

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 669.179:61

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.03.010

## БИОРЕЗОРБИРУЕМЫЙ КОМПОЗИТНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА С ДОБАВЛЕНИЕМ ГИДРОКСИАПАТИТА

Валентина Вадимовна Чебодаева<sup>1†</sup>, Никита Андреевич Лугинин<sup>2</sup>,  
Анастасия Евгеньевна Резванова<sup>3</sup>, Наталья Валентиновна Сваровская<sup>4</sup>

<sup>1, 2, 3, 4</sup> Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Академический проспект, 2/4, 634055, Томск, Россия

<sup>2</sup> Томский политехнический университет, пр. Ленина, 30, 634050, Томск, Россия

<sup>1</sup> vtina5@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1980-3941>

<sup>2</sup> nikishek90@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-6504-8193>

<sup>3</sup> ranast@ispms.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7067-7979>

<sup>4</sup> nvsv@ispms.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1190-8909>

**Аннотация.** В работе были получены объемные композитные биоразлагаемые материалы из нанопорошка системы Fe–Cu и гидроксиапатита (ГА). Образцы производились методом аддитивного формирования на основе экструзии материалов. Варьирование порошковой и полимерных частей в фидстоке привело к изменению структурных и механических свойств полученных композитов. Повышение полимерной составляющей в исходном фидстоке от 50 до 60 масс. % способствует уменьшению пористости полученных композитов от 20,6 до 8,9 %. При этом образцы 45Fe–Cu–ГА характеризовались наиболее высокими механическими свойствами в испытании на растяжение: предел текучести  $\sigma_{0,2}$ =110 МПа и предел прочности  $\sigma_b$ =150 МПа. При этом модуль Юнга у всех образцов сплава близок к значению модуля кортикальной костной ткани ( $\approx 15$  ГПа). Исследование микротвердости показало превышение значений данного параметра чистого железа более чем в 2 раза. Коррозионные испытания продемонстрировали, что добавление минимального количества полимерной части (50Fe–Cu–ГА) показало самую высокую скорость коррозии, что делает его более привлекательным для его применения при изготовлении биоразлагаемого имплантата.

**Ключевые слова:** композит Fe–Cu–ГА, нанопорошок, электровзрыв проволоки, фидсток, биорезорбируемые материалы.

**Благодарности:** Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-00207, <https://rscf.ru/project/22-73-00207>. Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП «Нанотех» ИФПМ СО РАН.

**Для цитирования:** Чебодаева В.В., Лугинин Н.А., Резванова А.Е., Сваровская Н.В. Биорезорбируемый композитный материал на основе железа с добавлением гидроксиапатита // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2024. Т. 21, № 3. С. 357–366. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.03.010.

Original article

## BIORESORBABLE COMPOSITE MATERIAL BASED ON IRON WITH HYDROXYAPATITE ADDITION

Valentina V. Chebodaeva<sup>1†</sup>, Nikita A. Luginin<sup>2</sup>, Anastasiya E. Rezvanova<sup>3</sup>,  
Natalya V. Svarovskaya<sup>4</sup>

<sup>1, 2, 3, 4</sup> Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch Russian Academy of Sciences, 2/4, Tomsk, 634055, Russia

<sup>2</sup> Tomsk polytechnic university, Lenin Pr., 30, Tomsk, 634050, Russia

<sup>1</sup> vtina5@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1980-3941>

<sup>2</sup> nikishek90@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-6504-8193>

<sup>3</sup> ranast@ispms.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7067-7979>

<sup>4</sup> nvsv@ispms.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1190-8909>

**Abstract.** In this work, bulk composite biodegradable materials from nanopowder of Fe–Cu system and hydroxyapatite (HA) were obtained. The samples were produced by additive formation method based on material extrusion. Varying the powder and polymer parts in the feedstock led to changes in the structural and mechanical properties of the obtained composites. Increase of polymer component in the initial feedstock from 50 to 60 wt. % promotes decrease of porosity of the obtained composites from 20.6 to 8.9 %. Thus, samples 45Fe–Cu–HA were characterized by the highest mechanical properties in tensile tests: yield strength  $\sigma_{0.2}=110$  MPa and tensile strength  $\sigma_b=150$  MPa. Thus, Young's modulus of all alloy samples is close to the value of cortical bone tissue modulus ( $\approx 15$  GPa). The study of microhardness showed that the values of this parameter exceeded the values of pure iron more than 2 times. The corrosion tests demonstrated that the addition of a minimal amount of polymer part (50Fe–Cu–HA) showed the highest corrosion rate, which makes it more attractive for its application in the fabrication of a biodegradable implant.

**Keywords:** Fe–Cu–HA composite, nanopowder, electrical wire explosion, feedstock, bioresorbable materials.

**Acknowledgements:** This work was financially supported by the Russian Science Foundation, No. 22-73-00207, <https://rscf.ru/project/22-73-00207/>. The research was carried out using the equipment of the Nanotech Central Complex of the Institute of Physical Problems of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

**For citation:** Chebodaeva, V. V., Luginin, N. A., Rezvanova, A. E. & Svarovskaya, N. V. (2024). Bioresorbable composite material based on iron with hydroxyapatite addition. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 21(3), 357–366. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.03.010.

