

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Окулова Артема Владимировича «Прочные низкомодульные сплавы на основе систем Ti-Zr, Ti-Hf, Ti-Nb, Ti-Fe и Ti-Ni для биомедицинского применения», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.01 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

Актуальность темы диссертации. Разработка новых прочных биосовместимых материалов, предназначенных для применения в медицине, в частности, для эндопротезирования костных тканей, является важной и актуальной научной задачей. Диссертационная работа А.В. Окулова направлена на создание микропористых металлических имплантатов на основе Ti, легированных Zr, Hf, Nb и Fe, а объектами для исследования выбраны двойные микропористые сплавы Ti-Zr, Ti-Hf, Ti-Nb, Ti-Fe, впервые полученные методом деаллоинга в жидком Mg, и металл-полимерные композиты на их основе для биомедицинских применений. Кроме того, в работе исследованы объемные сплавы на основе Ti-Ni, которые достаточно широко используются в целом ряде областей человеческой деятельности, в том числе и в медицине, за счет уникального комплекса механических свойств: сверхэластичности, эффекта памяти формы и др.

В свою очередь необходимо отметить, что одним из важных аспектов работы являлось создание имплантатов с достаточным или более высоким значением предела текучести по сравнению с его значением для кортикальной кости (50–150 МПа), и одновременно низким значением модуля Юнга, сопоставимым со значением для последней (4–30 МПа) для предотвращения эффекта «экранирования напряжения».

Структура и основное содержание диссертации. Диссертация А.В. Окулова состоит из введения, шести глав, заключения и списка литературы. Всего в диссертации 139 страниц, в том числе 11 таблиц и 9 формул.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследований, их связь с научными программами, описан личный вклад автора, показаны научная новизна, практическая и теоретическая значимость, а также степень достоверности полученных результатов. Кроме того, в работе обоснованы научные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен литературный обзор, который начинается со схемы влияния различных факторов и причин, приводящих к разрушению имплантатов или неэффективности их работы (рис. 1.2, стр. 14). Отмечено, в частности, что сплавы, содержащие Ni, Co, Cr, используемые в качестве имплантатов, могут вызывать кожные заболевания и быть канцерогенными (см. 1.12). Обосновываются свойства Ti, как наилучшего материала для изготовления имплантатов.

В разделе 1.2 подробно рассмотрены структура и физические свойства Ti в сравнении с Ni, Fe и Al, а также влияние легирования на полиморфизм титановых сплавов, особенности мартенситных превращений, выявленные рентгеновским и электронно-микроскопическим способами (20 страниц, 20 рисунков).

В разделе 1.3 рассмотрены способы получения пористых титановых сплавов спеканием и деаллоингом, показано как пористость влияет на механические свойства. Тема диссертации новая для Российской науки, поэтому в работе сформулированы такие новые понятия, как деаллоинг, лигамент и др.

В заключении литобзора сформулированы задачи исследования. Четвертый пункт задач (стр. 60) нацелен на эффект памяти формы Ti-Ni сплавов – перспективно ли это с точки зрения негативного влияния Ni, который может растворяться в организме (см. 1.12, стр. 17).

Во второй главе рассмотрены способы изготовления, обработки и подготовки экспериментальных сплавов и образцов. Сплавы группы $(\text{Ti}_x(\text{Zr}/\text{Hf}/\text{Nb}/\text{Fe})_{100-x})_y \cdot \text{Cu}_{100-y}$ названы сплавами-предшественниками и изготовлены в Германии, а нитинолы типа $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{50}$ изготовлены в России (ИФМ УрО РАН). Данные сплавы содержат вредные с точки зрения биосовместимости элементы – Ni и Fe (рис. 2.1, стр. 62), которые, по-видимому, осложняют их биомедицинское применение, так ли это?

Следует отметить, что для оценки параметров структуры и свойств экспериментальных сплавов использовано самое современное оборудование, инструменты, приборы и методики исследования, что позволило выявить самые тонкие процессы и явления, протекающие в исследуемых сплавах, такие как «многоступенчатые мартенситные превращения, деаллоинг, память формы и др».

Что касается механических испытаний, то в данном разделе хотелось бы видеть схемы испытания, крепления образцов размером $\varnothing 1$ и 1,7 мм (сжатие) и 1x2,5x3 мм (растяжение) и интерпретацию соответствующих диаграмм сжатия и растяжения, особенно это важно для определения модуля Юнга. Анализ цитосовместимости выполнен, по-видимому, в Германии со строгим соблюдением всех необходимых процедур (см. 2.3.7, стр. 72-73).

