

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Шарма Адит

**СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МЕТАЛЛ-ПОЛИМЕРНЫХ
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, НА ОСНОВЕ АМОРФНЫХ И
АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ**

Специальность 2.6.17 - материаловедение

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель
к.т.н. Задорожный Владислав Юрьевич

Москва - 2022

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы: Аморфные сплавы обладают уникальными физико-механическими свойствами и специальными свойствами из-за особенностей их структуры (отсутствие границ зерен), что делает их перспективными для различных применений в приборостроении, медицине и различных электронных приборах (компьютерах, мобильных телефонах и т. д.). По сравнению с традиционными кристаллическими сплавами аморфные сплавы имеют более высокую твердость, более высокий предел текучести и сопротивление разрушению, стабильный модуль упругости, большую стойкость к охрупчиванию при радиационном облучении, большую коррозионную стойкость и износостойкость. На современном этапе из многокомпонентных сплавов на основе распространенных металлов (Mg, Zr, Ti, Fe, Pd и Cu) удаётся получать литые аморфные образцы (металлические стёкла) толщиной от 1 до 80 мм при скоростях охлаждения меньше 10 °C/с. В то же время аморфные сплавы обладают низкой пластичностью, а трудность приготовления аморфных образцов связана с использованием исходных высокочистых материалов и применением вакуумных технологий на всех стадиях производства объемных металлических стекол. Создание материалов с аморфно-кристаллической структурой является перспективным направлением на сегодняшний день и может решить проблему, связанную с высокой хрупкостью аморфных сплавов. С другой стороны, двухфазные материалы получают всё большее распространение, так как они способны сочетать в себе, в оптимальном соотношении, требуемый комплекс эксплуатационных свойств. Особенно важными свойствами, с точки зрения эксплуатации, являются такие механические свойства как прочность и пластичность материала. Известно, что аморфные сплавы обладают уникально высокими показателями прочности, но, как правило, отсутствием пластичности, особенно на растяжение. Полимеры, в свою очередь, обладают высокими показателями пластичности, а также обладают малой плотностью. Поэтому создание нового типа легких и прочных двухфазных материалов на основе металлического стекла (с аморфно/кристаллической структурой) и полимера помогло бы решить задачу, связанную с улучшением механических свойств конструкционных материалов, т.е. получить материал с уникально высоким показателем удельной прочности и пластичности. Таким образом, разработка основ и способов получения двухфазных материалов с высокой удельной прочностью, пластичностью, износостойкостью и хорошей биосовместимостью является интересной и актуальной задачей. В этой связи, настоящая работа направлена на разработку основ технологии создания двухфазных материалов на основе металлического стекла (с низкой температурой стеклования) и полимера (с температурой плавления, близкой к температуре стеклования металлического стекла), и их всестороннее исследование с выявлением оптимальных составов и структуры сплавов, обеспечивающих относительно высокую прочность, пластичность, и приемлемый уровень эксплуатационных свойств.

Цель работы: Разработка и исследование металл-полимерных композиционных материалов на основе металлических стекол и полимеров с близкими для обоих материалов температурными интервалами существования переохлаждённой жидкости.

Для достижения поставленной цели решались задачи:

1) Исследование стабильности аморфных фаз, в интервале температур существования переохлаждённой жидкости и процессов зарождения кристаллов в аморфной матрице при формировании аморфно-кристаллического металлического композита.

2) Определение оптимальных условий и режимов получения объёмных композиционных материалов на основе аморфных металлических систем и полимеров.

3) Исследование роли межфазного взаимодействия двух разнородных материалов (аморфного металлического стекла и полимера) друг с другом при формировании металл-полимерного композита и определение способов повышения этого взаимодействия.

4) Анализ физико-механических свойств полученных композиционных материалов.

Научная новизна:

1. Исследована стабильность аморфных металлических сплавов: $Al_{85}Y_8Ni_5Co_2$, $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$, $Mg_{66}Zn_{30}Ca_4$ и $Cu_{54}Pd_{28}P_{18}$ и их устойчивость в интервале температур существования переохлаждённой жидкости, определены параметры их кристаллизации: температуры стеклования (T_g), начала кристаллизации (T_x), энергии активации.

2. Установлено влияние скорости нагрева и времени выдержки на процессы кристаллизации аморфного сплава $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$.

3. Показано, что металлическое стекло $Al_{85}Y_8Ni_5Co_2$ имеет самую высокую энергию активации по сравнению с другими исследуемыми металлическими стеклами ($Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$, $Mg_{66}Zn_{30}Ca_4$ и $Cu_{54}Pd_{28}P_{18}$), однако значительное окисление поверхности частиц этого сплава приводит к изменению химического состава поверхностных слоев материала и, как следствие, к частичной кристаллизации поверхности частиц порошка в процессе формирования композита.

4. Предложен способ получения металл-полимерного композиционного материала на основе аморфного металлического сплава, который включает формирование смеси полимера и металлических частиц стекла в области температур переохлажденной жидкости обоих материалов (между температурой стеклования (T_g) и температурой кристаллизации (T_x)).

Практическое значение полученных результатов:

1. Разработан способ получения композита, включающий механоактивационную обработку в шаровом планетарном активаторе в сочетании с совместной экструзией, который позволяет успешно получать композиционные материалы на основе аморфного металлического сплава и полимера. Физико-химические характеристики подтверждают однородное смешивание

металлического стекла с матрицей полимера. Теплопроводность композиционных образцов увеличивается за счёт добавления и увеличения содержания металлического стекла. Достигнутый уровень механических свойств позволяет предположить, что полученные композиционные материалы могут быть использованы при эксплуатации без нагрузки.

2. Получен биосовместимый композиционный материал на основе магниевое металлического стекла, который в отличие от чистого металлического стекла ($Mg_{66}Zn_{30}Ca_4$) не вызывает воспалительных процессов в тканях организма человека после имплантации. Образцы композитов на основе поликапролактона и металлического стекла (75/25) биологически инертны, не вызывают воспаления и остаются в месте имплантации в течение 90 дней. Такие композиционные материалы могут быть перспективными материалами для ремонта или реконструкции дефектов, например, связанных с челюстно-лицевыми травмами и т.п.

Апробация результатов

Основные результаты исследования докладывались и обсуждались на 1-й Международной онлайн-конференции по материаловедению и инженерии - EEIGM (г. Москва, 2021 г.); на 10-й Евразийской научно-практической конференции "Прочность неоднородных структур" – ПРОСТ (г. Москва, 2021 г.); на 26-м Международном симпозиуме по метастабильным, аморфным и наноструктурным материалам «ISMANAM-2019» (Индия, г. Ченнай, 2019 г.); на 24-м международном симпозиуме по метастабильным, аморфным и наноструктурным материалам «ISMANAM-2017» (Испания, г. Сан-Себастьян, 2017 г.).

Основные результаты получены в ходе выполнения следующих научно-технических проектов под руководством автора:

1. Проект РФФИ 20-32-90041 Аспиранты (2020-2022 гг.), в рамках конкурса на лучшие проекты фундаментальных научных исследований, выполняемые молодыми учеными, обучающимися в аспирантуре. Тема проекта: "Композиционные материалы на основе аморфно/кристаллических сплавов и полимерных связующих".

2. Победитель конкурса международных проектов 2021 года: "ICC-IMR Fellowship for Young Scientists" (Университет Тохоку, Япония). Тема проекта: "Preparation and investigation of the structure and mechanical properties of metallic glass composite" (проект № 2021FS1).

Публикации и вклад автора. По теме диссертации в соавторстве и лично опубликовано 5 статей в рецензируемых периодических изданиях, входящих в перечень ВАК. Большая часть экспериментальных исследований и расчетов проведена автором самостоятельно.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 165 страницах машинописного текста и содержит 90 рисунков, 28 таблиц, введение, три главы, выводы, список цитируемой литературы из 370 наименований.

На защиту выносятся следующие положения и результаты:

1. Условия сохранения аморфного состояния металлических стёкол при формировании металл/полимерной композиционной структуры в интервале температур существования переохлаждённой жидкости.
2. Данные о кинетике кристаллизации аморфного сплава $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ и режимы получения аморфно-кристаллической композиционной структуры.
3. Новый подход к получению металл/полимерных композиционных материалов на основе металлического стекла и полимера.
4. Способ улучшения адгезии разнородных материалов на основе металлического стекла и полимера в межфазных областях, в процессе формирования композита.
5. Зависимость физико-механических свойств металл-полимерных композиционных материалов от состава содержащихся в смеси компонентов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** показана актуальность темы, определены основные задачи и цель работы.

В **первой главе** представлен обзор литературных данных по полимерным материалам и металлическим стёклам, в том числе объёмным. Обсуждаются достоинства и недостатки металлических стёкол, режимы их синтеза, а также свойства и режимы получения композитов на основе металлических стекол, включая и металл/полимерных. Показано, что металлические стекла обладают высокой прочностью, но не обладают пластичностью. Полимер обладает низкой прочностью и высокой пластичностью. Сочетание того и другого может привести к получению композита с хорошими теплофизическими и другими эксплуатационными свойствами. Также, в литературном обзоре показано, что образование полукристаллических, нанокристаллических и квазикристаллических частиц в полимерной матрице позволяет получить композит из металлического стекла с улучшенными механическими свойствами (в том числе с улучшенной пластичностью за счёт наличия кристаллической фазы).

Во **второй главе** описываются материалы и методы исследования.

Исследования **третьей главы** направлены на получение и исследование аморфно/кристаллических композитов, в том числе на расчет вероятности формирования кристаллов в аморфной матрице. Так, для анализа кинетики изотермической кристаллизации использовали модель Джонсона–Мела–Аврами–Колмогорова (1):

$$X(\tau) = 1 - \exp(-b(\tau - \tau_0)^n), \quad (1)$$

где $X(\tau)$ – объёмная доля кристаллической фазы, которая образовалась за время τ , с;
 b – константа скорости нагрева, подчиняющаяся закону Аррениуса, c^{-n} ;
 τ_0 – инкубационный период, с;
 n – показатель степени (по величине которого судят о механизме кристаллизации).

Как правило, кристаллические включения зарождаются, когда формируется дальний порядок. Химическое перераспределение компонентов также способствует кристаллизации и формированию локального дальнего порядка. Первым процессом происходит разделение фаз, что способствует формированию зародышевых участков и кристаллизации. В этой связи, применяя различные режимы термовременной обработки в интервале температур между T_g и T_x , а также выше T_x можно исследовать стабильность и закономерности образования сплавов на основе циркония со смешанной аморфно-нанокристаллической структурой. Для изучения такой стабильности и кинетики перехода сплава из аморфного состояния в кристаллическое проводили исследования на сплавах системы Zr-Cu-Ni-Al.

Термограммы процесса перехода сплава из аморфного в кристаллическое состояние, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и изменение формы кривых ДСК при различных скоростях нагрева показаны на рисунке 1 (а). Сплав кристаллизуется в две стадии, но пик второй стадии кристаллизации значительно меньше и заметно только при скорости нагрева 5 °С/мин и выше, а при малых скоростях нагрева второй пик значительно растягивается во времени. Методом ДСК установлена зависимость температуры стеклования T_g и начала кристаллизации T_{x1} , T_{x2} аморфного сплава от скорости нагрева (рисунок 1, б). Следует отметить, что температуры стеклования и кристаллизации являются переменными величинами и существенно зависят от скорости нагрева, а с увеличением скорости нагрева они сдвигаются к более высоким температурам. На рисунке 1, (б) представлены эти зависимости. Определены энергии активации кристаллизации сплава методом Киссинджера для сплава $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ (приведены в таблице 1).