## Введение

Разработка биоматериалов с необходимой прочностью и биосовместимыми свойствами для замещения костных тканей, по-прежнему, остается актуальной задачей в ортопедической хирургии. Использование временных биоразлагаемых материалов является перспективным методом лечения костных дефектов, так как требуется однократное хирургическое вмешательство, после чего материал растворяется и выводится организмом самостоятельно. Таким образом, отсутствует необходимость повторной операции по извлечению металлических имплантатов из организма после заживления. Наиболее применяемые в качестве биоразлагаемых металлов являются железо, магний, цинк. Однако, перечисленные материалы имеют ряд недостатков, затрудняющих их использование в качестве биодеградируемых имплантатов.

Скорость коррозии магния и его сплавов слишком высока для обеспечения заживления. Кроме того, известно, что реакция магния с водными растворами приводит к образованию газообразного водорода, и, если коррозия происходит слишком быстро, этот газ не может абсорбироваться и образует подкожные газовые карманы [1]. Цинковые сплавы медленно деградируют в биологической среде и недостаточно прочны для поддержания окружающей костной ткани в течение минимально необходимого времени заживления. Железо же обла-

дает медленной скоростью коррозии, которая ограничивает его применение как биоразлагаемого материала. Но при этом прочность данного металла достаточна для его использования в местах, подверженных нагрузке. Кроме того, продукты разложения железа не оказывают токсического эффекта на организм [2, 3]. Известно, что ионы железа участвуют во многих важных физиологических процессах, синтез ДНК и активность окислительно-восстановительных ферментов таких как связывание кислорода [2, 3]. Для того чтобы увеличить скорость биодеградации материалов на основе Fe, многие ученые модифицируют состав сплава на основе железа другими элементами. Например, в работах [4-6] исследователи разработали сплав Fe–Mn, который демонстрировал повышенную скорость деградации по сравнению с чистым железом. Тем не менее, по сравнению с магниевыми сплавами, скорость деградации Fe–35Mn все еще значительно медленнее.

Создание материала на основе железа с помощью аддитивных технологий открывает новые перспективы варьирования свойствами полученного изделия. Применение 3d технологий позволит создавать пористую структуру, что может способствовать ускорению растворения материала.

Использование двухкомпонентного нанопорошка в качестве сырья для получения композитного материала позволит расширить его функциональные свойства. Например, легиро-

вание железа медью позволяет повысить скорость резорбции за счет создания гальванической пары Fe–Cu и обеспечить антибактериальность имплантируемого в организм материала [7, 8]. Проблему отсутствия биоактивных свойств железа можно решить путем его модификации кальций-фосфатами, близкими по составу с костной тканью человека. Гидроксиапатит (ГА) со стехиометрическим составом широко используется в области медицинского материаловедения в качестве биоактивного заменителя костной ткани, благодаря своей превосходной биосовместимости и химическому сходству с минеральной фазой человеческой кости [9, 10]. Другие авторы уже модифицировали металлические материалы с помощью гидроксиапатита [11, 12] для улучшения биоактивности этих материалов и применения в медицине. Полученные композиты с введенными кальций-фосфатами Fe–HA и Fe–TCP [13] продемонстрировали увеличение скорости деградации. При этом такие материалы показали повышение клеточной активности по сравнению с чистым железом.

Таким образом, целью данной работы является создание биоразлагаемого композитного материала на основе системы Fe–Cu с добавлением гидроксиапатита и исследование его свойств.

### Объект и методы исследования

Для создания композитов в эксперименте использовали бикомпонентный нанопорошок системы железо-медь (Fe–Cu). Массовые соотношения нанопорошка были следующие: Fe – 90 мас. %, Cu – 10 мас. % (Fe–Cu). Нанопорошок Fe–Cu был получен методом совместного электровзрыва железной (СТ1) и медной (М1) проволок [14, 15]. Электровзрыв проволок (ЭВП) производился в атмосфере аргона при следующих параметрах процесса: давление 3 атм., разряд конденсатора 2,4 мкФ и напряжение 19 кВ. К пассивированному нанопорошку Fe–Cu было добавлено 5 мас. % порошка стехиометрического ГА  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$  (ИХТТМ СО РАН, Новосибирск, Россия) [16]. Сначала смешивали порошки Fe–Cu и ГА и добавляли в смесь полимерную составляющую, состоящую из следующих компонентов: 75 мас. % – канифоль, 15 мас. % – 1,6 гександиол, 10 мас. % – этиленвинилацетат.

