

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА Д 004.003.01 НА БАЗЕ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ
НАУКИ ИНСТИТУТА ФИЗИКИ МЕТАЛЛОВ ИМЕНИ М.Н. МИХЕЕВА
УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИФМ УрО РАН) МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО ДИССЕРТАЦИИ НА
СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 20.03.2020, № 3

О присуждении Окулову Артему Владимировичу, гражданину России,
ученой степени кандидата технических наук.

Диссертация «Прочные низкомолекулярные сплавы на основе систем Ti-Zr, Ti-Hf, Ti-Nb, Ti-Fe и Ti-Ni для биомедицинского применения» по специальности 05.16.01 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов принята к защите 25.12.2019, протокол № 15, диссертационным советом Д 004.003.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской Академии наук (ИФМ УрО РАН), Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, 620108, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18, приказы Минобрнауки РФ № 714/нк от 02.11.2012 и № 188/нк от 26.02.2015.

Соискатель Окулов Артем Владимирович, 1988 года рождения, в 2010 году окончил Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уральская государственная сельскохозяйственная академия», решением Государственной аттестационной комиссии ему присуждена квалификация Инженер по специальности «Сервис транспортных и технологических машин и оборудования в АПК», в 2013 году окончил магистратуру Федерального

государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», решением Государственной аттестационной комиссии ему присвоена квалификация магистр по специальности «Биотехнические системы и технологии». Работает в должности научного сотрудника лаборатории лазерной и плазменной обработки в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Диссертация выполнена в лаборатории цветных сплавов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель – доктор физико-математических наук, профессор, Пушин Владимир Григорьевич работает главным научным сотрудником лаборатории цветных сплавов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Официальные оппоненты:

1) Потехин Борис Алексеевич, доктор технических наук, профессор кафедры «Технологии металлов» ФГБОУ ВПО «Уральский государственный лесотехнический университет», г. Екатеринбург;

2) Коротницкий Андрей Викторович, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник кафедры «Металловедения цветных металлов» ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

– дали положительные отзывы о диссертации А.В. Окулова.

Ведущая организация Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Белгородский государственный национальный исследовательский университет» (ФГАОУ ВО НИУ «БелГУ»), г. Белгород, в своем положительном заключении, подписанном Жеребцовым Сергеем Валерьевичем, доктором технических наук, профессором кафедры материаловедения и нанотехнологий института инженерных и цифровых технологий ФГАОУ ВО НИУ «БелГУ» и Тихоновой Мариной Сергеевной, кандидатом физико-математических наук, исполняющей обязанности заведующего кафедрой материаловедения и нанотехнологий института инженерных и цифровых технологий ФГАОУ ВО НИУ «БелГУ», указала, что «диссертационная работа Окулова А.В. «Прочные низко модульные сплавы на основе систем Ti-Zr, Ti-Hf, Ti-Nb, Ti-Fe и Ti-Ni для биомедицинского применения», представленная на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.01 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов, является научно-квалификационной работой, в которой получены важные теоретические и экспериментальные результаты. Диссертация имеет все необходимые разделы, начиная от формулирования цели и постановки задач, а также методов их решения до получения экспериментальных данных, их анализа, выводов и практических рекомендаций. Основные положения и результаты проведенных исследований обсуждались на международных и всероссийских конференциях, и опубликованы в высокорейтинговых журналах. Автореферат диссертации в полной мере отражает содержание работы.

Диссертационная работа носит законченный характер и удовлетворяет требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842 с изменениями от 21.04.2016 г. № 335, а ее автор Окулов Артем Владимирович заслуживает присуждения ему ученой степени

кандидата технических наук по специальности 05.16.01 - Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов».

Соискатель имеет 12 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации 9 работ, из них статей, опубликованных в рецензируемых научных изданиях и входящих в перечень ВАК – 4, тезисов докладов в материалах российских и международных конференций – 5. Общий объем научных изданий 6,5 печатных листов.