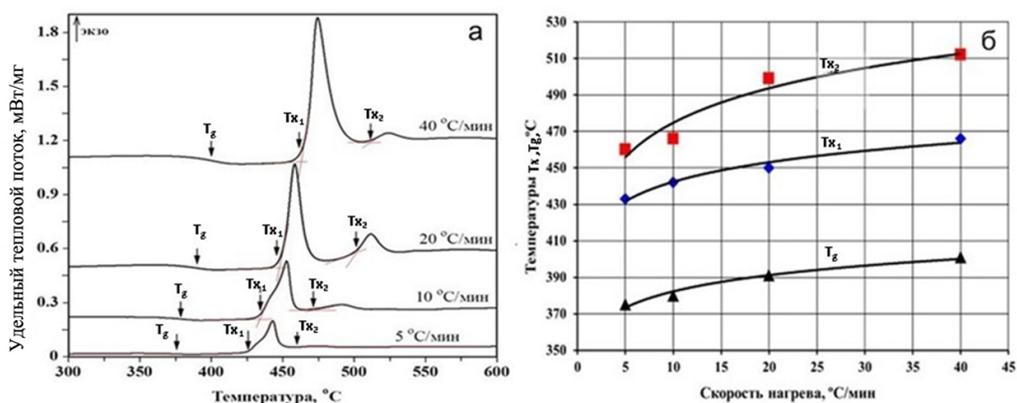


Рисунок 1 – Термограммы дифференциальной сканирующей калориметрии кристаллизации аморфного сплава $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ при разных скоростях нагрева (а). Влияние скорости нагрева на температуры стеклования T_g и кристаллизации T_{x1} , T_{x2} сплава $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ (б)

Таблица 1 – Термофизические характеристики объёмного аморфного сплава $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$

Скорость нагрева, $v_{нагр.}$, °С/мин	Температура стеклования, T_g , °С	Температуры кристаллизации, T_x , °С		Энергия активации, E_a , кДж/моль	Удельная теплота кристаллизации, ΔH_x , Дж/г
		T_{x1}	T_{x2}		
Объёмный аморфный сплав $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$					
5	375	433	460	$E_{a1} = 262$,	-
10	380	442	471		-
20	391	453	499	$E_{a2} = 151$	58
40	401	467	512		-

Модуль упругости при температуре стеклования (T_g) имеет минимальное значение, таким образом, сплав при данной температуре обладает максимальной эластичностью. Во время кристаллизации сплава модуль упругости возрастает, а величина внутреннего трения уменьшается. На начальных стадиях нагрева (от 30 до 238,7 °С) длина образца уменьшается, сплав имеет отрицательный температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР). В интервале температур от 220 до 240 °С ТКЛР практически равен нулю. При дальнейшем повышении температуры до 380,5 °С длина образца равномерно растёт, дальше начинается резкое увеличение длины образца, которое заканчивается в начале кристаллизации сплава.

Установлено, что при нагревании наблюдался рост модуля упругости E , максимум находится в области температур 359 °С ($T_g = 395$ °С), для сплава $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$. В районе T_g модуль упругости минимален. Таким образом, есть три области для проведения термической обработки исследуемых аморфных сплавов, перспективных для формирования композитов: 1) при температуре, соответствующей максимуму или минимуму модуля упругости при температуре стеклования; 2) в интервале температур $T_g - T_x$; 3) при температурах для аморфных сплавов, которые кристаллизуются в несколько стадий (между стадиями кристаллизации).

Срок выдержки сплава при заданной температуре для первого варианта термической обработки должен быть значительным (несколько часов), так как диффузионная подвижность атомов при этой температуре достаточно низкая. Термообработка в интервале температур $T_g - T_x$ должна происходить несколько минут, из-за возможной частичной кристаллизации сплава. Термообработка выше температуры кристаллизации должна длиться не более минуты, а скорость нагрева и охлаждения образца должны быть максимальными, чтобы дисперсные частицы, которые выделяются при кристаллизации, были минимальных размеров.

Дифрактограммы сплавов $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ представлены на рисунке 2. Видно, что после термической в интервале температур $T_g - T_x$ и ниже температуры стеклования на 25 °С (при 370 °С) дифрактограммы практически не изменились, т.е. сплав остался рентгеноаморфным, а в структуре появилось значительное количество включений субмикронного размера. Установлено, что для образцов, обработанных при температурах 370,

400, 420 °C и коротких временах выдержки 1 ч, 5 мин и 1 мин, соответственно, на дифрактограммах наблюдается гало в интервале углов рассеивания от 37 до 45°, а характерные пики кристаллических фаз отсутствуют.

Но при более высоких температурах при 430 °C (середина интервала T_g-T_x) и выше температуры кристаллизации ($T_x > 465$ °C, перегреве до 670 °C), а также более длительных временах выдержки (не менее 1 часа) сплав становится микрокристаллическим, а на дифракционных кривых появляются пики интерметаллических фаз Zr_2Ni (bct, I4/mcm (140)), Zr_2Cu (bct, I4/mmm (139)), $ZrNi_{0,48}Al_{2,52}$ (cubic primitive, Pm-3m (221)).

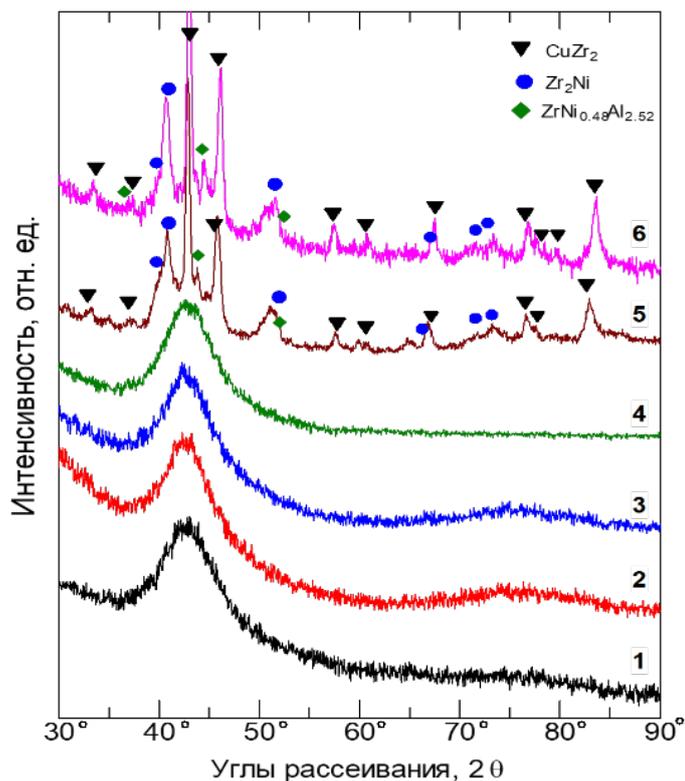


Рисунок 2 – Дифракционные кривые образцов сплава $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ до и после термической обработки ленты шириной 2 мм и толщиной 40 мкм. 1 – исходный аморфный сплав; 2 – 370 °C, 1 час; 3 – 400 °C, 5 мин; 4 – 420 °C, 1 мин; 5 – 430 °C, 1 час; 6 – полная кристаллизация, нагрев до 670 °C

Установлено, что повышение температуры от 410 до 456 °C без выдержки приводит к увеличению прочности аморфных образцов из сплава $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$ примерно на 430 МПа, а твердость увеличивается на 140 единиц (таблица 2). В зависимости от температуры нагрева количество кристаллической фазы различно. В данном случае ее объёмная доля составляет примерно от 5 до 10 %. Для образцов, прошедших термообработку по схеме «нагрев – выдержка 20 минут – охлаждение», наблюдается существенное увеличение прочностных характеристик в интервале температур от 410 до 450 °C. Предел прочности при таких температурах составляет от 2390 до 4341 МПа, твердость по Виккерсу (HV) возрастает от 765

до 1389 единиц. Двадцатиминутная выдержка образцов при этих температурах существенно увеличивает долю нанокристаллической фазы до 50-60 %, в результате чего прочностные свойства растут еще больше. Дальнейшее повышение температуры приводит к резкому снижению σ_b и HV.

Таблица 2 – Влияние температуры и способа термообработки на механические свойства аморфного сплава $Zr_{65}Cu_{17,5}Ni_{10}Al_{7,5}$

Нагрев – охлаждение			Нагрев – выдержка 20 мин – охлаждение	
T, °C	HV	σ_b , МПа	HV	σ_b , МПа
410	594	1860	765	2382
420	620	1933	1015	3170
430	649	2026	1389	4335
440	677	2112	-	-
455	731	2288	1096	3433

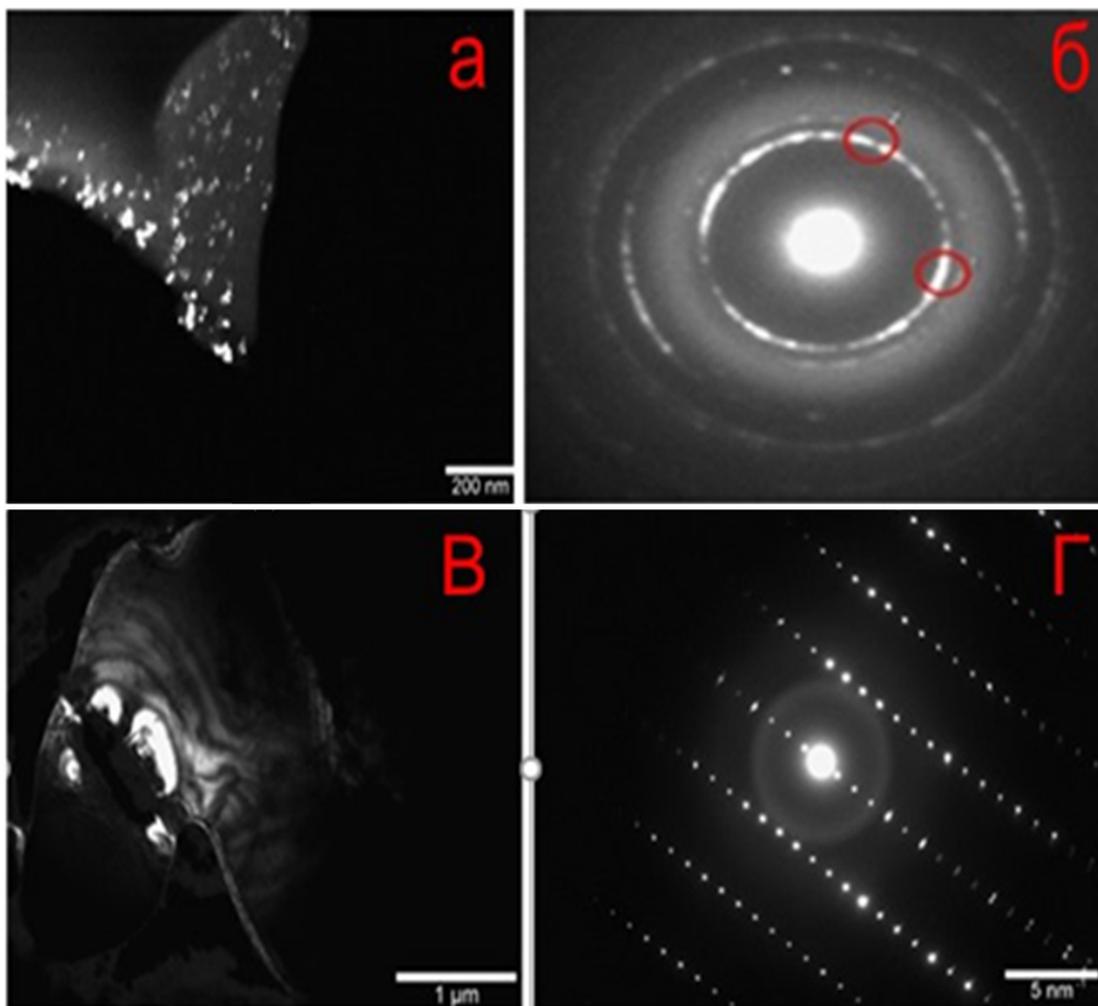


Рисунок 3 – Темнопольное изображение нанокристаллов (а), снятое в первом кольце (101) на электронограмме (б) от соединения Zr_2Cu ; темнопольное изображение крупной частицы (в), снятое в ближайшем к центральному рефлексе (110) на электронограмме (г) от фазы Zr_2Ni

Методом просвечивающей электронной микроскопии была изучена микроструктура аморфного сплава $Zr_{65}Cu_{17.5}Ni_{10}Al_{7.5}$ после выдержки при $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 30 мин (указанная температура для данного сплава находится внутри диапазона $T_g = 384,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $T_x = 476,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Образцы для исследования изготавливали электрополировкой с последующим ионным утонением ленты, полученной методом литья расплава на вращающийся медный диск. Обнаружено, что после термообработки в аморфной матрице выделяются частицы двух типов: нанокристаллы размером, не превышающим несколько десятков нанометров, и более крупные кристаллические частицы, размером порядка 1 мкм (рисунок 3). Расчет электронограмм показал, что нанокристаллы относятся к фазе Zr_2Cu , а крупные частицы – к Zr_2Ni .