В работе варьировали количество порошковой смеси (Fe–Cu и ГА) в следующих соот-

ношениях: 50 к 50 (50Fe–Cu–ГА), 45 к 55 (45Fe–Cu–ГА), 40 к 60 мас. % (40Fe–Cu–ГА), соответственно. Затем, для усиления однородности фидстоков, полученных в результате смешивания порошковой и полимерной частей, смеси были подвергнуты ультразвуковому диспергированию в УЗ ванне (Ферропласт ВУ-09-«Я-ФП»-03, Ярославль, Россия) в течение 30 мин. После этого фидстоки нагревали совместно с растворителем бутилацетатом до 90 °С. После этого, полученный материал подвергали экструдированию с постепенным уменьшением диаметром сопла от 2,0 до 0,6 мм. Печать производилась на 3-d принтере Prusa i3 (Prusa Research, Прага, Чехия), с доработанной системой подачи проволоки для печати порошками с полимерной составляющей. Образцы печатали в виде цилиндра с диаметром 20 мм и высотой 2,5 мм.

Для удаления полимерной составляющей изделие было подвергнуто растворному дебиндингу в ацетоне в течение 48 часов. Спекание производилось в вакуумной печи Nabertherm. Исследования структуры материалов проводились методами: оптической микроскопии (Альтами МЕТ 1С (Альтами, Санкт-Петербург, Россия)), растровой электронной микроскопии (Apreo S LoVac (Thermo Fisher Scientific, Уолтем, США), LEO EVO 50 (Zeiss, Йена, Германия), просвечивающей электронной микроскопии (JEOL JEM-2100 (Tokyo Voeiki Ltd, Токио, Япония)). Фазовый состав образцов был идентифицирован методом рентгенофазового анализа (ДРОН 8Н (Буревестник, Санкт-Петербург, Россия)). Распределение частиц порошка Fe90-Cu10 было исследовано методом седиментационного анализа на центрифуге CPS DC24000 UHR (Analytik Ltd., Кембридж, Великобритания). Для характеристики механических свойств композита был выбран метод измерения микротвердости по Виккерсу (Affri DM8 (Affri, Варезе, Италия)) при нагрузке 9,8 Н с временем выдержки 10 секунд.

Оценку механических свойств материала производили по следующим параметрам: твердость по Виккерсу (микротвердомер Duramin-5; Struers, Баллерап, Дания), предел текучести ( $\sigma_{0,2}$ ), предел прочности ( $\sigma_b$ ) и относительное удлинение ( $\delta$ ). Данные параметры определялись исходя из результатов испытаний на растяжение на универсальной испытательной машине УТС-110М-100 (Test-Systems, Иваново, Россия). Для испытаний механических свойств образцов на растяжение на использовали пло-

ские образцы в форме «лопатки» (размеры центральной части: толщина – 2,0 мм, ширина – 2,7 мм, длина – 9,0 мм). Общий вид лопатки представлен на рисунке 1. Образцы для испытаний вырезали из более крупных образцов композита с помощью электроэрозионной резки с последующей абразивной обработкой поверхности наждачной бумагой с зернистостью Р600. Также по упругому участку кривой деформации была произведена оценка модуля Юнга.

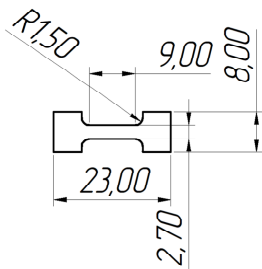


Рис.1. Схема-чертеж лопатки для испытаний на растяжение

Fig.1. Schematic drawing of the blade for tensile testing

Для оценки коррозионной стойкости композита использовали метод погружения в раствор фосфатно-солевой буфер (ФСБ) при температуре 37 °С. Каждый образец был предварительно очищен в ультразвуковой ванне с использованием дистиллированной воды. Для каждого состояния сплава было отобрано по три образца. Массу образцов измеряли каждые 168 часов на аналитических весах Vibra XFR-125E (Shinko Denshi, Токио, Япония) с последующей регистрацией состояния поверхности. Раствор в ячейках также заменялся каждые 168 часов, общее время эксперимента составило 384 часа. Скорость коррозии рассчитывали по уравнению (1):

$$CR = \frac{\Delta m \cdot K}{\rho \cdot A \cdot t}, \quad (1)$$

где CR – скорость коррозии (мм/год);  $\Delta m$  – изменение масс (г); K – константа (87600);  $\rho$  – расчетная плотность композита (г/см<sup>3</sup>); A – площадь поверхности (см<sup>2</sup>); t – длительность эксперимента (час).

Электрохимические измерения проводились с помощью потенциостата-гальваностата Р-40Х, с модулем частотного анализатора FRA-24 (Electrochemical instruments, Черноголовка, Россия). Все эксперименты проводились в трехэлектродной ячейке Э-7СФ (Electrochemical instruments, Черноголовка,

