ОТЗЫВ

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

Актуальность темы диссертации

В современных условиях жизни, потребность в новых биоматериалах продолжает расти, что в свою очередь стимулирует развитие поиска научно-технический решений в области разработки многофункциональных материалов и эффективных способов их получения. Создание биоматериалов является сложной научной задачей, требующей комплексного междисциплинарного подхода. Среди медицинских материалов по прежнему особую роль и широкое применение занимают титановые сплавы. Однако, наряду с имеющимися у них весьма благоприятными характеристиками, сплавы на основе титана обладают излишне высокой жесткостью, вызывая резорбцию кости вокруг имплантата и, как следствие, его дезинтеграцию. Поэтому проведение систематических исследований, направленных на поиск и получение новых высокопрочных и одновременно низкомодульных материалов для возможного биомедицинского назначения в качестве имплантатов, способных обеспечить благоприятные условия для остеоинтеграции с костной тканью, на основе уже имеющихся и новых эффективных способов (в том числе и рассматриваемый в данной работе метод деаллоинга в жидком Mg, позволяющим синтезировать контролируемо микропористые материалы) - является весьма актуальной научно-практической и социально важной задачей.

Структура и основное содержание работы

Диссертационная работа состоит из введения и 6-и глав, включающих: литературный обзор, описание использованных в работе материалов и методов экспериментальных исследований, непосредственное обсуждение самих результатов исследований и области их возможного практического применения, а также общего

заключения по результатам работы и списка использованной литературы, включающий 127 наименований отечественных и зарубежных авторов. Общий объем диссертации составляет 139 страниц, содержит 63 рисунка и 11 таблиц.

Во **введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи диссертационной работы. Показаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость, методологические основы исследования, научные положения, выносимые на защиту. Приведены сведения о публикациях и апробации работы на конференциях.

В **первой главе** диссертации представлен литературный обзор. Подробно рассмотрены различные физико-механические свойства и области применения биоматериалов, перечислены основные требования к ним. Подробно описаны особенности структуры, фазовых превращений и влияние легирования на полиморфные превращения в титановых сплавах. Показаны особенности мартенситных превращений в сплавах на основе Ti-Ni и влияние легирования на полиморфное превращение. Приведены примеры микроструктур и рентгенограмм бинарных титановых сплавов систем Ti-Zr, Ti-Hf, Ti-Nb и Ti-Fe, аналогичных по составу с полученными в настоящей работе микропористыми титановыми сплавами.

Обсуждается влияние пористости и технологии изготовления на механические свойства. Подробно описан метод деаллоинга, показаны его разновидности, разобрана термодинамика и кинетика процесса.

В конце главы сформулированы цель и задачи исследования.

Во **второй главе** представлены используемые материалы для изготовления из них сплавов-предшественников (Tix(Zr/Hf/Nb/Fe)100-x)yCu100-y и сплавов на основе Ti-Ni. Описаны методы экспериментальных исследований синтезированных сплавов.

Третья глава посвящена исследованиям влияния химического состава (содержания Cu и Zr) у сплавов-предшественников (TixZr100-x)yCu100-y а также параметров деаллоинга на микроструктуру, фазовый состав и механические свойства синтезированных микропористых образцов TixZr100-x. В дополнение к проведённым исследованиям был осуществлён качественный анализ цитосовместимости синтезированных микропористых образцов TixZr100-x.

В **четвертой главе** рассмотрено влияние микроструктуры на механические свойства микропористых сплавов Ti_xHf_{100-x}, синтезированных методом деаллоинга в жидком Mg из соответствующих сплавов-предшественников $(Ti_xHf_{100-x})_yCu_{100-y}$, а также металл-полимерных композитов на их основе, полученных посредством пропитки вышеперечисленных пористых сплавов полимером BPF.

Пятая глава посвящена комплексному изучению влияния параметров деаллоинга на микроструктуру и механические свойства микропористых сплавов TixNb100-x, TixFe100-x и металл-полимерных композитов на их основе.

В **шестой главе** рассмотрено влияния легирования никелем, железом и медью сплавов на основе Ti-Ni с эффектами памяти формы (ЭПФ) на их микроструктуру, фазовые превращения и требуемые биомедицинские физико-механические характеристики.