В четвёртой главе, композиционные материалы на основе металлического стекла $Zr_{65}Cu_{17.5}Ni_{10}Al_{7.5}$ (МГ) и политетрафторэтилена (ПТФЭ) были получены методом механоактивационного (МА) перемешивания. Синтезированы различные композиты с отношением массовых долей МГ/ПТФЭ в процентах 30/70, 50/50 и 70/30. Образцы изготовлены с использованием нагрева композиционной смеси до области температур существования переохлажденной жидкости металлического стекла и выше температуры начала вязкого течения полимера, с использованием электроимпульсного плазменного спекания (Spark Plasma Sintering, SPS).

Рентгенограмма $Zr_{65}Cu_{17.5}Ni_{10}Al_{7.5}$ (рисунок 4, а) показывает аморфное гало между углами дифракции 2θ от 38° до 50° . После МА обработки металлического стекла гало сохраняется, что указывает на сохранение аморфной природы образца (рисунок 4, б). После SPS консолидации при $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдается появление кристаллических пиков, соответствующих фазам: Zr_2Ni и Zr_2Cu (рисунок 4, б), т.е. материал является аморфно-кристаллическим, а объёмная доля кристаллической фазы достигает $30 \pm 5\%$ (таблица 3).

Таблица 3 – Фазовый состав полученных образцов (объёмная доля, %)

Фазовый состав	$Zr_{65}Cu_{17.5}Ni_{10}Al_{7.5}$ (до МА)	$Zr_{65}Cu_{17.5}Ni_{10}Al_{7.5}$ (после МА)	$Zr_{65}Cu_{17.5}Ni_{10}Al_{7.5}$ (после МА и SPS)
Аморфная фаза	100	100	70 ± 15
Zr_2Ni	-	-	30 ± 5

Термограмма ДСК металлического стекла $Zr_{65}Cu_{17.5}Ni_{10}Al_{7.5}$ (рисунок 5, а) показывает, что t_g составляет $374\text{ }^{\circ}\text{C}$, а t_x – $461\text{ }^{\circ}\text{C}$. Металлическое стекло $Zr_{65}Cu_{17.5}Ni_{10}Al_{7.5}$ имеет широкую область существования переохлажденной жидкости $87\text{ }^{\circ}\text{C}$. Скорость нагрева образца металлического стекла составляет $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Температура плавления ПТФЭ составляет $341\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рисунок 5, б). Композиты имеют температуру плавления $346\text{ }^{\circ}\text{C}$ для 30/70, $347\text{ }^{\circ}\text{C}$ для 50/50 и $348\text{ }^{\circ}\text{C}$ для 70/30 (рисунок 5, б).

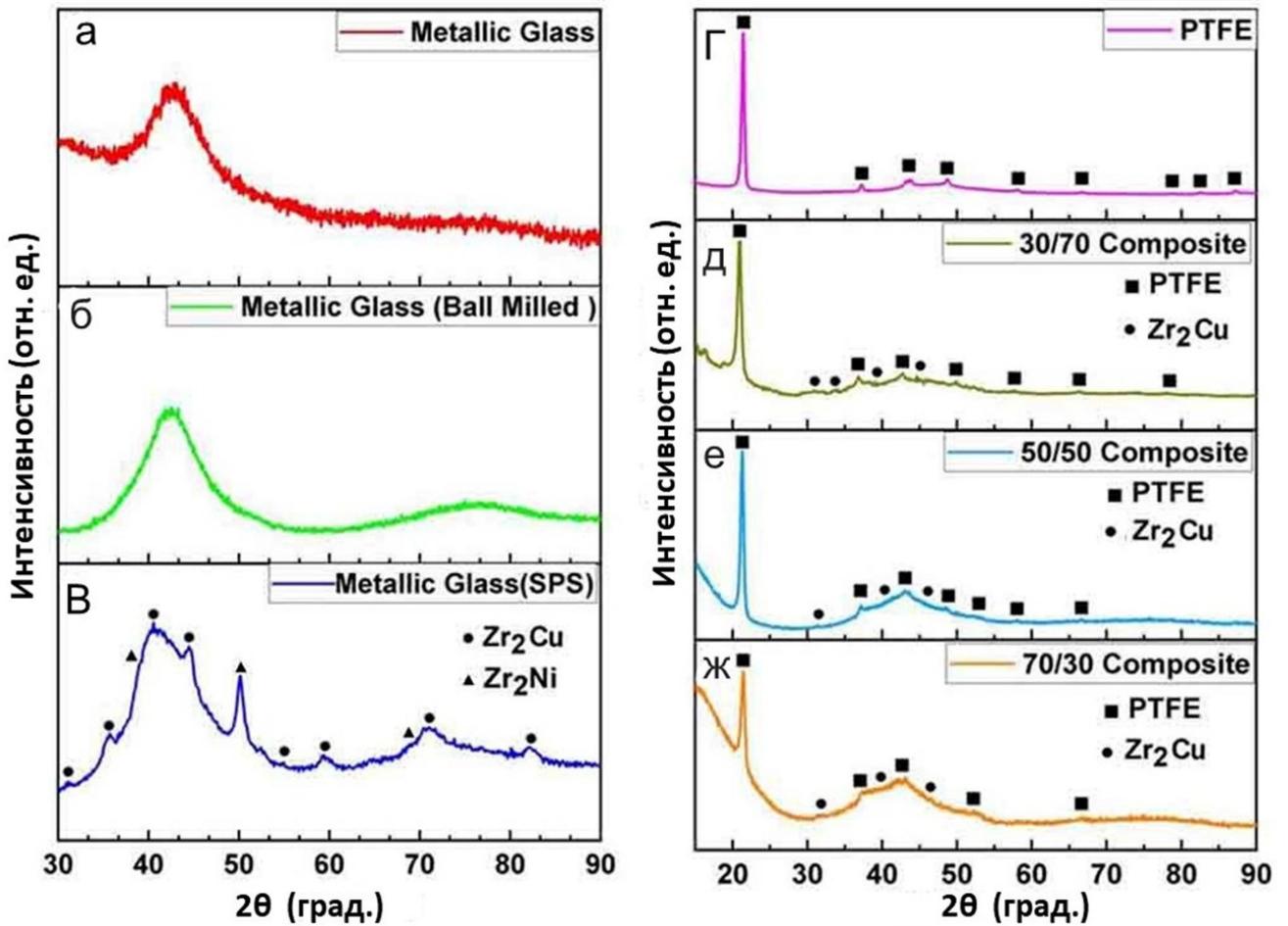


Рисунок 4 – Рентгеновская дифрактограмма (а) металлического стекла $Zr_{65}Cu_{17.5}Ni_{10}Al_{7.5}$, (б) металлического стекла $Zr_{65}Cu_{17.5}Ni_{10}Al_{7.5}$, после МА при 300 об/мин, (в) металлического стекла после SPS, (г) полимера ПТФЭ, (д) композита 30/70, (е) композита 50/50 и (ж) композитов 70/30

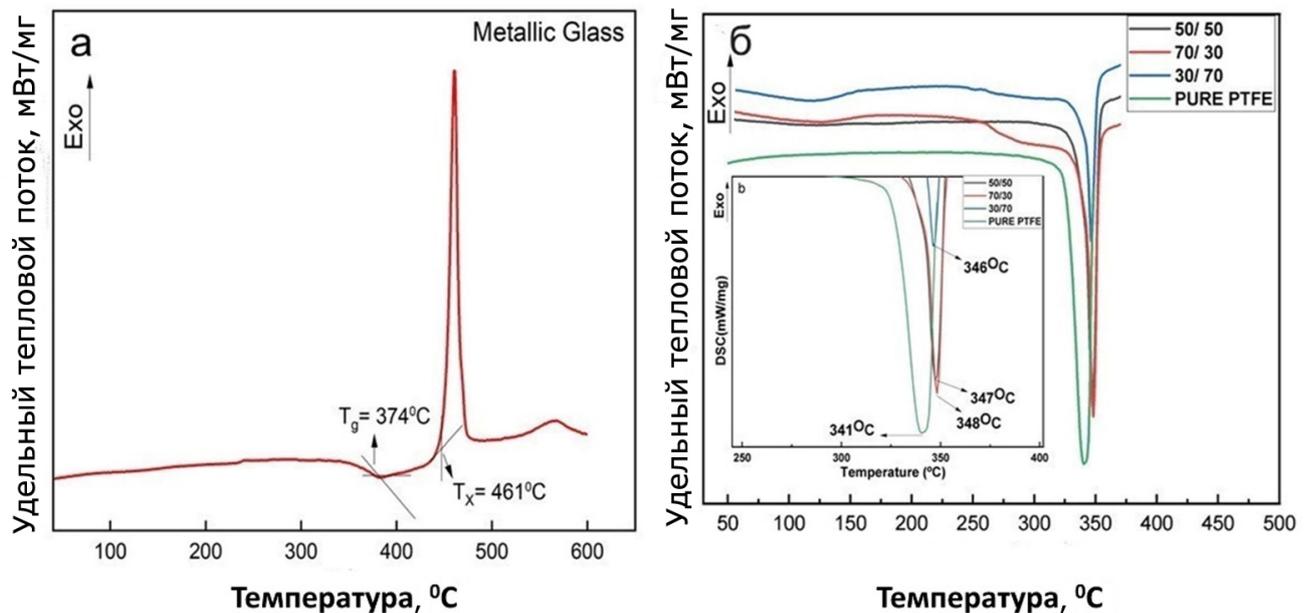


Рисунок 5 – Анализ методом ДСК (а) металлического стекла $Zr_{65}Cu_{17.5}Ni_{10}Al_{7.5}$, (б) ПТФЭ и металл/полимерных композитов (30/70), (50/50), (70/30)

Для анализа механических характеристик полученных металл/полимерных композитов использовался динамический механический анализ (ДМА), исследованы динамический модуль упругости (E') и коэффициент потерь ($\tan \delta$) (рисунок 6) при постоянном нагреве на различных частотах (0,1 Гц, 1 Гц и 10 Гц). Анализ внутреннего трения проводили для оценки процесса релаксации в образцах. Для металлического стекла модуль упругости постоянен до 115 °С, но он увеличивается с 115 °С до 311 °С при частоте 10 Гц, до 270 °С при частоте 1 Гц и с 246 °С до 0,1 Гц. Внутреннее трение ($\tan \delta$) увеличивается с повышением температуры.

Важной характеристикой подобных композиционных материалов является теплопроводность, которая была изучена для композитов с разной концентрацией компонентов. Теплопроводность важна для трибологических материалов, когда необходимо отводить тепло в процессе трения, или для анализа теплообмена в биоматериалах, т.к. срок службы имплантатов при определенных температурах зависит от теплопроводности. Металлическое стекло обладает самой высокой теплопроводностью рисунок 6 (е), а ПТФЭ обладает наименьшей теплопроводностью среди образцов. Композит 70/30 обладает наибольшей теплопроводностью по сравнению с композитами 50/50 и 30/70, Композит 50/50 обладает несколько большей теплопроводностью по сравнению с композитом 30/70, Это позволяет сделать вывод о том, что добавление металлического стекла в ПТФЭ может улучшить теплопроводность композита.