Россия) при комнатной температуре. Для эксперимента был использован раствор ФСБ, с графитовым противэлектродом и 4,2 М хлор-серебряным электродом сравнения. Ячейка имела фиксированное окно для контакта, обеспечивающее постоянную площадь 1 см<sup>2</sup> с поверхностью образца. Токосъемником служил позолоченный текстолит. Потенциодинамические кривые были построены при развертке 10 мВ/с  $\pm 250$  мВ от потенциала разомкнутой цепи (ОСР) для каждого образца. Перед началом эксперимента каждый образец выдерживался в ячейке в течение 60 мин для стабилизации всех процессов на границе раздела «электролит–материал». Для определения коррозионных характеристик использовалось ПО ES8 (Electrochemical instruments, Черноголовка, Россия), после обработки которого были построены тафельские наклоны с коэффициентом корреляции не менее 0,95 (0,05 В от значения  $E_{\text{corr}}$ ) и допустимой погрешностью по потенциалу не более 1 мВ. Поляризационное сопротивление ( $R_p$ ) рассчитывали с использованием уравнения Штерна-Гири (2):

$$R_p = \frac{\beta_a \cdot \beta_k}{2,3 j_{\text{corr}} \cdot (\beta_a + \beta_k)}, \quad (2)$$

где  $R_p$  – поляризационное сопротивление, Ом;  $\beta_a$  – наклон анодной прямой, В/дек;  $\beta_k$  – наклон катодной прямой, В/дек;  $j_{\text{corr}}$  – вычисленное значение плотности тока коррозии, А/см<sup>2</sup>.

## Результаты и обсуждение

В таблице 1 приведены результаты измерений открытой пористости ( $\Pi_{\text{отк}}$ ) и кажущейся плотности ( $\rho_{\text{каж}}$ ) полученных композитов на основе порошков Fe–Cu–ГА. Из таблицы 1 видно, что увеличение полимерной составляющей фидстока от 40 до 60 масс. % позволяет снизить пористость композита при последующем спекании от 20,6 до 8,9 %. Однако даже максимальная концентрация не обеспечивает полную теоретическую плотность, которая составляет 7,45 г/см<sup>3</sup> для системы 90Fe–10Cu с добавлением 5 мас. % гидроксипатита. Максимальная плотность материала достигается при добавлении 60 мас % полимерной компоненты и составляет 6,51 г/см<sup>3</sup> (табл.1).

На рисунке 2 приведена серия РЭМ изображений поверхности образцов из порошков Fe–Cu–НА с разной массовой долей порошковой и полимерной составляющих. Видно, что на поверхности представлены крупные частицы ГА и более мелкие поры.

Таблица 1. Общая пористость и плотность композитов Fe–Cu–ГА

Table 1. Total porosity and density of Fe–Cu–HA composites

Образец	П <sub>отк</sub> , %	ρ <sub>каж</sub> , г/см <sup>3</sup>
Теоретическое расчетное значение	0	7,45
50Fe–Cu–ГА	20,6	5,49
45Fe–Cu–ГА	13,1	6,35
40Fe–Cu–ГА	8,9	6,51

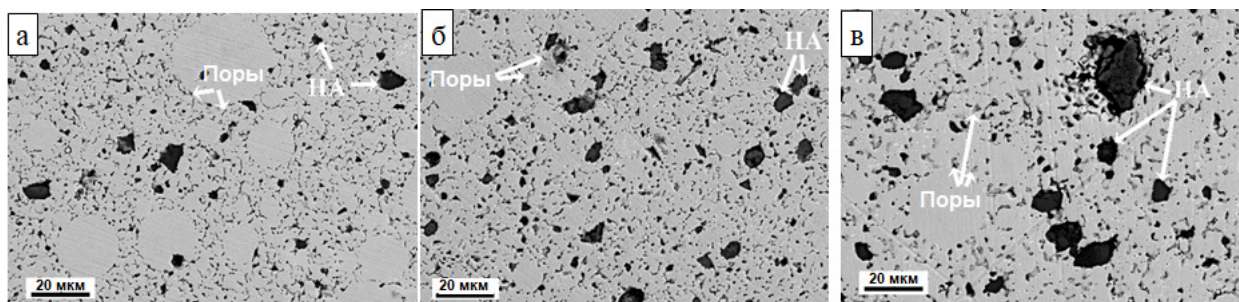


Рис.2. РЭМ-изображения, показывающие фазу гидроксиапатита, диспергированную в матрице железа (Fe): а – 50Fe–Cu–ГА, б – 45Fe–Cu–ГА, в – 40Fe–Cu–ГА (белыми стрелками указаны поры и частицы ГА)

Fig.2. SEM images showing the hydroxyapatite phase dispersed in the iron (Fe) matrix: а – 50Fe–Cu–HA, б – 45Fe–Cu–HA, с – 40Fe–Cu–HA (white arrows indicate pores and HA particles)

При этом наиболее крупные частицы ГА присутствуют на образцах с максимальным количеством полимерной части в фидстоке. В микроструктуре образцов выявлено отличие в характере распределения частиц ГА и их размера в железной матрице. С повышением доли полимерной части фидстоков от 50 до 60 масс. % частицы порошка ГА образуют более крупные агломераты, средний размер которых увеличивается от 6 до 15 мкм (рис.3). При этом в образцах Fe–Cu–ГА, характеризующимся наиболее пористой структурой, виден неравномерный разброс частиц ГА и сферических частиц железа, что могло сформировать большее количество микропустот вокруг них.