В **заключении** представлены основные, достаточно обоснованные выводы по результатам проведённых исследований

Основные результаты исследований по теме диссертации отражены в 4 статьях, опубликованных в рецензируемых журналах, индексируемые в базах “Web of Science” и “Scopus”, входящих в перечень ВАК, а также 5 тезисов докладов в материалах российских и международных конференций.

Работа изложена грамотным научным языком, имеет довольно четкую структуру. Анализ результатов демонстрирует должный научный уровень автора. В работе приведено достаточное количество графиков, поясняющих схем, фотографий структур хорошего качества, что позволяет наглядно демонстрировать и обосновывать полученные результаты.

Указана связь работы с научными темами и программами, роль и личный вклад самого автора. А также, довольно подробно отражена роль научных коллективов и конкретных лиц, принимавших непосредственно участие в части экспериментальных работ по данной теме.

Считаю необходимым отметить стройность, цельность и, в целом, логическую завершенность работы. Полученные результаты в полной мере соответствуют поставленным целям и задачам. Автореферат содержит необходимую информацию о основных моментах и результатах работы, в достаточной мере отражая смысловое содержание самой диссертации.

Научная новизна и практическая значимость результатов диссертационной работы

К наиболее весомым и оригинальным научным результатам, а также практически значимым достижениям, полученным в диссертационной работе, следует отнести следующие:

- установлены закономерности влияния химического состава сплавов-предшественников (Tix(Zr/Hf/Nb/Fe)100-x)yCu100-y и параметров процесса деаллоинга на фазовый состав, микроструктуру и физико-механические свойства микропористых материалов Tix(Zr/Hf/Nb/Fe)100-x, обладающие одновременно высокими значениями предела текучести с низкими значениями модуля Юнга, что открывает потенциальную возможность использовать данные материалы в качестве конструкционных элементов в технике и имплантатов в медицине;

- указана возможность дополнительной оптимизация прочности и жесткости за счёт предварительной пластической деформация пористых сплавов, полученных методом деаллоинга с последующей их пропиткой полимером BPF в качестве стабилизатора механических свойств:

- установлено, что микропористые сплавы Tix(Zr/Hf/Nb/Fe)100-x и металл-полимерные композиты на основе Tix(Hf/Nb/Fe)100-x обладают высокими значениями предела текучести (72–480 МПа), превышающими предел текучести кортикальной кости (50–150 МПа), и низким модулем Юнга (3–21 ГПа), сопоставимым со значениями для костной ткани (4–30 ГПа);

- изучены фазовые превращения, микроструктура и физико-механические свойства сплавов на основе систем Ti-Ni-(Fe-Cu). Показана возможность создания на их основе прочных и низкомодульных сплавов, обладающих эффектом сверхупругости 3–6 %, для использования в качестве медицинского инструмента.

Достоверность результатов и обоснованность выводов

В пользу высокой достоверности полученных результатов говорит не только отсутствие явных противоречий с ранее полученными и опубликованными расчетными и экспериментальными данными, но и достаточно обоснованная аргументация сделанных выводов и заключений, подкреплённых грамотной обработкой экспериментальных данных, полученных с использованием современных методов исследования, в том числе

комплекса структурных исследований, проведённых с применением рентгеноструктурного анализа в сочетании с аналитической просвечивающей и растровой электронной микроскопией высокого разрешения.

Замечания по диссертационной работе

В тексте диссертации допущены некоторые неточности, встречаются некорректные или неточные формулировки (например: "поверхностная релаксация шероховатых металлов" (на стр. 57), встречается неудачный выбор цвета подписей к рисункам и используемых заливок, трудночитаемым при черно-белой печати (рис. 1.24 на стр. 48, рис. 2.1 на стр. 62, рис. 4.3 на стр. 98). Кроме того, рис. 2.1 имело смысл дополнить рассмотрение выбираемых элементов по степени их биосовместимости / вредоносности.