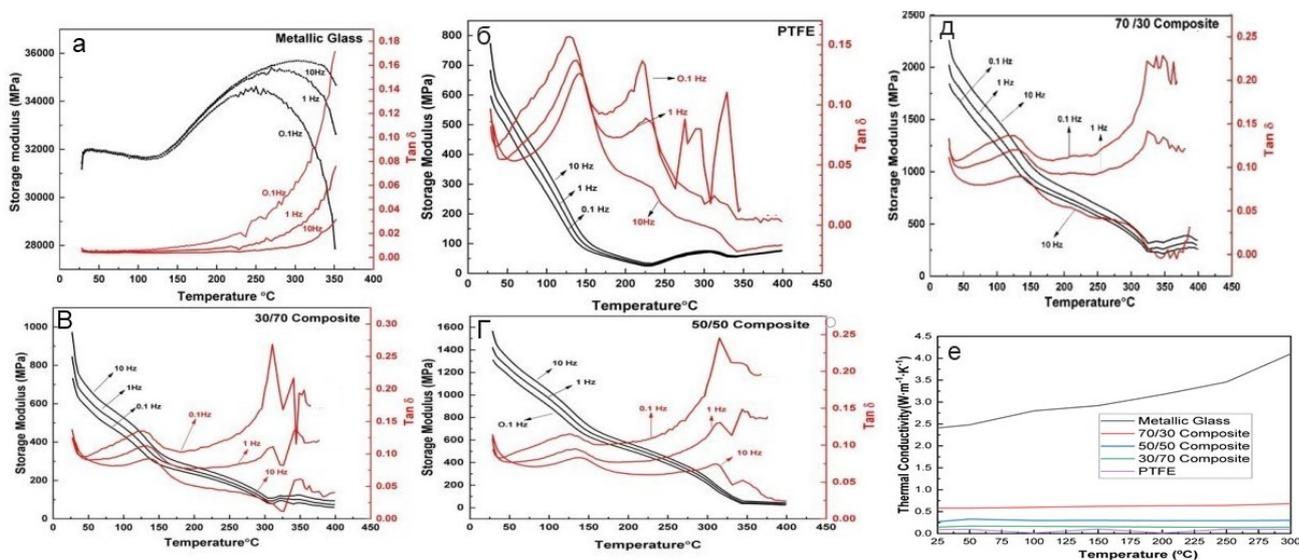


Рисунок 6 – Результаты ДМА: (а) металлического стекла, (б) ПТФЭ, (в) композита 30/70, (г) композита 50/50, (д) композита 70/30, (е) теплопроводность металлического стекла, композита 50/50, композита 70/30, чистого ПТФЭ и композита 30/70

В пятой главе синтезированы объемные композиционные образцы на основе металлического стекла $\text{Cu}_{54}\text{Pd}_{28}\text{P}_{18}$ и политетрафторэтилена (массовая доля ПТФЭ около 1 %) с помощью МА перемешивания, с последующей SPS консолидацией. Процедура SPS проводилась при температуре 245 °С, близкой к области переохлажденной жидкости

металлического стекла. Рентгеновский дифракционный спектр металлического стекла $\text{Cu}_{54}\text{Pd}_{28}\text{P}_{18}$ представляет аморфное гало (рисунок 7, а), никаких признаков остаточных кристаллических пиков обнаружено не было, т.е. ленты были полностью аморфными. Рентгенограммы композитного порошка (металлическое стекло $\text{Cu}_{54}\text{Pd}_{28}\text{P}_{18}$ /ПТФЭ) после МА показали, что основная фаза металлического стекла оставалась аморфной (рисунок 7, в). После SPS консолидации образовалось небольшое количество твердого раствора на основе меди (около 5 % по массе) (рисунок 7, г).

ДСК анализ этой же аморфной ленты показал низкую температуру стеклования T_g около 246°C и температуру кристаллизации T_x около 278°C (рисунок 7, д). Температура плавления полимера ПТФЭ оказалась выше температуры существования переохлажденной жидкости металлического стекла $\text{Cu}_{54}\text{Pd}_{28}\text{P}_{18}$. Дифрактограмма и данные ДСК анализа исследуемого полимера ПТФЭ показаны на рисунках 7 (б) и 7 (е). Следовательно, существует возможность получения композитных образцов на основе металлического стекла в диапазоне температур существования переохлажденной жидкости между температурами стеклования ($t_g = 246^\circ\text{C}$) и кристаллизации ($T_x = 278^\circ\text{C}$). Смещение пиков T_x вызвано тем, что во время частичной кристаллизации аморфной фазы происходит образование твердого раствора на основе Cu (рисунок 7, г). Эндотермический эффект, соответствующий плавлению ПТФЭ при 342°C , незаметен на кривой ДСК композита из-за суперпозиции с более сильным экзотермическим эффектом от процессов кристаллизации металлического стекла при тех же температурах (рисунок 7, ж), учитывая, что массовая доля ПТФЭ в композите составляет всего 1 %. Широкий экзотермический эффект от 100°C до 240°C соответствует процессу релаксации в металлическом стекле и его окислению.

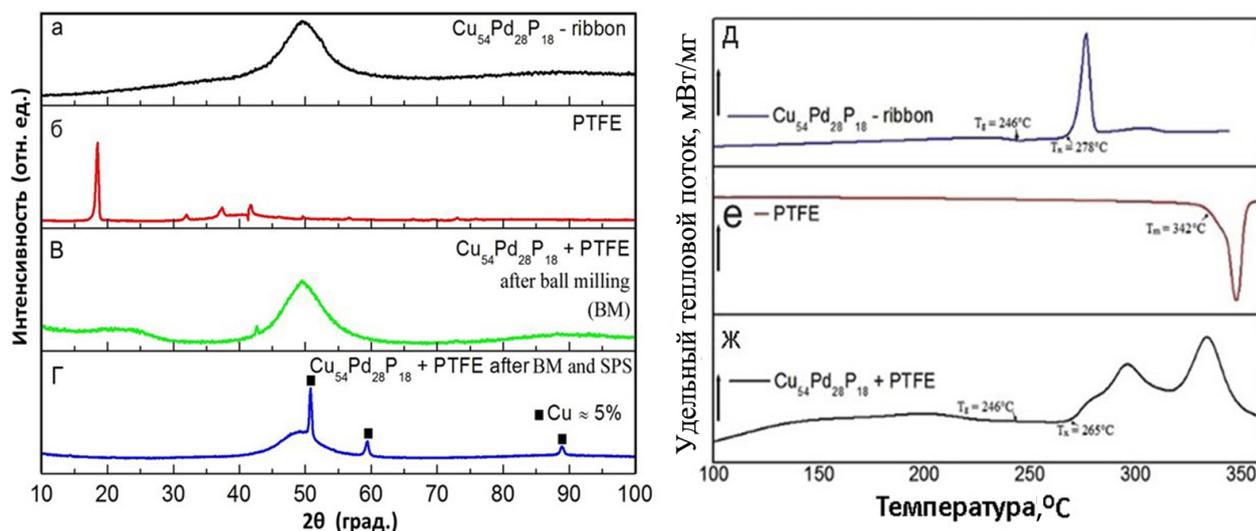


Рисунок 7 – Рентгенограмма: (а) ленты из металлического стекла $\text{Cu}_{54}\text{Pd}_{28}\text{P}_{18}$, (б) порошка политетрафторэтилена и (в) композитного образца $\text{Cu}_{54}\text{Pd}_{28}\text{P}_{18}$ / ПТФЭ после МА и (г) после МА и SPS. Анализ методом ДСК: (д) ленты $\text{Cu}_{54}\text{Pd}_{28}\text{P}_{18}$, (е) порошка политетрафторэтилена и (ж) композитного образца $\text{Cu}_{54}\text{Pd}_{28}\text{P}_{18}$ / ПТФЭ

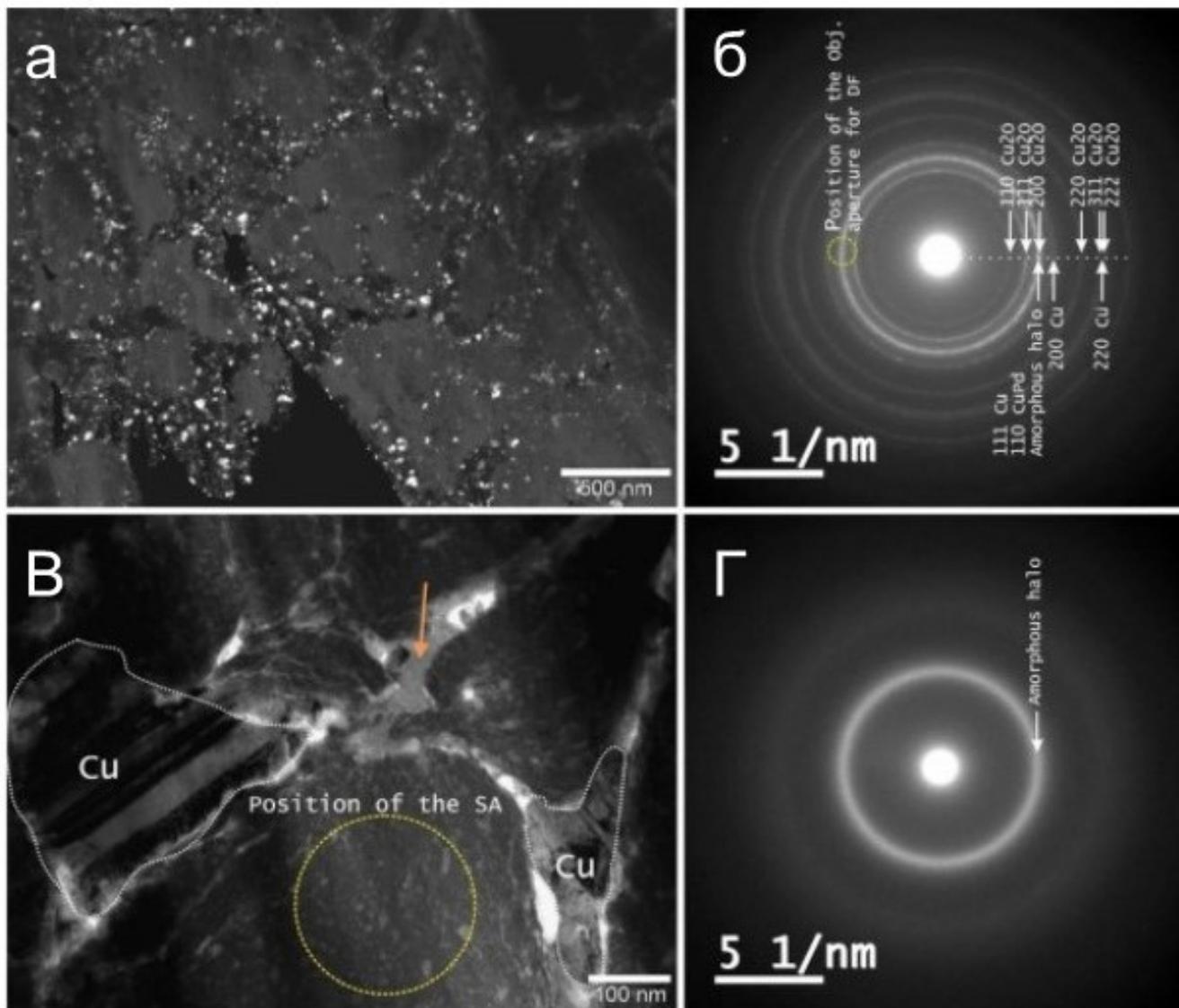


Рисунок 8 – ПЭМ изображения объемного композитного образца (металлическое стекло $\text{Cu}_{54}\text{Pd}_{28}\text{P}_{18}$ / PTFE после SPS консолидации): (а) изображение в темном поле, представляющее образование частиц оксида на поверхности кусков металлического стекла. Отражения, используемые для визуализации в тёмном поле, отмечены на изображении (б); (б) Выбранная область электронной (SA – selected area) дифракционной картины области на изображении (а).

Отражения, соответствующие различным кристаллическим фазам, отмечены и проиндексированы; (в) увеличенное изображение частицы аморфного металлического стекла с двумя крупными сдвоенными зернами Cu на границе; (г) дифракционная картина области, отмеченной в (в) кольцом, представляющим аморфный ореол без кристаллических пиков

Также следует отметить, что композитный образец имеет характерный максимум на кривой теплопроводности при температуре, близкой к 125 °С. Этот максимум можно объяснить появлением кристаллических фаз на поверхностях частиц металлического стекла при повышенных температурах спекания. Эти кристаллические фазы видны на изображениях, полученных с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (рисунок 8, а-в).

Частицы металлического стекла остаются аморфными, но границы между частицами кристаллизуются при каждом следующем нагреве. Образование кристаллической структуры между участками металлического стекла приводит к снижению теплопроводности при температурах выше 125 °С. После 4-й или 5-й процедуры нагрева кривая теплопроводности достигла плато (рисунок 9, а). Теплопроводность образцов из чистого металлического стекла оставалась стабильной при каждом следующем нагреве (рисунок 9, а).