Рентгенограммы композитов Fe–Cu–ГА представлены на рисунке 3. Типичные пики железа и меди были обнаружены во всех образцах. Фазу гидроксиапатита детектировать не удалось в силу небольшого содержания в составе фидстока.

На рисунке 4 показаны кривые деформации по результатам статических испытаний композитных образцов системы Fe–Cu–ГА на растяжение. В таблице 2 представлены механические характеристики композитов системы Fe–Cu–ГА. Испытания показали, что композиты с добавлением 50 мас. % полимерной части демонстрирует следующие механические свойства: предел текучести ( $\sigma_{0,2}$ ) 80 МПа и предел прочности при растяжении ( $\sigma_b$ ) 110 МПа при

пластичности 0,6 %. Добавление дополнительно 5 мас. % полимерной части приводит к увеличению значений  $\sigma_{0,2}$  до 110 МПа, а  $\sigma_b$  до 150 МПа при сохранении уровня пластичности. Однако повышение полимерной части в композите до 60 мас. %, наоборот, снижает уровень механических свойств по сравнению с образцом 50Fe–Cu–ГА, при этом уровень пластичности также остается неизменным.

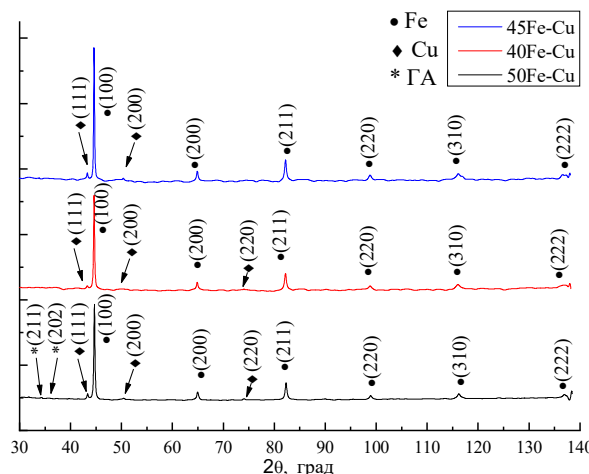


Рис.3. Рентгенограммы образцов Fe–Cu–ГА(50Fe–Cu–ГА, 45Fe–Cu–ГА, 40Fe–Cu–ГА)

Fig.3. X-ray diffraction patterns of the Fe–Cu–HA composites (50Fe–Cu–HA, 45Fe–Cu–HA, 40Fe–Cu–HA)

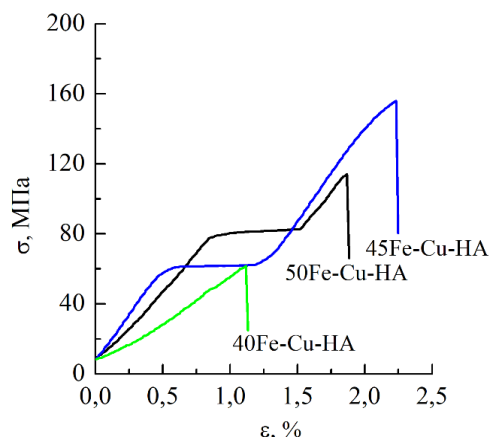


Рис.4. Кривые растяжения композитов системы Fe–Cu–ГА

Fig.4. Tensile engineering curves for Fe–Cu–HA composites

Таблица 2. Механические характеристики образцов композита

Table 2. Mechanical characteristics of composite samples

Образец	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_b$ , МПа	$\delta$ , %	E, ГПа	HV, МПа
50Fe–Cu–ГА	80	110	0,6	9,2	1067±131
45Fe–Cu–ГА	60	150	0,8	12,7	1196±50
40Fe–Cu–ГА	55	60	0,2	5,5	1226±154

Следует отметить, что все образцы практически не деформируются пластически и в кривых деформации присутствует преимущественно упругая часть, особенно это характерно для образца 40Fe–Cu–ГА. Данная особенность характерна для многих материалов, полученных аддитивным методом на основе экструзии [13]. Однако, в данном случае дополнительное воздействие может оказывать добавление частиц ГА в металлическую матрицу, которые являются концентраторами напряжений и препятствуют развитию пластической деформации, что согласуется с другими исследованиями композитов на примере системы Fe–HA [13]. Следует отметить, что все конструкционные материалы используются в областях напряжений до предела текучести. При этом модуль Юнга у всех образцов сплава примерно равен (или меньше) значению модуля кортикальной костной ткани ( $\approx 15$  ГПа), что положительно повлияет на совместимость данного сплава с костным материалом.

При этом значения микротвердости всех композитов выше, чем у чистого железа более чем в 2 раза [17], предположительно благодаря присутствию частиц гидроксиапатита в составе образцов (таблица 2). Самым высоким средним значением микротвёрдости обладает композит

40Fe–Cu–ГА, однако он же обладает самыми варьирующимися значениями по поверхности, что может говорить о неравномерности распределения частиц гидроксиапатита. Образец композита 45Fe–Cu–ГА обладает меньшей величиной микротвердости, но при этом значения показывают меньший разброс.