В результате проведенных исследований автором установлены закономерности формирования микроструктуры, фазовых превращений и физико-механических свойств микропористых бинарных сплавов Ti-Zr, Ti-Hf, Ti-Nb и Ti-Fe (обобщенно обозначенных $Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x}$) и металл-полимерных композитов на основе $Ti_x(Hf/Nb/Fe)_{100-x}$, впервые полученных методом деаллоинга в жидком Mg из сплавов-предшественников $(Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x})_yCu_{100-y}$, а также ряда объемных сплавов на основе Ti-Ni для биомедицинских применений.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Open porous dealloying-based biomaterials as a novel biomaterial platform / I.V. Okulov, A.V. Okulov, I.V. Soldatov, B. Luthringer, R. Willumeit-Römer, T. Wada, H. Kato, J. Weissmüller, J. Markmann // *Materials Science and Engineering C*. – 2018. – Vol. 88. – P. 95–103.

2. Dealloying-based metal-polymer composites for biomedical applications / A.V. Okulov, A.S. Volegov, J. Weissmüller, J. Markmann, I.V. Okulov // *Scripta Materialia*. – 2018. – Vol. 146. – P. 290–294.

3. Tuning microstructure and mechanical properties of open porous TiNb and TiFe alloys by optimization of dealloying parameters / I.V. Okulov, A.V. Okulov, A.S. Volegov, J. Markmann // *Scripta Materialia*. – 2018. – Vol. 154. – P. 68–72.

4. Multicomponent alloys with thermally, mechanically and magnetically controlled shape memory effects / A.V. Okulov, E.S. Belosludtseva, N.N. Kuranova, E.B. Marchenkova, A.V. Pushin, V.G. Pushin // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2019. – Vol. 1389, No. 1. – 7 p.

На диссертацию и автореферат поступило 11 отзывов. Все отзывы положительные. В них отмечается актуальность темы диссертационной работы, научная новизна полученных результатов, их теоретическая и практическая значимость. Отзывы без замечаний поступили: от Викарчука Анатолия Алексеевича, д.ф.-м.н., профессора кафедры «Нанотехнологии, материаловедение и механика», начальника лаборатории «Нанокатализаторы и функциональные материалы» ФГБОУ ВО «Тольяттинского государственного университета» и Грызуновой Натальи Николаевны, д.ф.-м.н., доцента кафедры «Нанотехнологии, материаловедение и механика» ФГБОУ ВО «Тольяттинского государственного университета», г. Тольятти; от Потеева Александра Ивановича, д.ф.-м.н., профессора, директора Сибирского физико-технического института при Томском государственном университете и Клопотова Анатолия Анатольевича, д.ф.-м.н., профессора, научного сотрудника Сибирского физико-технического института при Томском государственном университете, г. Томск; от Суриковой Натальи Сергеевны, д.ф.-м.н., доцента, старшего научного сотрудника лаборатории физической мезомеханики и неразрушающих методов контроля ФГБУН ИФПМ СО РАН, г. Томск; от Прокошкина Сергея Викторовича, д.ф.-м.н., профессора, главного научного сотрудника кафедры «Обработка металлов давлением» НИТУ «МИСиС» и Дубинского Сергея Михайловича, к.т.н., старшего научного сотрудника кафедры «Обработка металлов давлением» НИТУ «МИСиС», г. Москва.

Замечания содержатся в следующих отзывах:

1. От Степанова Степана Игоревича, к.т.н., доцента, ведущего инженера кафедры термообработки и физики металлов ФГАОУ ВО «Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург.

Замечания: 1) В связи с тем, что механическое поведение пористых или ячеистых материалов с относительной плотностью более 50% может значительно отличаться от монолитных, то часто в международной практике для испытаний на сжатие применяют специальные стандарты, например, ISO 13314 Mechanical testing of metals – Ductility Testing – Compression test for porous and cellular metals; 2) Существуют классические

формулы, устанавливающие корреляцию модуля упругости и прочности на сжатие пористых материалов с плотностью материала, представленные Лорной Гибсон и Майклом Эшби в книге Cellular Solids. Подобная оценка в данной работе не проводилась.