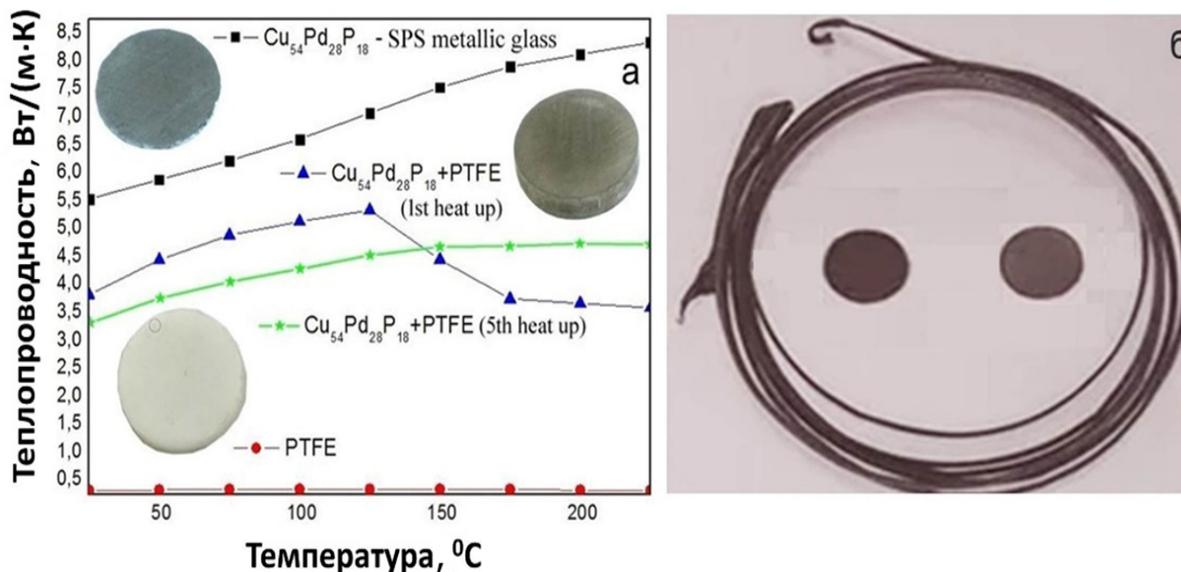


Рисунок 9 – Теплопроводность образца из чистого ПТФЭ, образца металлического стекла $\text{Cu}_{54}\text{Pd}_{28}\text{P}_{18}$ и композитного образца (а). Композиционные образцы металлического стекла $\text{Mg}_{66}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_4$, полученные экструзией и прессованием (б)

ПЭМ-микротографии композитного образца после консолидации SPS показаны на рисунке 8. На рисунке 8 (б) представлена электронограмма выбранной области (selected area electron diffraction – SAED), собранная со всей области на рисунке 8 (а). SAED можно описать как суперпозицию кольцевых дифракционных картин, принадлежащих аморфной фазе, оксиду меди (Cu_2O) и фазе с ГЦК решеткой. Фаза ГЦК может представлять собой твердый раствор на основе Cu, а также упорядоченное соединение Cu_3Pd (структурный тип Cu_3Au). Наличие небольшого количества фазы B2 CuPd подтверждается наличием самой сильной линии 110.

На рисунке 8 (а) показано изображение уплотненного образца в темном поле (DF), полученное с использованием лучей, близких к отражениям 200 Cu_2O (положение апертуры объектива отмечено на рисунке 8 (б) штриховой пунктирной линией). Все яркие области на изображении DF представляют собой мелкие кристаллы меди и оксида меди, расположенные на поверхности частиц ленты, в то время как центр частиц остается аморфным. SAED из области, отмеченной штриховой пунктирной линией на рисунке 8 (в), показан на рисунке 8 (г) и показал только аморфный ореол с отсутствием кристаллических пиков.

Таким образом, с помощью SPS консолидации удалось получить композиты ($\text{Cu}_{54}\text{Pd}_{28}\text{P}_{18}$ / ПТФЭ) с относительно высокой теплопроводностью по сравнению с чистыми полимерными образцами, однако образование кристаллических фаз, включая оксидную фазу (Cu_2O) на границе между частицами металлического стекла приводит к деградации физических свойств.

В шестой главе композитный материал на основе полиэтилентерефталата (ПЭТ, около 1% по массе) и металлического стекла $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$ был получен путем механического измельчения и перемешивания, в шаровом планетарном активаторе, с последующим электроимпульсным плазменным спеканием (SPS).

Рентгеновская дифракционная картина лент $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$ характеризуется четким аморфным гало (рисунок 10, а); никаких признаков кристалличности не обнаружено, т.е. согласно рентгеновскому анализу ленты находятся полностью в аморфном состоянии. Процесс МА измельчения приводит к образованию кристаллических фаз на основе Al с объемной долей примерно 20 % (рисунок 10, б и таблица 4). SPS консолидацию проводили при различных температурах от 200 °C и выше, но качество образцов было не очень высоким. Поэтому, была выбрана температура консолидации вблизи температуры t_g металлического стекла $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$ (приблизительно 250 °C – рисунок 11, а). Однако процесс SPS аморфного порошка $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$ при 250 °C привел к формированию небольшого количества кристаллических фаз, состоящих из фазы Al и фазы $\text{Al}_9\text{Co}_2\text{Ni}$. Общее количество кристаллических фаз составляло около 25 % (рисунок 10, в, таблица 4).

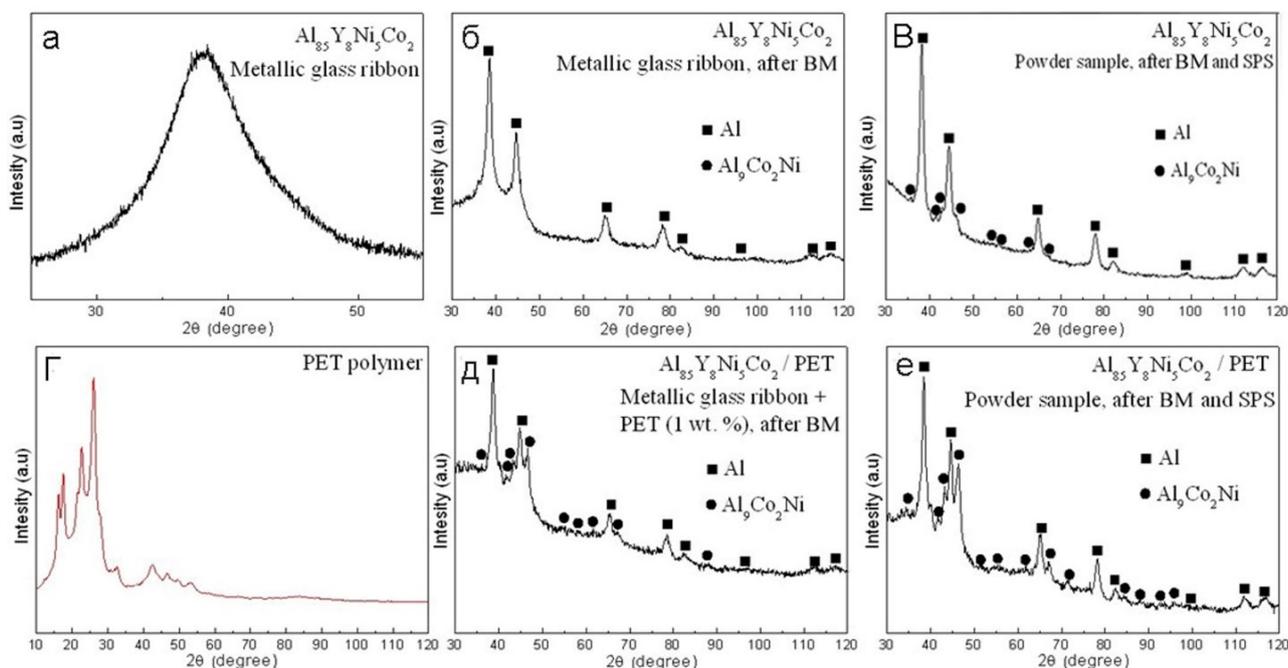


Рисунок 10 – (а) Рентгеновская дифрактограмма ленты $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$, (б) лента $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$, после МА (Ball milling - BM), (в) объемный образец $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$, после BM и SPS, (г) порошок полиэтилентерефталата (ПЭТ), (д) композитный порошок $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$ /ПЭТ, полученный BM, (е) объемный образец $\text{Al}_{85}\text{Y}_8\text{Ni}_5\text{Co}_2$ /ПЭТ, полученный BM и SPS

Таблица 4 – Фазовый состав полученных образцов (объемная доля, %)

Фаза, состав	Al ₈₅ Y ₈ Ni ₅ Co ₂ , Лента	Al ₈₅ Y ₈ Ni ₅ Co ₂ , Лента, после МА	Al ₈₅ Y ₈ Ni ₅ Co ₂ Лента, после МА и SPS	PET/MG композит Порошок, после МА	PET/ Лента композит, после SPS
Аморфный	100	80	75	70	60
Al (ГЦК)	-	20	20	20	20
Al ₉ Co ₂ Ni	-	-	5	10	20

Структура полимера после консолидации является полуморфной, при этом большинство рефлексов от кристаллических фаз находятся ниже 30 градусов на оси 2θ (рисунок 10, г). После механоактивационного измельчения количество кристаллической фазы увеличивается до 30 % (см. рисунок 10, д и таблица 4). После консолидации композитного порошка (Al₈₅Y₈Ni₅Co₂ металлическое стекло / ПЭТ) при 250 °С объемная доля кристаллических фаз увеличилось до 40% (рисунок 10 (е) и таблица 4).

Анализ теплопроводности подготовленных объемных образцов представлен на рисунке 11 (б). Теплопроводность композиционного материала снижается при добавлении 1 % по массе ПЭТ по сравнению с образцом из чистого металлического стекла. Снижение теплопроводности объемных образцов объясняется образованием тонких пленок ПЭТ на границах между частицами порошка металлического стекла и появлением центров рассеяния фотонов. Пористая структура объемных образцов также является причиной их низкой теплопроводности.

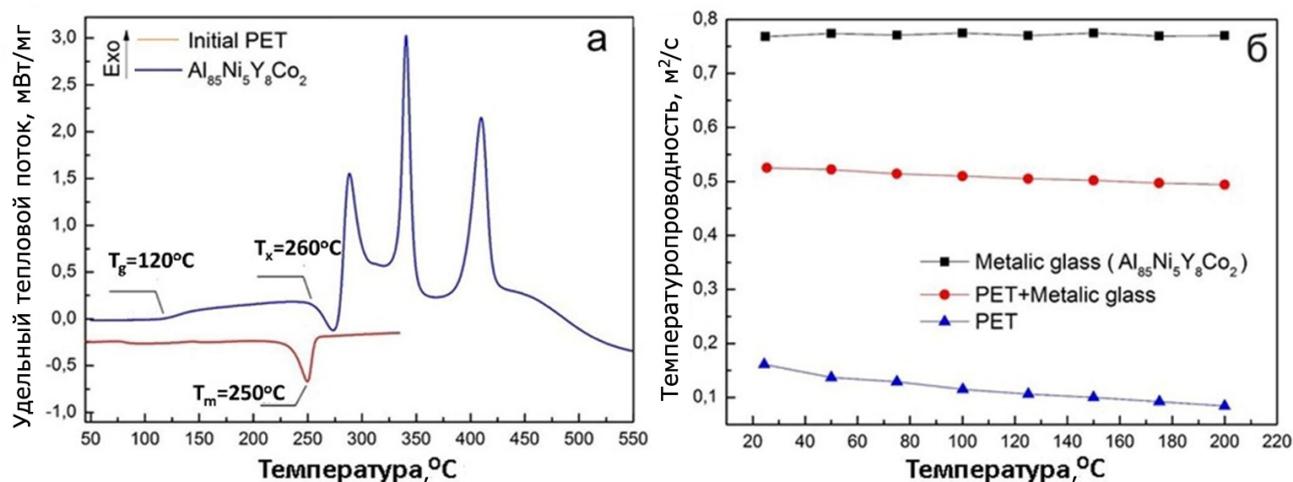


Рисунок 11 – (а) Анализ методом ДСК образца ленты Al₈₅Y₈Ni₅Co₂ и образца порошка полиэтилентерефталата, (б) Теплопроводность чистых образцов ПЭТ, металлического стекла Al₈₅Y₈Ni₅Co₂ и композитного образца

Изображения, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) объемного образца, подготовленного SPS, показаны на рисунке 12 (а). Некоторые частицы металлического стекла покрыты полимером (12, б), некоторые из них соединены «мостиками» (рисунок 12, в, г). Однако такие взаимодействия между частицами наблюдались не везде. Для

сравнения, поверхность ленты металлического стекла $Al_{85}Y_8Ni_5Co_2$ и поверхность всего образца чистого ПЭТ-полимера, полученного методом SPS, показаны на рисунке 12 (д, е).