Композиты 50Fe–Cu–ГА обладают самым малым значением микротвёрдости и большим разбросом значений. С точки зрения однородности величины микротвердости по поверхности образцов наиболее изотропным является образец 45Fe–Cu–ГА при удовлетворительном среднем значении.

На рисунке 5 приведены потенциодинамические кривые для композитов Fe–Cu–ГА. В таблице 3 приведены расчетные электрохимические характеристики. По результатам электрохимических исследований были определены токи коррозии для композитных образцов с различным добавлением полимерной составляющей. Образцы 50Fe–Cu–ГА показывают значение расчетного коррозионного тока ( $I_{corr}$ )  $18,1 \pm 0,6$  мкА/см<sup>2</sup> при поляризационном сопротивлении  $2,56$  кОм·см<sup>2</sup>. Увеличение полимерной части до 55 масс. % снижает значение тока коррозии и ведет к увеличению поляризационного сопротивления.

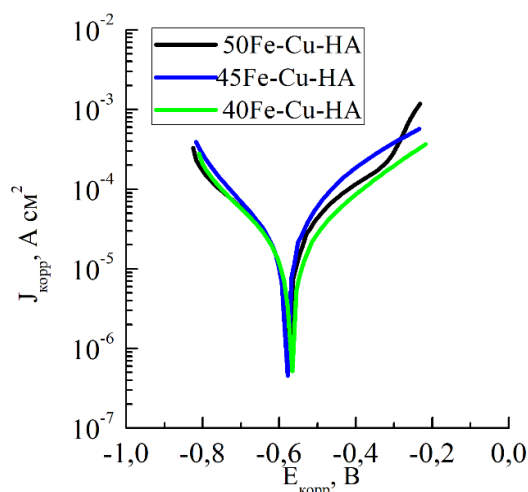


Рис.5. Потенциодинамические кривые композитных образцов Fe–Cu–ГА

Fig.5. Potentiodynamic curves of Fe–Cu–HA composite samples

Таблица 3. Электрохимические характеристики композитных образцов Fe–Cu–ГА

Table 3. Electrochemical characteristics of Fe–Cu–HA composite samples

Образец	$E_{\text{оср}}$ , В	$E_{\text{корр}}$ , В	$I_{\text{корр}}$ , мкА/см <sup>2</sup>	$\beta_a$ , В/дек	$\beta_k$ , В/дек	$R_p$ , кОм·см <sup>2</sup>
50Fe–Cu–ГА	-0,53±0,02	-0,57±0,02	18,1±0,6	0,24	0,19	2,56
45Fe–Cu–ГА	-0,51±0,02	-0,58±0,03	14,9±0,4	0,23	0,16	2,74
40Fe–Cu–ГА	-0,53±0,01	-0,56±0,02	13,0±0,8	0,21	0,19	3,34

Результаты иммерсионного метода оценки коррозионной устойчивости подтверждают данные электрохимического анализа. На рисунке 6 представлен график зависимости потери массы от времени нахождения образцов в растворе ФСБ.

На графиках можно выделить 2 участка: прирост массы, на котором происходит пересаживание продуктов коррозии на поверхность композита и потери массы, на котором продукты коррозии, как и сам объем материала, начинают отделяться от основной массы материала. Данный эффект наиболее заметен на образцах 50Fe–Cu–ГА, поскольку по длительности данный период составляет 21 сутки, в течение которых образец получает относительный прирост массы более 2,5 %. В случае же образцов с более высоким содержанием полимерной части данный период составляет менее 21 суток, при этом на образцы осаживается меньшая относительная масса продуктов коррозии композита. По итогам эксперимента самым коррозионно-устойчивым является образец с наибольшей добавкой полимерной части 40Fe–Cu–ГА, его скорость коррозии составляет 0,005 мм/год. При уменьшении полимерной составляющей на

5 мас. %, скорость коррозии увеличивается до 0,011 мм/год. Образцы с самым малым содержанием полимерной составляющей 50Fe–Cu–ГА демонстрирует самую высокую скорость коррозии 0,032 мм/год.

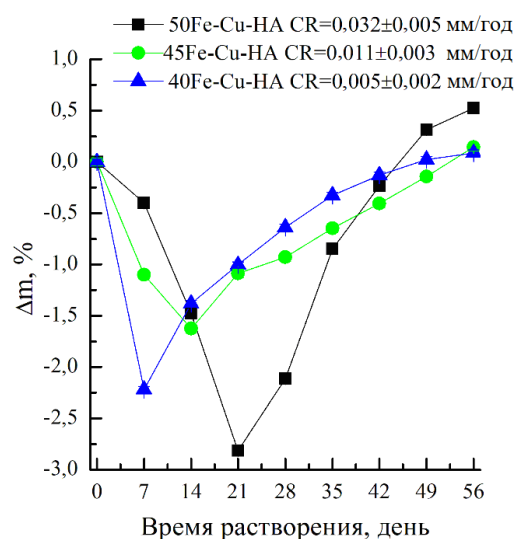


Рис.6. График потери массы образцов композита Fe–Cu–ГА в растворе ФСБ

Fig.6. Graph of mass loss of Fe–Cu–HA composite samples in FSB solution

### Заключение и выводы

В результате выполненного исследования были получены три группы композитных материалов с разным соотношением массовых долей порошков системы железо-медь и гидроксиапатита и полимерной составляющей.