В третьей главе рассмотрены структура и механические свойства группы микропористых сплавов системы Ti-Zr. В частности, показано влияние температуры и времени процесса деаллоинга на размер лигаментов (рис. 3.2), состоящих из α -TiZr (ГПУ), на пористость, величина которой пропорциональна количеству меди в сплавах-предшественниках, а также на усадку образцов в результате деаллоинга.

Обозначения сплавов после деаллоинга, например, строка 6, табл. 3.1 – $\text{Ti}_{75}\text{Zr}_{25}@70\text{об}\%$, не вполне понятно. Как именно определён параметр, указанный после @ и чем обусловлена усадка сплавов – в результате деаллоинга?

Механические свойства E и $\sigma_{0,2}$ представлены в таблице 3.2 (стр. 82). Комментарии к этой таблице не проясняют аномалии зависимостей $\sigma_{0,2}$ от пористости (количества твердой фазы), а именно, сплавы $\text{TiZr}@68\text{об}\%$ (3-я строка таблицы) и $\text{Ti}_{75}\text{Zr}_{25}@70\text{об}\%$ имеют одинаковое количество твердой фазы, одинаковую пористость, а их предел текучести различается в 2–3 раза.

Возможно, аномалии показателя $\sigma_{0,2}$ обусловлены процессом изготовления сплавов-предшественников с помощью деаллоинга, а именно тем, что Cu растворима в Zr (5,25 % при 960 °C) и в Ti (1,2 % при 800 °C), см. Справочник «Диаграммы состояния двойных сплавов...» под редакцией академика РАН Лякишева Н.П. – М.: Машиностроение, 1997 г. из которых следует, что возможно образование 10 интерметаллидов Cu_nZr_m и 6 интерметаллидов типа Cu_nTi_m , или их комбинаций. То, что медь провзаимодействовала с лигаментами подтверждает тот факт, что медь присутствует в количестве менее 1% во всех сплавах данной группы после деаллоинга (вывод 3, стр. 3). Кроме того, на рисунке 3.3, обнаружены трещины, а на рисунке 3.6, в «ямочки» с признаками хрупкого выкрашивания или излома. Вышеотмеченные явления не наблюдаются в микропористых сплавах Ti-Hf и Ti-Nb, в которых медь не растворяется.

Анализ цитосовместимости микропористых образцов $\text{Ti}_x\text{Zr}_{100-x}$, изготовленных методом деаллоинга, показал его удовлетворительную совместимость с органическими тканями, а шероховатая поверхность этих металлов более благоприятна в сравнении с полированной (стр. 83-84). В данном случае медь не оказала отрицательного влияния на цитосовместимость и, возможно, данный факт обусловлен тем, что Cu связана в интерметаллиды.

В четвертой главе рассмотрены три микропористых сплава системы Ti-Hf, и они же в композитном исполнении, полученном путем их пропитки эпоксидной смолой (BPF).

Лигаменты сплавов имеют размер 0,67–0,71 мкм, что меньше в 2 раза, чем для системы Ti-Zr. Таким образом, диссертант рассматривает Hf как модификатор лигаментов в титановых сплавах.

Механические свойства микропористых сплавов Ti-Hf (табл. 4.2) как по E , так и $\sigma_{0,2}$, соответствуют в полной мере этим характеристикам для кортикальных костей. Никаких аномалий не наблюдается (табл. 3.2), при этом можно отметить, что растворимость Hf в меди незначительна ($< 0,2\%$ при $900\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Пропитка пористых сплавов приводит к двухкратному повышению предела текучести (табл. 4.2) и это реалистично, но почему композитные сплавы, пропитанные полимером BPF, модуль упругости (E) которого составляет 1,38 ГПа, возрос в 2,5–3,0 раза. Возрастание E композитных сплавов данной группы можно ожидать на величину $1,38 \times (0,41–0,46)$ – пористость, но не более, по-видимому дело в интерпретации диаграмм растяжения, которая в главе 2 и, в целом в работе, не представлена.

На основании данных, представленных на рис. 4.3, делается заключение, что предел текучести возрастает пропорционально степени деформации как в пористых, так и в пропитанных полимером сплавах. Кроме того, чувствительность к скорости деформации у пропитанных сплавов в 3 раза выше, чем у микропористых и находится в диапазоне 0,037–0,044, что практически совпадает со значением для кортикальной кости (0,044–0,058).