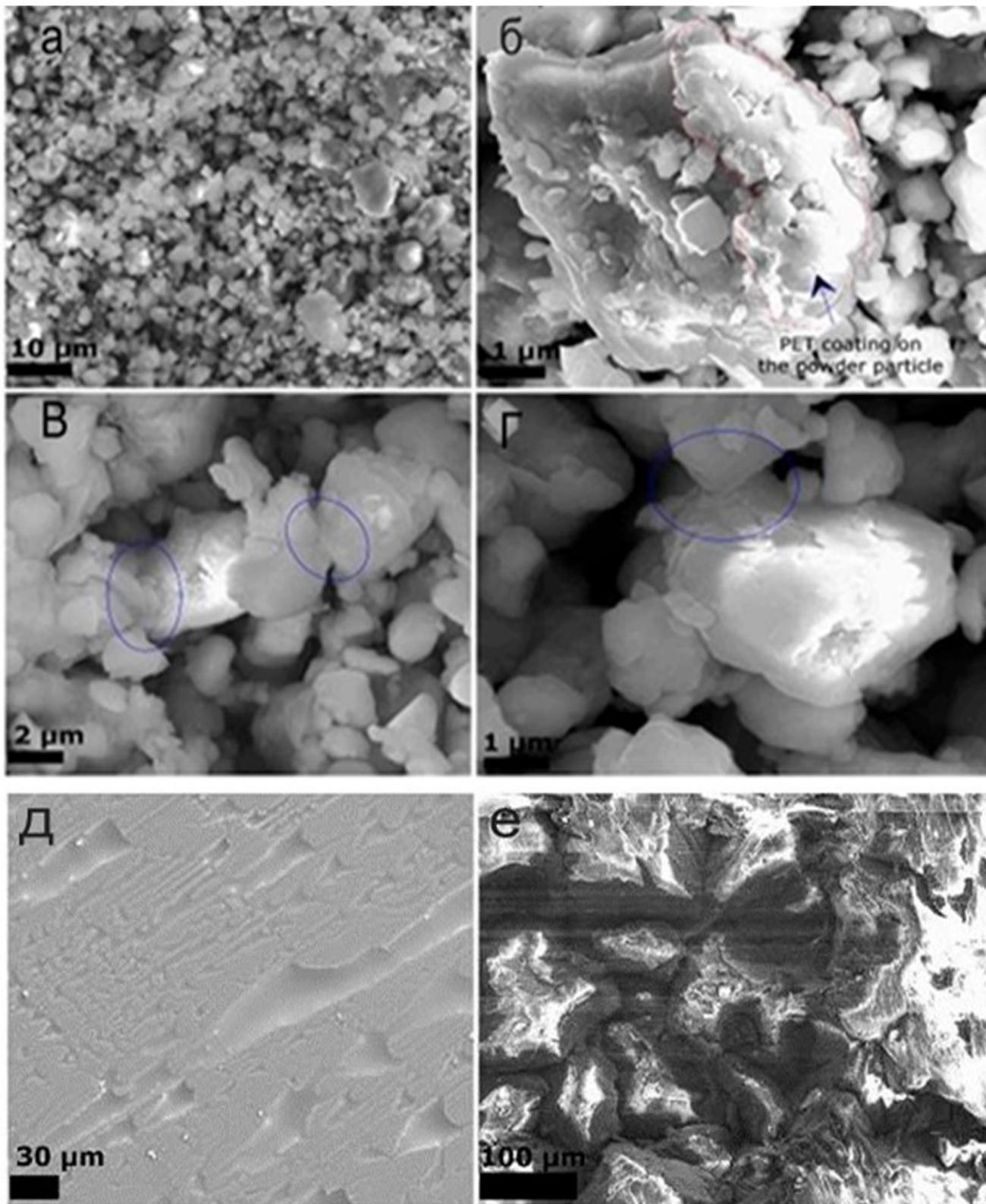


Рисунок 12 – СЭМ изображения полученных образцов: (а) Поверхность композитного образца + ПЭТ $Al_{85}Y_8Ni_5Co_2$ (1%), полученного методом SPS, (б) частица, покрытая ПЭТ, (в, г) образования шейки между некоторыми частицами во время процесса SPS, (д) поверхность образца ленты $Al_{85}Y_8Ni_5Co_2$ и (е) объемный образец полиэтилентерефталата

Энергию активации кристаллизации оценивали путем измерения кинетики кристаллизации при скоростях нагрева 5, 10, 20 и 40 °С/мин в соответствии с методом Киссинджера (уравнение (2)). Полученные результаты приведены в таблице 5.

$$\ln\left(\frac{T_i^2}{V}\right) = \frac{E}{R} * \frac{1}{T_i} + C \quad (2)$$

где v – скорость нагрева, R – универсальная газовая постоянная, E – энергия активации, C – константа реакции, T_x – температура начала кристаллизации в К.

Таблица 5 – Энергии активации процесса кристаллизации в исследуемых сплавах

Металлическое стекло (лента)	Al ₈₅ Y ₈ Ni ₅ Co ₂	Mg ₆₆ Zn ₃₀ Ca ₄	Cu ₅₄ Pd ₂₈ P ₁₈	Zr ₆₅ Cu _{17.5} Ni ₁₀ Al _{7.5}
Энергия активации, кДж/моль	303,5	140,9	302,7	262,3

Рассчитанная энергия активации процесса кристаллизации всех используемых в настоящей работе сплавов металлических стёкол (Al₈₅Ni₅Y₈Co₂, Mg₆₆Zn₃₀Ca₄, Cu₅₄Pd₂₈P₁₈ и Zr₆₅Cu_{17.5}Ni₁₀Al_{7.5}), показала, что металлическое стекло Al₈₅Ni₅Y₈Co₂ обладает самой высокой энергией активации (таблицы 1 и 5) по сравнению с другими металлическими стеклами. При этом оксидная пленка на поверхности частиц Al и Cu стекол является причиной относительно низкого качества полученных из них объёмных композитов, кристаллизация металлического стекла приводит к полной деградации механических свойств и охрупчиванию.

В **седьмой главе** представлены результаты по синтезу и исследованию металл/полимерных композиционных материалов, способные растворяться в живой ткани, и имеют широкие перспективы для биомедицинского применения. Для синтеза таких композитов использован способ механической активации.

При выполнении первой части исследований данного этапа, рассматривались несколько способов получения композиционных материалов на основе металлического стекла и полимера. В качестве основных операций получения объёмных композитов, использовались следующие технологии: 1) Экструзия смеси композиционных масс, полученных МА перемешиванием; 2) Электроимпульсное плазменное спекание смеси композиционных порошков, подготовленных с помощью МА; 3) Горячее прессование композиционных масс, полученных МА перемешиванием. В качестве металлического стекла использован сплав Mg₆₆Zn₃₀Ca₄. В качестве полимера использовался био-деградируемый полимер поликапролактон (PCL). Операции экструзии, спекания и прессования проводились в температурном диапазоне существования переохлаждённой жидкости металлического стекла и размягчения (плавления) полимера. Также, проведены исследования физико-механических свойств полученных объёмных композитов и их структурные исследования. Кроме того, проведены предварительные исследования биосовместимости наиболее удачных составов сплавов металлических стёкол, предложены и получены оптимальные составы сплавов на основе магния.

Адгезия двух разнородных материалов была изучена на примере полиэтилена высокого давления и металлического стекла ($Mg_{66}Zn_{30}Ca_4$), с использованием активных химических агентов и без. Методика получения композита включает экструзию смеси полимера и металлических частиц стекла в области температур существования переохлажденной жидкости обоих материалов (между температурой стеклования (T_g) и температуры кристаллизации (T_x)). Показана возможность получения композитов, с улучшенными механическими свойствами по сравнению с исходными компонентами композита. Предварительная обработка силаном, используемых аморфных лент, способствует образованию химической связи между поверхностью аморфной ленты и полимерной матрицей, при изготовлении композита, что улучшает взаимодействие между материалами (рисунок 13).

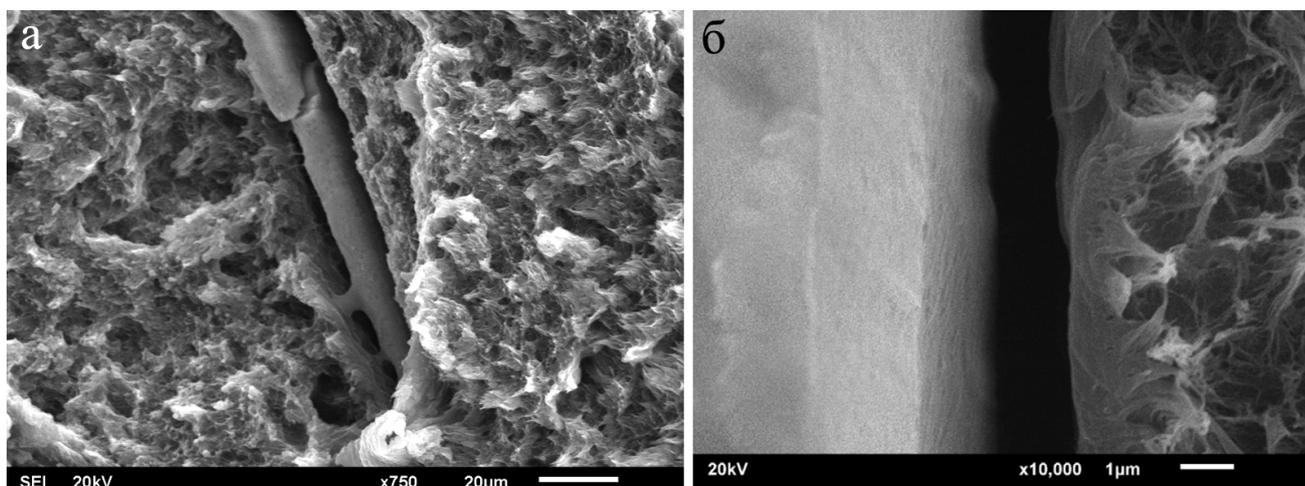


Рисунок 13 – СЭМ - микрофотография поверхности раздела между двумя частицами композита (лентой металлического стекла и полиэтиленовой матрицей), обработанной силаном, с характерными контактными площадками (а), композит, не обработанный силаном (б)

Силаны являются гибридными соединениями, которые способны выступать в качестве молекулярного мостика между органическим полимерами и неорганическим материалом. С химической точки зрения, органофункциональные силаны обладают тремя структурными характеристиками. Во-первых, гидролизуемыми функциональными группами, такими как метокси- или этокси-, которые позволяют силанам встраиваться в неорганические или минеральные поверхности (активация адгезии, реакция сшивки) или отверждаться за счет формирования мостиков Si-O-Si. Во-вторых, органофункциональные группы позволяют силанам взаимодействовать с органическими полимерами и связываться с ними. В-третьих, углеводородная цепь действует в качестве активного химического агента между функциональной группой и связанной через кремний алкоксигруппой. Механизм сшивки органофункциональными силанами представлен на рисунке 14.