Было выявлено, что уменьшение доли порошка в исходном фидстоке от 50 до 40 масс. % способствует уменьшению пористости полученных композитов от 20 до 9 %. При этом, группа образцов 45Fe–Cu–ГА характеризуется более однородным распределением частиц ГА. Группа образцов 45Fe–Cu–ГА также продемонстрировала лучшие результаты в испытании на растяжение: предел текучести ( $\sigma_{0,2}$ ) материала составил 110 МПа, а предел прочности  $\sigma_{в}=150$  МПа. При этом модуль Юнга у всех образцов сплава близок к значению модуля кортикальной костной ткани ( $\approx 15$  ГПа), что способствует повышению биосовместимости полученных композитов. Исследование микротвердости показало превышение значений микротвердости чистого железа более чем в 2 раза, при этом образцы 45Fe–Cu–ГА обладают наиболее стабильным значением микротвердости ( $1196 \pm 50$  МПа) по всей поверхности образцов.

Коррозионные испытания продемонстрировали, что уменьшение порошковой части фидстока приводит к увеличению скорости коррозии полученных объемных образцов. Образцы, полученные с использованием 50 масс. % порошка Fe–Cu–ГА, показали самую высокую скорость коррозии, что делает его более привлекательным для применения при изготовлении биоразлагаемых имплантатов.

Таким образом, композиты на основе системы железо-медь с добавлением ГА имеют высокий потенциал для использования их в качестве материала для изготовления биоразлагаемых костных имплантатов.

### Список литературы

1. Hermawan H. Degradable metallic biomaterials: Design and development of Fe–Mn alloys for stents // *J. Biomed. Mater. Res. A*. 2010. V. 93. P. 1–11.
2. Vitalii A. Bioceramics – Yesterday, Today, Tomorrow // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2000. V. 39. P. 381–394.
3. Witte F., Hort N., Vogt C. Degradable biomaterials based on magnesium corrosion // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2008. V. 12. P. 63–72.
4. Lin X., Tan L., Zhang Q. The in vitro degradation process and biocompatibility of a ZK60 magnesium alloy with a forsterite-containing micro-arc oxidation coating // *Acta Biomaterialia*. 2013. V. 9. P. 8631–8642.
5. Zheng Y.F., Gu X.N., Witte F. Biodegradable metals // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2014. V. 77. P. 1–34.
6. Atwell L.D., Barnett R.M. Extrusion limits of magnesium alloys // *Metall. Mater. Trans. A*. 2007. V. 38. P. 3032–3041.
7. Zeng Z.R., Nie J.F., Xu S.W. Superformable pure magnesium at room temperature // *Nat. Commun*. 2017. V. 8. P. 986.
8. Кулясова О.Б., Чернейкина Я.В., Исламгалиев Р.К. УМЗ структура и механические свойства магниевое сплава Mg-1 % Ca // *Вестник УГАТУ*. 2016. Т. 20, № 3. С. 25–30.
9. Walker J., Shadanbaz S., Woodfield T.B. Magnesium biomaterials for orthopedic application: A review from a biological perspective // *Mater. Res. B Appl. Biomater*. 2014. V. 102. P. 1316–1331.
10. Bohlen J., Yi S., Letzig D. Effect of rare earth elements on the microstructure and texture development in magnesium–manganese alloys during extrusion // *Mater. Sci. Eng. A*. 2010. V. 527. P. 7092–7098.
11. ASTM E1382-97 (2010), Standard Test Methods for Determining Average Grain Size Using Semiautomatic and Automatic Image Analysis. ASTM International West Conshohocken, Pennsylvania, USA.
12. Pereira G.S., Koga G.Y., Avila J.A. Corrosion resistance of WE43 Mg alloy in sodium chloride solution // *Materials Chemistry and Physics*. 2021. V. 272. P. 129930.
13. Рейнор Г.В. *Металловедение магния и его сплавов*. Москва: *Металлургия*, 1964. 486 с.
14. Zecevic M., Beyerlein I.J., Knezevic M. Activity of pyramidal I and II  $\langle c+a \rangle$  slip in Mg alloys as revealed by texture development // *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. 2018. V. 111. P. 290–307.
15. Li J., Pan H., Ren Yu., Zeng Z. Effect of extrusion speed on microstructure and mechanical properties of the Mg–Ca binary alloy // *Journal of Magnesium and Alloys*. 2020. V. 9. P. 1297–1303.



16. Козулин А.А., Скрипняк В.А., Красно-вейкин В.А. Исследование физико-механических свойств ультрамелкозернистых магниевых сплавов // Известия Вузов. Физика. 2014. № 9. С. 98–104.

17. Setiawan J., Riyanto S., Banawa S.G. Characteristics of surface roughness and microhardness of nitrided pure iron // FLYWHEEL : Jurnal Teknik Mesin Untirta. 2021. P. 7.