Повышение модуля Юнга для пористого сплава $\text{Ti}_{75}\text{Hf}_{25}@55$ с 6,4 ГПа до 37,7 ГПа (практически в 5,9 раз) обусловлено уменьшением пористости в результате деформации при сжатии на 25 % (стр. 100). Что же касается оптимизации механических свойств микропористых сплавов Ti-Hf с помощью пропитки полимером, то значение модуля Юнга E металл-полимерных композитов приближается к значению для кортикальной кости, а значение их $\sigma_{0,2}$ возрастает до 400 МПа, что гораздо выше по сравнению с последней (50–150 МПа). Следует также отметить, что пропитка полимером и большая пластическая деформация нивелирует поры, что приводит к отсутствию благоприятной остеоинтеграции.

В заключение данного раздела диссертант отметил создание нового класса композитных конструкционных материалов $\text{Ti}_x\text{Hf}_{100-x}+\text{BPF}$, который захватывает «пустое пространство» на диаграмме Эшби (см. рис. 3.8, стр. 89), но для этого еще предстоит дополнительно обосновать и доказать свою заявку.

Пятая глава диссертации оценивает свойства микропористых сплавов $\text{Ti}_x\text{Nb}_{100-x}$ и $\text{Ti}_x\text{Fe}_{100-x}$. Отмечено, что данные сплавы имеют повышенную усадку (десятки процентов). Кроме того, исследован фазовый состав полученных сплавов, который отличается от предыдущих – наличием ОЦК β -Ti, орторомбического мартенсита и наличием Cu ($\leq 1\%$) в некоторых образцах (не указано в каких с Fe или Nb). Средний размер лигаментов, формирующихся в процессе деаллоинга, колеблется в диапазоне 0,55–1,11 мкм в зависимости от температуры данного процесса.

Механические свойства пористых и металл-полимерных композитов представлен в таблице 5.1 и на рисунке 5.3. Предел текучести пористых сплавов соответствует таковому для кортикальных костей (50–150 МПа), а вот модуль Юнга E находится на уровне и даже ниже допустимых значений (Nb – содержащие сплавы).

Полимерная пропитка микропористых сплавов, как и в предыдущих случаях, повышает $\sigma_{0,2}$ в два раза, а модуль упругости E – в среднем на 1 ГПа, как и должно быть. Однако, отсутствие пористости может отрицательно сказаться на остеоинтеграции.

В главе 6 рассмотрены структура и свойства сплавов на основе Ti-Ni из проволоки $\varnothing$ 1 мм. Здесь глубоко и обстоятельно описано все, что происходит в данных сплавах: многоступенчатые мартенситные превращения, эффект памяти формы и др.

В таблице 6.2, во второй строке имеется какая-то явная аномалия, но никаких комментариев об этом нет. Заключение диссертанта по данной группе сплавов таково: «их применение в качестве костезамещающих имплантатов нежелательно» (стр. 122).

Научную новизну диссертационной работы определяют следующие основные результаты: методом деаллоинга получены прочные низкомолекулярные микропористые бинарные сплавы Ti-Zr, Ti-Hf, Ti-Nb, Ti-Fe и металл-полимерные композиты на их основе. В работе установлено влияние химического состава сплавов-предшественников и параметров процесса деаллоинга (времени и температуры) на фазовый состав, микроструктуру и физико-механические свойства полученных микропористых сплавов. Определены зависимости механических свойств микропористых сплавов от их фазового и химического состава, а также их пропитки полимером BPF. Кроме того, установлено, что полученные микропористые сплавы и металл-полимерные композиты обладают высокими значениями предела текучести (72–480 МПа), значительно превышающими предел текучести кортикальной кости (50–150 МПа), и низкими значениями модуля Юнга (3–21 ГПа), которые сопоставимы с их значениями для костной ткани (4–30 ГПа).

Достоверность результатов и обоснованность выводов. Научные положения и выводы диссертации в достаточной степени обоснованы, достоверность полученных данных обусловлена высоким методическим и экспериментальным уровнем проведения экспериментов, непротиворечивостью и доказательностью обсуждения результатов, а также воспроизводимостью полученных данных. Поставленные цель и задачи исследования выполнены.

Теоретическая и практическая значимость работы. В диссертации установлены закономерности влияния химического состава сплавов-предшественников и параметров процесса деаллоинга (времени и температуры) на фазовый состав, микроструктуру и физико-механические свойства, что в свою очередь позволило оценить свойства нового класса прочных низкомолекулярных микропористых материалов на основе систем Ti-Zr, Ti-Hf, Ti-Nb и Ti-Fe и заложили предпосылки для создания и практического применения данных сплавов в медицине.

Вместе с тем, по диссертации можно сделать следующие замечания:

1. Для микропористых сплавов системы Ti_xZr_{100-x} не проведен анализ аномальности механических свойств (табл. 3.1 и 3.2), их зависимость от технологии изготовления и деаллоинга.