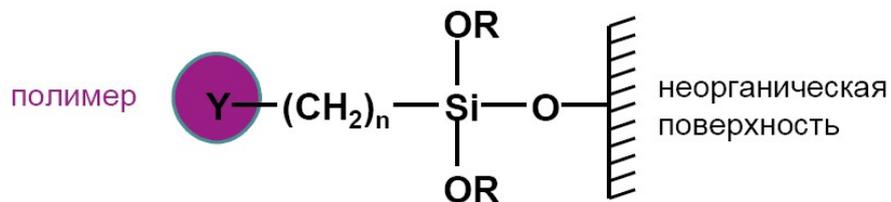


Рисунок 14 – Механизм сшивки органофункциональными силанами

Био-резорбируемые композиционные образцы были получены на основе металлического стекла ($\text{Mg}_{66}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_4$) и поликапролактона (PCL) (оба материала способны резорбировать после имплантации). Термическое поведение различных типов полученных образцов (композиционный образец 75/25, PCL и металлическое стекло на основе Mg) было изучено с помощью ДСК, как показано на рисунок 15 (а). Эндотермический пик при температуре около 60°C указывает на температуру плавления чистого PCL. Результаты ДСК металлического стекла показывает температуру стеклования (T_g) около 119°C и температуру кристаллизации T_x около 139°C . Интервал существования переохлажденной жидкости находится между 119°C и 139°C . Для композиционного образца (75/25) эндотермический пик при 59°C отражает плавление PCL. Аналогичным образом, для композиционного образца (50/50) составляет 58°C и композиционного образца (90/10) составляет $59,36^\circ\text{C}$, соответственно. Это говорит о том, что добавление армирующего материала (металлического стекла) в матрицу PCL влияет на тепловые свойства получаемого композита. Небольшое, но заметное снижение температуры плавления композитов по сравнению с чистым PCL (см. рисунок 15, б), можно объяснить увеличением концентрации металлического стекла, т.е. при нагреве существенное количество тепла забирает на себя металлическое стекло и, следовательно, температура плавления полимера смещается в область более низких температур. Такое же поведение кривых ДСК анализа наблюдается и в случае металл/полимерных композитов на основе металлического стекла $\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{17.5}\text{Ni}_{10}\text{Al}_{7.5}$ и ПТФЭ (см. Рис. 5, в). Рентгеновская дифрактограмма металлического стекла $\text{Mg}_{66}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_4$ характеризуется четким аморфным гало (рисунок 15, в).

Установлено, что композитные образцы 75/25 (PCL / стекло) демонстрируют лучшие механические свойства среди всех исследуемых вариантов. Максимальная прочность на растяжение этих образцов составляет около $(18,9 \pm 1,7)$ МПа, а предельное удлинение составляет около (462 ± 26) %. Другие образцы обладают менее перспективными свойствами в отношении пластичности и прочности на растяжение (таблице 6). Поэтому все дальнейшие испытания, а также исследования свойств биосовместимости проводились с использованием композитных образцов 75/25. Следует также отметить, что композиционный образец 50/50 имеет самый высокий модуль Юнга (1799 ± 59) МПа по сравнению с другими образцами. Это связано с содержанием большего количества металлического стекла в объеме композиционной

смеси. Достигнутый уровень механических свойств позволяет предположить, что полученные композиционные материалы могут быть использованы при эксплуатации без нагрузки.

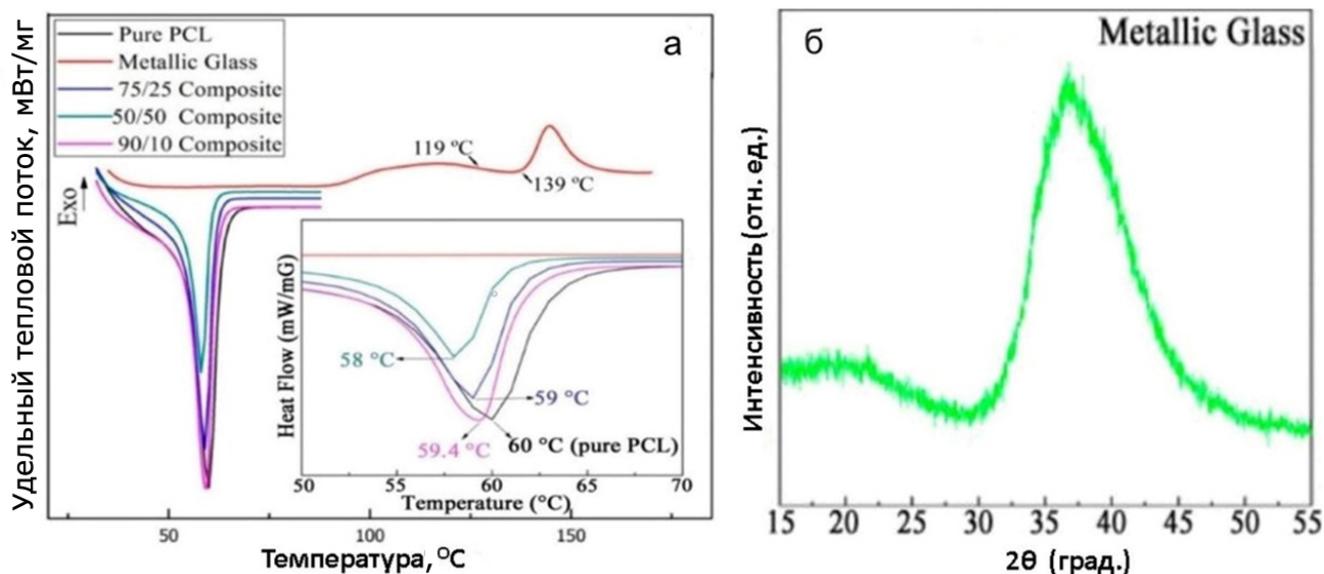


Рисунок 15 – Термограммы ДСК (скорость нагрева: $10 \text{ K} / \text{мин}^{-1}$) металлического стекла $\text{Mg}_{66}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_4$, чистого поликапролактона и композита, с разной концентрацией металлического стекла (а); увеличенный вид термограммы ДСК с индентированием по температурам (вкладка); рентгеновская дифрактограмма металлического стекла $\text{Mg}_{66}\text{Zn}_{30}\text{Ca}_4$ (б)

Вторая часть исследований данного этапа была направлена на проведение теплофизических испытаний и анализа биосовместимости, итоговых металл/полимерных композиционных образцов, полученных с использованием оптимальных технологий и состоящих из оптимального сочетания материалов, отработанных и отобранных на предыдущем этапе работы. Механоактивационная обработка в шаровой планетарной мельнице в сочетании с совместной экструзией позволила успешно получить композиционные материалы на основе металлического стекла и полимера поликапролактона (PCL). Теплофизические характеристики (таблица 7) подтверждают хорошее смешивание металлического стекла с матрицей PCL. Теплопроводность композиционных образцов увеличивается за счёт добавления и увеличения содержания металлического стекла на основе магния.

Таблица 6 – Механические свойства при растяжении полученных образцов

Тип образца	Модуль Юнга (МПа)	Предел прочности на растяжение (МПа)	Относительное удлинение (%)
Поликапролактон	350 ± 20	15 ± 3	350 ± 70
Композит 50/50	1800 ± 60	13 ± 4	240 ± 60
Композит 75/25	820 ± 35	18 ± 2	4602 ± 25
Композит 90/10	486 ± 45	19 ± 3	500 ± 50
Металлическое стекло	31640 ± 75	150 ± 18	$4,0 \pm 0,2$

Таблица 7 – Тепловые свойства и плотность полученных образцов

Температура анализа, °С	25	30	40	50	60
PCL					
Температуропроводность, мм ² /с	0,10± 0,03	0,10± 0,03	0,10±0,04	0,10± 0,02	0,10± 0,03
Теплопроводность, Вт·м ⁻¹ ·К ⁻¹	0,05± 0,01	0,08± 0,01	0,21± 0,01	0,29± 0,01	1,01± 0,02
Теплоёмкость, Дж/(г·К)	0,40± 0,02	0,74± 0,03	1,92± 0,14	2,75± 0,17	9,5± 0,2
Плотность, г/см ³	1,1± 0,02				
Композиционный образец (75/25)					
Температуропроводность, мм ² /с	0,17± 0,04	0,16± 0,04	0,15± 0,03	0,15± 0,04	0,13± 0,03
Теплопроводность, Вт·м ⁻¹ ·К ⁻¹	0,09± 0,01	0,15± 0,01	0,35± 0,01	0,47± 0,01	1.52± 0,02
Теплоёмкость, Дж/(г·К)	0,40±0,03	0,70± 0,05	1.64± 0,12	2.40± 0,16	8.40± 0,22
Плотность, г/см ³	1,34± 0,02				
Композиционный образец (50/50)					
Температуропроводность, мм ² /с	0,19±0,03	0,18±0,03	0,17±0,04	0,16 ± 0,05	0,14±0,05
Теплопроводность, Вт·м ⁻¹ ·К ⁻¹	0,16± 0,02	0,30± 0,04	0,42± 0,05	0,55± 0,09	1.57± 0,11
Теплоёмкость, Дж/(г·К)	0,50± 0,05	0,95± 0,07	1,45± 0,13	2,02± 0,21	6,44± 0,26
Плотность, г/см ³	1,68± 0,02				

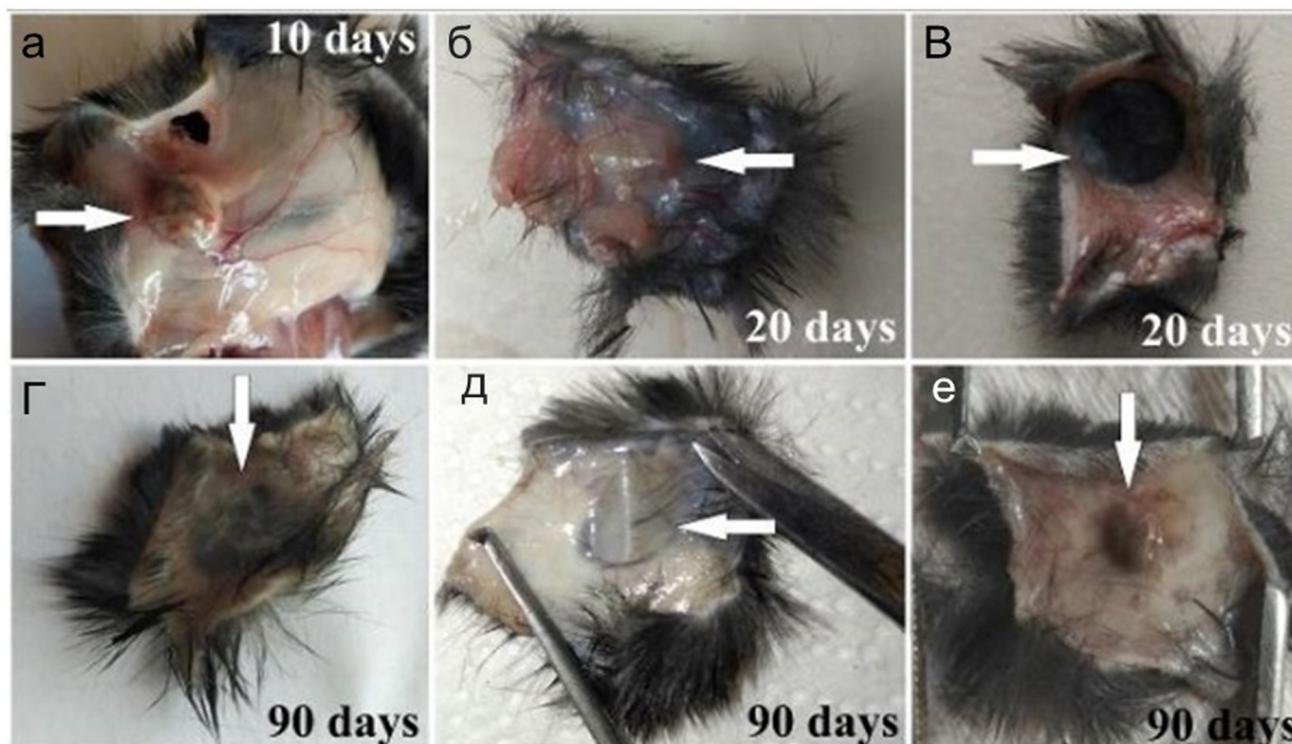


Рисунок 16 – Зоны имплантации (отмечены стрелками) образца металлического стекла (а, е), PCL (б, д) и композита 75/25 (в, г). (а) абсцесс в зоне имплантации, образец полностью растворился; (б-д) образцы оставались в зоне имплантации, сохраняли размеры и форму и не вызывали воспаления; (е) абсцесс в зоне имплантации, образец полностью растворился