- В литературном обзоре, говоря об предполагаемом стремительном (примерно в 6-7 раз) увеличении общего количества процедур по эндопротезированию суставов и ревизионным операциям - автор ссылается на прогнозные исследования, проведённые достаточно давно (примерно 15 лет назад).

- На стр. 15 в утверждении: *"основным материалом для большинства биомедицинских применений становятся титановые сплавы"* - правильнее было бы сказать остаются, а не становятся.

- На стр. 21 имеется небольшое расхождение в названии таблицы 1.2 с её содержанием, и к тому же смущают указанные в ней грубые значения пределов текучести (похоже на порядок величин).

- В разделе о теоретической и практическая значимости (на стр.7) утверждается, что: *"установленные в работе закономерности ... позволили разработать новый класс прочных низкомодульных микропористых материалов..."*. Однако, говорить про новый класс материалов в данном случае - кажется не совсем корректным, или преждевременным. Наверно, правильнее говорить про "ряд" новых материалов.

- Ссылаясь на работы Nomura о влиянии пористости на модуль Юнга и прочность CP-Ti материалов (стр. 43) приводятся графики с линейной зависимостью, при том, что по приведенной ниже формуле указывается показатель степени близкий к 5.

- Рассматривая особенности мартенситных превращений в сплавах на основе Ti-Ni говорится, что при температуре человеческого тела сплавы проявляют сверхупругое поведение (СУ). Однако, в таком случает требуется уточнить в каких именно сплавах, т.к. температура фазовых переходов - весьма чувствительна к содержанию Ni в твёрдом растворе. Скорее всего имелся ввиду сплав с содержанием около 50,7 ат.% Ni, однако в этом случае, указанные 12% сверхупругого возврата деформации при восстановлении - превышает не только теоретический предел для изотропного поликристалла (около 10%), но и превосходит кристаллографический предел для благоприятно ориентированного монокристалла к направлению наводимой деформации (около 11%)

Замечания по содержанию:

1) Материалы, используемые для ортопедических имплантатов, должны обладать помимо биосовместимости, коррозионной стойкости, высокой прочности и низкого модуля Юнга, ещё и высокими усталостными свойствами, долговечностью и износостойкостью. К сожалению, эти необходимые свойства у синтезированных материалов в данной работе рассмотрены не были, что является довольно серьезным недостатком. Поэтому надёжно судить о потенциальной пригодности исследуемых материалов в качестве материалов имплантатов - весьма затруднительно. Отсутствуют данные об испытании на разрыв, изгиб или знакопеременную деформацию.

2) Данные о механических свойствах пористых образцов при испытаниях на сжатие (например: рис. 3.5 на стр. 81) приведены в инженерных координатах, что плохо отражает деформируемость и особенно плохо реальную степень деформационного упрочнения, тем более, что "кажущееся" упрочнение, наблюдаемое на графиках в инженерных координатах - во многом связанно с уплотнением структуры пористых материалов.

3) Оптимизация прочности и жесткости за счёт предварительной пластической деформация пористых сплавов, полученных методом деаллоинга с последующей пропиткой полимером BPF в качестве стабилизатора - прекрасная идея, однако нужно понимать, что осадка (особенно пористых образцов) в качестве предварительной пластической деформации - является довольно неоднородной, что вызовет существенную анизотропию механических свойств конечного изделия.

4) В работе указывается, что использование пропитки полимерами стабилизирует значение модуля Юнга металл-полимерных композитов т.к. препятствует микроструктурному уплотнению металлической основы. Однако, не проведено достаточного разъяснения причин резкого, синхронного повышения (в 2-3 раза) модуля Юнга и предела прочности для Ti-Hf, и их асинхронного поведения для Ti-Nb и Ti-Fe.

5) Стабилизация жесткости материала за счёт пропитки полимером, препятствующим микроструктурному уплотнению, вовсе не означает, что при испытаниях на растяжение, изгиб, кручение, полимер сможет обеспечить роль надёжного препятствия для разуплотнения структуры. Косвенным подтверждением этому является уменьшение степени деформации исследуемых материалов после их пропитки полимером (см. рис. 4.3 стр. 98).