2. Изменение размеров лигаментов в зависимости от их состава и технологии деаллоинга не так велико – 0,51–1,85 мкм (в сравнении со сплавами, получаемыми спеканием), чтобы считать возможным управлять их дисперсностью в широких пределах.

3. В работе, по-существу, нет анализа влияния тонкой структуры на служебные свойства будущих имплантатов, чему посвящена значительная часть работы.

4. В заключении нет обобщений, которые могли бы сузить дальнейшие исследования в части выбора сплавов-предшественников, как это принято в диссертациях на соискание ученой степени по техническим наукам, при этом целесообразна рационализация методов исследования, ведущих прямо к конечной цели.

5. Встречаются отдельные не строгие термины: «мелкодисперсная» (стр. 85), «ультрамелкодисперсная структура» (стр. 88), не пронумерованы строки в таблицах 3.2 и 4.2; встречается фраза «синтезированы микропористые сплавы методом деаллоинга», а по сути они получены десинтезированием сплавов-предшественников.

6. В выполненной работе нет ссылок на публикации российских исследователей из УрФУ, кафедры ТФМ и Курганского центра имплантации, которые давно (более 10 лет) и успешно проводят на Урале аналогичные исследования.

Сделанные замечания не снижают ценности полученных результатов и никак не влияют на общую положительную оценку рассматриваемой работы.

Заключение. Диссертация А.В. Окулова представляет собой законченную научно-квалифицированную и во многом пионерскую работу, в которой для решения проблем создания высококачественных металлических имплантатов впервые в России использован принципиально новый перспективный метод получения микропористых и композитных материалов – деаллоинг. По актуальности, объему выполненных исследований, научной новизне и практической значимости полученных результатов, работа соответствует требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденному постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013, а ее автор Окулов Артем Владимирович достоин присуждения ему ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.01 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов.

Автореферат диссертации в полной мере отражает ее содержание.

Профессор кафедры Технологии металлов
ФГБОУ ВПО Уральского государственного
лесотехнического университета,
доктор технических наук



Б.А. Потехин
«27» февраля 2020 г.

Почтовый адрес: 620100, г. Екатеринбург, ул. Сибирский тракт, 37

Тел.: (343) 262-96-38; +7(912) 673-50-37

E-mail: pba-nn@yandex.ru

Подпись Потехина Б.А. заверяю
(ФИО)

Ведущий
документов

Гетманова А.В.
(ФИО)
« 27 » 02 20 20 г.

С отзывом ознакомлен

1 / Окулов А.В.

28.02.2020 г.

Сведения об официальном оппоненте

ФИО: Потехин Борис Алексеевич

Ученая степень, звание: доктор технических наук, специальность 05.16.01 –
Металловедение и термическая обработка металлов, профессор

Полное наименование организации: Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего профессионального образования Уральский
государственный лесотехнический университет

Должность: профессор кафедры Технологии металлов

Почтовый адрес: 620100, г. Екатеринбург, ул. Сибирский тракт, 37

Тел.: (343) 262-96-38; +7(912) 673-50-37

E-mail: pba-nn@yandex.ru

Публикации в сфере исследований, которым посвящена диссертация:

1. Потехин Б.А., Христюбов А.С., Жиликов А.Ю., Илюшин В.В., Джемилев Н.К. Структура и свойства композитной бронзы БрЖНА 12-7-1, полученной литьем, наплавкой и вакуумным всасыванием // Вопросы материаловедения. – 2015. – № 4 (84). – С. 38–44.
2. Христюбов А.С., Потехин Б.А., Шулаев В.М. Новые возможности диффузионной сварки в вакууме без приложения внешнего давления для бронзирования стальных деталей // Академический журнал Западной Сибири. – 2015. – № 6 (61). – С. 36–40.
3. Potekhin B.A., Khristolyubov A.S., Hernandez Ferreira A.A. New class of composite bronze, armed with steel dendrites for antifriction technique // XXIV International scientific conference Trans & Motauto 16, Varna Bulgaria, June 2016.
4. Potekhin B.A., Khristolyubov A.S., Zhilyakov A.Y. Development of Composite Bronzes Reinforced by Steel Dendrites // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2018. – Vol. 59, No. 5. – P. 527–532.
5. Zhilyakov A.Yu., Khristolyubov A.S., Potekhin B.A., Ilyushin V.V. The Formation of the Structure and Tribological Properties of Composite Bronzes Reinforced with Steel Dendrites // XIX International scientific-technical conference “The Ural school-seminar of metal scientists-young researchers”. – 2019. – P. 176–183.

*Данное на Потехина Б.А.
заявление*

Заместитель начальника
Кадрово-правового
управления



С.С. Шарафутдинов