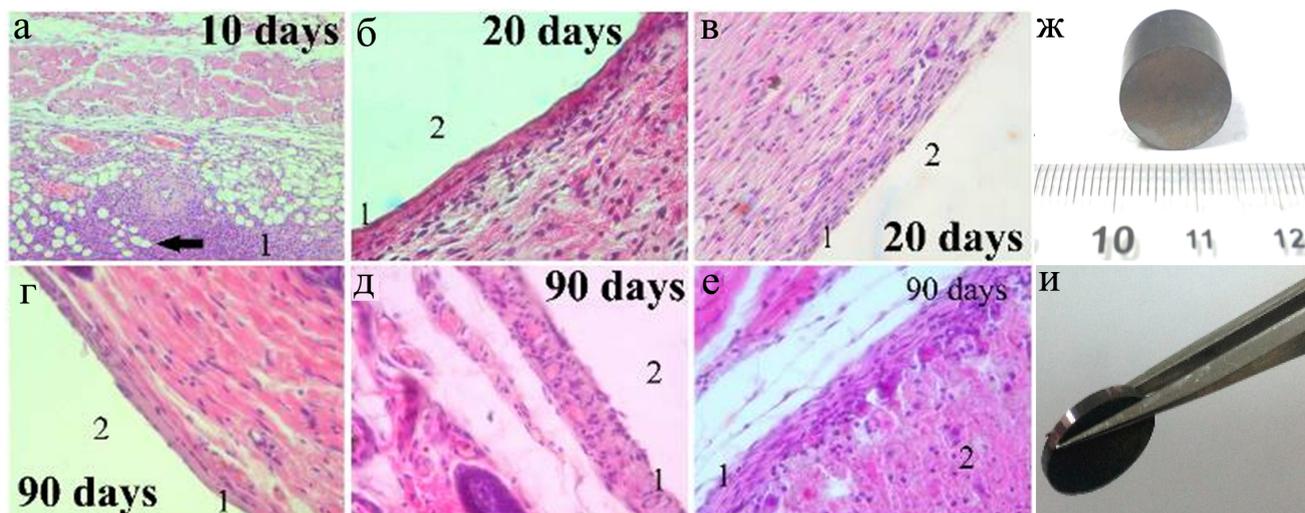


Рисунок 17 – Микрофотографии зоны имплантации образца металлического стекла (а, г), PCL (б, д) и композита 75/25 (в, е). Воспаление, инфильтрация клеток нейтрофилов и макрофагов в зоне имплантации и пузырьки газа (отмечены стрелкой); образец подвергся биоразрушению; окрашивание гематоксилином и эозином; увеличение $\times 100$ (а). Гладкая линия соединительной ткани (1) между зоной имплантации (2) и тканями организма; нет признаков воспаления и разрушения тканей; окрашивание гематоксилином и эозином; увеличение $\times 400$ (б). Гладкая линия соединительной ткани (1) между зоной имплантации (2) и тканями организма; нет признаков воспаления и разрушения тканей; окрашивание гематоксилином и эозином; увеличение $\times 400$ (в). Гладкая линия соединительной ткани (1) между зоной имплантации (2) и тканями организма; нет признаков воспаления и разрушения тканей; окрашивание гематоксилином и эозином; увеличение $\times 400$ (г). Гладкая линия соединительной ткани (1) между зоной имплантации (2) и тканями организма; нет признаков воспаления и разрушения тканей; окрашивание гематоксилином и эозином; увеличение $\times 400$ (д). Воспаление соединительной ткани (1) окружает зону имплантации, заполненную макрофагами и клеточным детритом (2); образец подвергся биоразрушению; окрашивание гематоксилином и эозином; увеличение $\times 400$ (е). Общий вид полученных композиционных образцов (ж, и)

Проведён анализ биосовместимости в направлении *in-vivo* исследований, с использованием трех типов материалов: чистое металлическое стекло, чистый полимер PCL и композиционный образец 75/25, который показал оптимальные физико-механические свойства. В процессе *in-vivo* исследований образцы PCL и композита 75/25 были покрыты соединительной тканью. Размер и форма образцов не изменились, признаков биоразрушения не было, линия соединительной ткани была гладкой (рисунок 16, б-е). Образцы оставались в зоне имплантации и не вызывали разрушения в соседних тканях. Чистое металлическое стекло вызывало воспаление, т.е. в зоне имплантации был обнаружен абсцесс (рисунок 16, а, ф). В течение 90 дней размер абсцесса несколько уменьшался, а образец подвергся биоразрушению и

разложению. У животных с имплантированной лентой на основе металлического стекла также наблюдались газовые карманы (рисунок 16, ф), это отрицательное явление для сплавов имплантатов, которое характерно для сплавов на основе Mg, т.к. они легко адсорбируют водород.

Чистое стекло $Mg_{66}Zn_{30}Ca_4$ вызывает чрезмерное воспаление с образованием газовых пузырей, поэтому не подходит в качестве материала для имплантатов (рисунок 17, а, г). В свою очередь композит металлического стекла с полимером успешно решает эту проблему. Обнаружено, что образцы чистого PCL (рисунок 17, б, д), а также композита на основе PCL и металлического стекла (75/25) (рисунок 17, в, е) биологически инертны и не вызывают воспаления. Полученные композиционные образцы (представлены на рисунках 8, б, а также рисунках 17, ж, и) имеют более высокую теплопроводность и модуль упругости, также хорошую стабильность размеров по сравнению с чистыми полимерными образцами, что очень важно для медицинского применения таких композиционных материалов. Подобные композиты могут быть перспективными для реконструкции дефектов, связанных с челюстно-лицевыми травмами.

Заключение

1. Исследована стабильность аморфных металлических сплавов определённых составов ($Al_{85}Ni_5Y_8Co_2$, $Mg_{66}Zn_{30}Ca_4$, $Cu_{54}Pd_{28}P_{18}$ и $Zr_{65}Cu_{17.5}Ni_{10}Al_{7.5}$), с оптимальным температурным интервалом существования переохлаждённой жидкости (широким интервалом между температурой стеклования T_x и кристаллизацией T_g). Показано, что консолидация объёмных образцов в интервале температур существования переохлаждённой жидкости способствует формированию композиционной аморфно/кристаллической структуры и благоприятно влияет на физико-механические свойства итоговых металл/полимерных композитов.

2. Методами ДСК и ДМА определены параметры кристаллизации аморфных сплавов: температуры стеклования (T_g), кристаллизации (T_x), энергии активации. Установлено влияние скорости нагрева и времени выдержки на процессы кристаллизации аморфных сплавов. Установлено, что аморфно/кристаллические структуры в сплаве $Zr_{65}Cu_{17.5}Ni_{10}Al_{7.5}$ образуются при регулируемом нагреве с относительно небольшой скоростью от 20 до 30 °С/мин, в широком температурном интервале между температурой стеклования T_g и температурой кристаллизации T_x . Изотермический отжиг в интервале $T_x - T_g$ позволяет регулировать выделение отдельных фаз, и получать материалы с различными свойствами, со структурой от аморфной к смешанной аморфно-кристаллической.

3. Изучена структура и механические свойства аморфного сплава $Zr_{65}Cu_{17.5}Ni_{10}Al_{7.5}$. Установлено, что его механические характеристики ($HВ$ и σ_B) возрастают линейно с ростом доли кристаллической фазы в аморфной матрице.

4. Предложен метод получения металл/полимерного композиционного материала, который включает консолидацию смеси полимера и частиц металлического стекла в области температур существования переохлажденной жидкости (между температурой стеклования (T_g) и температурой кристаллизации (T_x)). Полученные композиционные образцы имеют более высокую теплопроводность и модуль упругости, также хорошую стабильность размеров по сравнению с чистыми образцами из полимера, что важно для медицинского применения. На примере композиционного материала на основе поликапролактона и металлического стекла ($Mg_{66}Zn_{30}Ca_4$) показана возможность получения композитов с приемлемыми свойствами.

5. Показано, что предварительная обработка используемых аморфных лент силаном способствует формированию химических связей между поверхностью аморфной ленты и полимерной матрицы, в процессе изготовления композита. Образование химических связей приводит к улучшению поверхностного взаимодействия между частицами полимера и металлического стекла, что положительно влияет на механические свойства итогового образца.

6. Обнаружено, что композиционные образцы ($Cu_{54}Pd_{28}P_{18}$ / PTFE) имеют относительно высокую теплопроводность, но образование кристаллических фаз, включая оксидную фазу (Cu_2O) на границе между частицами металлического стекла, приводит к деградации физических свойств в итоговых композитах, потенциальных для трибологического применения.

7. Рассчитана энергия активации процесса кристаллизации используемых в настоящей работе сплавов металлических стёкол ($Al_{85}Ni_5Y_8Co_2$, $Mg_{66}Zn_{30}Ca_4$, $Cu_{54}Pd_{28}P_{18}$ и $Zr_{65}Cu_{17.5}Ni_{10}Al_{7.5}$). Показано, что металлическое стекло $Al_{85}Ni_5Y_8Co_2$ обладает самой высокой энергией активации по сравнению с другими, исследуемыми металлическими стеклами. Оксидная пленка, формирующаяся на поверхности частиц Al и Cu стекол, является причиной относительно низкого качества полученных из них объёмных композитов.

8. Предложены композиции на основе биоразлагаемого магниевое металлического стекла $Mg_{66}Zn_{30}Ca_4$ и поликапролактона, которые могут быть использованы для реконструкции дефектов костной ткани с полной биорезорбцией, а также способ консолидации объёмных образцов на основе предложенных композиций, заключающийся в механоактивационной обработке порошков композиционной смеси с использованием шаровой планетарной мельницы с последующей совместной экструзией. Полученные композиционные материалы на основе поликапролактона и металлического стекла (75/25) биологически инертны, не вызывают воспалений и могут быть использованы при эксплуатации без нагрузки.

Опубликованные работы по теме диссертации:

1. Zadorozhnyy, V.Y., Gorshenkov, M.V., Churyukanova, M.N., Zadorozhnyy, M.Y., Stepashkin, A.A., Moskovskikh, D.O., Ketov, S.V., Zinnurova, L.K., **Sharma, A.**, Louzguine-Luzgin, D.V. and Kaloshkin, S.D., 2017. Investigation of structure and thermal properties in composite materials based on metallic glasses with small addition of polytetrafluoroethylene. *Journal of Alloys and Compounds*, 707, pp.264-268. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.359>
2. Zadorozhnyy, V., Churyukanova, M., Stepashkin, A., Zadorozhnyy, M., **Sharma, A.**, Moskovskikh, D., Wang, J., Shabanova, E., Ketov, S., Louzguine-Luzgin, D. and Kaloshkin, S., 2018. Structure and thermal properties of an Al-based metallic glass-polymer composite. *Metals*, 8(12), p.1037. <https://doi.org/10.3390/met8121037>
3. **Sharma, A.**, Kopylov, A., Zadorozhnyy, M., Stepashkin, A., Kudelkina, V., Wang, J.Q., Ketov, S., Churyukanova, M., Louzguine-Luzgin, D., Sarac, B. and Eckert, J., 2020. Mg-based metallic glass-polymer composites: Investigation of structure, thermal properties, and biocompatibility. *Metals*, 10(7), p.867. <https://doi.org/10.3390/met10070867>
4. **Sharma, A.**, Zadorozhnyy, M., Stepashkin, A., Kvaratskheliya, A., Korol, A., Moskovskikh, D., Kaloshkin, S. and Zadorozhnyy, V., 2021. Investigation of Thermophysical Properties of Zr-Based Metallic Glass-Polymer Composite. *Metals*, 11(9), p.1412. <https://doi.org/10.3390/met11091412>
5. **Sharma, A.** and Zadorozhnyy, V., 2021. Review of the Recent Development in Metallic Glass and Its Composites. *Metals*, 11(12), p.1933. <https://doi.org/10.3390/met11121933>
6. **Sharma, A.**, Zadorozhnyy, M., Stepashkin, A., Bazlov, A., Korol, A., Tcherdyntsev, V., Zadorozhnyy, V., Investigation of Thermophysical Properties of Zr-based Metallic Glass-Polymer Composite with the addition of silane», *Polymers* (in press, submitted manuscript).