano- to submicro-porous β -Ti alloy prepared from dealloying in a metallic melt / T. Wada [et al.] // Scr. Mater. 65. 2011. P. 532–535.
- 4 Kinetics and morphological evolution of liquid metal dealloying / I. McCue [et al.] // Acta Mater. 115. 2016. P. 10–23.
- 5 Biocompatibility and osteogenesis of refractory metal implants, titanium, hafnium, niobium, tantalum and rhenium / H. Matsuno [et al.] // Biomaterials 22. 2001. P. 1253–1262.

- 6 Mechanical properties of cast Ti–Hf alloys / H. Sato [et al.] // J. Biomed. Mater. Res. Part B Appl. Biomater. 72B. 2005. P. 362–367.
- 7 Crowninshield R. D., Pope M. H. The response of compact bone in tension at various strain rates // Ann. Biomed. Eng. 2. 1974. P. 217–225.
- 8 McElhaney J. H. Dynamic response of bone and muscle tissue // J. Appl. Physiol. 21. 1966. P. 1231–1236.