### Информация об авторах

*В. В. Чебодаева – кандидат технических наук, научный сотрудник лаборатории нанобиоинженерии Института физики прочности и материаловедения СО РАН.*

*Н. А. Лугинин – аспирант Томского политехнического университета; инженер лаборатории физики наноструктурных биокмполитов Института физики прочности и материаловедения СО РАН.*

*А. Е. Резванова – аспирант, младший научный сотрудник лаборатории молекулярного имиджинга и фотоакустики Института физики прочности и материаловедения СО РАН.*

*Н. В. Сваровская – старший научный сотрудник лаборатории физикохимии высокодисперсных материалов Института физики прочности и материаловедения СО РАН.*

### References

1. Hermawan, H. (2010). Degradable metallic biomaterials: Design and development of Fe–Mn alloys for stents. *J. Biomed. Mater. Res. A*, 93, 1–11.

2. Vitalii, A. (2000). Bioceramics – Yesterday, Today, Tomorrow. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 39, 381–394.

3. Witte, F., Hort, N. & Vogt, C. (2008). Degradable biomaterials based on magnesium corrosion. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 12, 63–72.

4. Lin, X., Tan, L. & Zhang, Q. (2013). The in vitro degradation process and biocompatibility of a ZK60 magnesium alloy with a forsterite-containing micro-arc oxidation coating. *Acta Biomaterialia*, 9, 8631–8642.

5. Zheng, Y. F., Gu, X. N. & Witte, F. (2014). Biodegradable metals. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 77, 1–34.

6. Atwell, L. D. & Barnett, R. M. (2007). Extrusion limits of magnesium alloys. *Metall. Mater. Trans. A*, 38, 3032–3041.

7. Zeng, Z. R., Nie, J. F. & Xu, S. W. (2017). Super-formable pure magnesium at room temperature. *Nat. Commun.*, 8, 986.

8. Kulyasova, O. B., Cherneykina, Ya. V. & Islamgaliev, R. K. (2016). UMZ struktura i mekhanicheskiye svoystva magniyevogo splava Mg-1% Ca. *Vestnik UGATU*, 20(3), 25–30. (In Russ.).

9. Walker, J., Shadanbaz, S. & Woodfield, T. B. (2014). Magnesium biomaterials for orthopedic application: A review from a biological perspective. *Mater. Res. B Appl. Biomater.*, 102, 1316–1331.

10. Bohlen, J., Yi, S. & Letzig, D. (2010). Effect of rare earth elements on the microstructure and texture development in magnesium–manganese alloys during extrusion. *Mater. Sci. Eng. A*, 527, 7092–7098.

11. ASTM E1382-97 (2010), Standard Test Methods for Determining Average Grain Size Using Semiautomatic and Automatic Image Analysis. ASTM International West Conshohocken, Pennsylvania, USA.

12. Pereira, G. S., Koga, G. Y. & Avila, J. A. (2021). Corrosion resistance of WE43 Mg alloy in sodium chloride solution. *Materials Chemistry and Physics*, 272, 129930.

13. Reynor, G. V. (1964). Metallovedeniye magniya i yego spлавov. Moskva: Metallurgiya. P. 486. (In Russ.).

14. Zecevic, M., Beyerlein, I. J. & Knezevic, M. (2018). Activity of pyramidal I and II <c+ a> slip in Mg alloys as revealed by texture development. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 111, 290–307.

15. Li, J., Pan, H., Ren, Yu. & Zeng, Z. (2020). Effect of extrusion speed on microstructure and mechanical properties of the Mg–Ca binary alloy. *Journal of Magnesium and Alloys*, 9, 1297–1303.

16. Kozulin, A. A., Skripnyak, V. A. & Krasnoveykin, V. A. (2014). Issledovaniye fiziko-mekhanicheskikh svoystv ul'tramelkozernistykh magniyevykh spлавov. *Izvestiya Vuzov. Fizika*, (9), 98–104. (In Russ.).

17. Setiawan, J., Riyanto, S. & Banawa, S. G. (2021). Characteristics of surface roughness and microhardness of nitrided pure iron. *FLYWHEEL : Jurnal Teknik Mesin Untirta*, 7.

**Information about the authors**

*V. V. Chebodaeva – Candidate of Technical Sciences, Researcher at the Laboratory of Nanobioengineering, Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS.*

*N. A. Luginin – Postgraduate Student at Tomsk Polytechnic University; engineer at the laboratory of physics of nanostructured biocomposites, Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS.*

*A. E. Rezvanova – Postgraduate Student, junior researcher at the laboratory of molecular imaging and photoacoustics, Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS.*

*N. V. Svarovskaya – Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher at the Laboratory of Physical Chemistry of Ultrafine Materials, Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS.*

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.  
The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 13.04.2024; одобрена после рецензирования 03.06.2024; принята к публикации 03.07.2024.

The article was received by the editorial board on 13 Apr. 24; approved after reviewing 03 June 24; accepted for publication 03 July 24.