6) Также неустановленно, при каких степенях однократной деформации или, после скольких циклов нагружения-разгружения при малых (эксплуатационных) деформациях начнётся отслоение полимера. Опять же, нет данных по адгезионной прочности соединения синтезированных сплавов с полимером BPF, что могло бы позволить, хотя бы примерно, оценить возможный момент начала расслоения.

7) На странице 122 сделан вывод о неблагоприятном влиянии эффекта сверхупругости (ЭСУ) и эффекта памяти формы (ЭПФ) при применении в качестве костезамещающих имплантатов. Это кажется немного странным. ЭПФ, действительно, для данного применения не только не нужен, но даже вреден, но наличие ЭСУ - скорее положительное свойство, ввиду схожести механического поведения с костной тканью в цикле нагрузка-разгрузка.

Заключение

Сделанные выше замечания не снижают общую положительную оценку исследовательской работе, выполненной на высоком научно-методическом уровне. Диссертация Окулова А.В. на соискание ученой степени кандидата технических наук является законченной научно-квалификационной работой, в рамках которой были получены важные научные результаты, устанавливающие связь между сформированной микроструктурой, фазовыми превращениями и физико-механическими свойствами микропористых бинарных сплавов на основе Ti, полученных методом деаллоинга в жидком Mg и металл-полимерных композитов на их основе, которые имеют ощутимый практический потенциал в области биомедицинского применения.

Считаю, что диссертационная работа Окулова А.В. по актуальности решаемых задач, объему выполненных исследований, новизне и значимости полученных результатов отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор Окулов Артём Владимирович заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.01 – «Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов».

Старший научный сотрудник
кафедры металловедения цветных металлов
Национального исследовательского
технологического университета «МИСиС»,
кандидат физ.-мат. наук Коротицкий А.В.

«5» марта 2020

119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4
Тел.: +7 (499) 236-6450
E-mail: akorotitskiy@gmail.com

Подпись Коротицкого А.В.
заверяю
начальника
отдела кадров МИСиС Кузнецова А.Е.
«05» 03 2020 г.

С отзывом ознакомлен
/Окулов А.В.
10.03.2020

Сведения об официальном оппоненте

ФИО: Коротицкий Андрей Викторович

Ученая степень: кандидат физико-математических наук, специальность 01.04.07 – “Физика конденсированного состояния"

Полное наименование организации: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Должность: старший научный сотрудник кафедры «Металловедения цветных металлов»

Почтовый адрес: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4
Тел.: +7 (499) 236-6450
E-mail: akorotitskiy@gmail.com

Публикации в сфере исследований, которым посвящена диссертация

1. *Hot radial shear rolling and rotary forging of metastable beta Ti-18Zr-14Nb (at. %) alloy for bone implants: Microstructure, texture and functional properties / JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, DOI:10.1016/j.jallcom.2019.06.041*
2. *Martensitic Transformations and Mechanical and Corrosion Properties of Fe-Mn-Si Alloys for Biodegradable Medical Implants / METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A-PHYSICAL METALLURGY AND MATERIALS SCIENCE, DOI: 10.1007/s11661-017-4458-2*
3. *Investigation of the structure stability and superelastic behavior of thermomechanically treated Ti-Nb-Zr and Ti-Nb-Ta shape-memory alloys / PHYSICS OF METALS AND METALLOGRAPHY, DOI: 10.1134/S0031918X15040158*
4. *In situ X-ray diffraction strain-controlled study of Ti-Nb-Zr and Ti-Nb-Ta shape memory alloys: crystal lattice and transformation features / MATERIALS CHARACTERIZATION, DOI:10.1016/j.matchar.2013.12.008*
5. *Formation of nanostructures in thermomechanically-treated Ti-Ni and Ti-Nb-(Zr, Ta) SMAs and their roles in martensite crystal lattice changes and mechanical behavior / JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, DOI:10.1016/j.jallcom.2011.12.153*

Заведующий кафедрой металловедения цветных металлов,

кандидат технических наук Солонин А.Н.

Подпись Солонина А.Н.
заверяю
Зам.начальника Кузнецова А.Е.
отдела кадров МИСиС
«04» 03 2020 г.