2. От Рубштейн Анны Петровны, к.ф.-м.н., старшего научного сотрудника лаборатории углеродных наноматериалов Института физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН, г. Екатеринбург.

Замечания: 1) Из текста неясно, что понимается под размером лиганента и как он оценивался для полученных микропористых бинарных сплавов Ti-Zr, Ti-Hf, Ti-Nb и Ti-Fe; 2) А.В. Окуловым оценен размер лиганентов и установлена его зависимость от технологических параметров деаллоинга (температура, время). Не менее важной характеристикой материалов для биомедицины является пористость. Для систем Ti-Zr, Ti-Hf, Ti-Nb и Ti-Fe определена объемная доля пор, но нет информации об их размерах и являются ли они сквозными.

3. От Беляева Сергея Павловича, д.ф.-м.н., ведущего научного сотрудника кафедры теории упругости ФГБОУ ВО «СПбГУ» и Поникаровой Ирины Викторовны, к.ф.-м.н., старшего преподавателя кафедры общей математики и информатики ФГБОУ ВО «СПбГУ», г. Санкт-Петербург.

Замечания: 1) Низкое качество рисунка 2 не позволяет идентифицировать кривые на этом рисунке; 2) В таблице 3 приведены, например, следующие значения модуля Юнга $15,1 \pm 3$ и $10,4 \pm 2$ ГПа. Некорректно указывать значения модуля с десятными долями ГПа, в то время как ошибка указывается в единицах ГПа.

4. От Панченко Елены Юрьевны, д.ф.-м.н., доцента, ведущего научного сотрудника Сибирского физико-технического института им. академика В.Д. Кузнецова «Томского государственного университета» и Тимофеевой Екатерины Евгеньевны, к.ф.-м.н., старшего научного сотрудника Сибирского физико-технического института им. академика В.Д. Кузнецова «Томского государственного университета», г. Томск.

Замечания: 1) Вследствие низкого качества печати автореферата некоторые рисунки являются нечеткими с неразборчивыми подписями, особенно рисунки 1 и 2.

5. От Добаткина Сергея Владимировича, д.т.н., профессора, заведующего лабораторией металловедения цветных и легких металлов ИМЕТ РАН и Мартыненко Натальи Сергеевны, к.т.н., научного сотрудника лаборатории металловедения цветных и легких металлов ИМЕТ РАН, г. Москва.

Замечания: 1) Из автореферата не понятно, проводилась ли диссертантом оценка пористости материалов, в частности открытой пористости, что является важным аспектом для конечного применения разрабатываемых материалов; 2) Не совсем понятно значение примененного диссертантом термина «хорошая пролиферация». Обычно способность клеток к пролиферации определяется соотношением прикрепившихся и не прикрепившихся клеток, однако автор не дает количественной оценки данного соотношения.

6. От Илларионова Анатолия Геннадьевича, к.т.н., доцента кафедры Термообработки и физики металлов ФГАОУ ВО «Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург.

Замечания: 1) В тексте автореферата на странице 17 во втором абзаце написано: «В частности, контроль температуры деаллоинга позволяет стабилизировать двухфазную структуру (α'' -мартенсит вместе с фазой β -Ti) и однофазную β -Ti структуру в сплавах Ti_xNb_{100-x} ». Возник вопрос – с чем может быть связано такое влияние температуры деаллоинга на фазовый состав этих сплавов?

7. От Лоткова Александра Ивановича, д.ф.-м.н., профессора, главного научного сотрудника, заведующего лабораторией материаловедения сплавов с памятью формы ФГБУН ИФПМ СО РАН и Жаповой Доржимы Юрьевны, к.ф.-м.н., научного сотрудника ФГБУН ИФПМ СО РАН, г. Томск.

Замечания: 1) В тексте автореферата указано, что был проведен рентгеноструктурный анализ сплавов-предшественников. Однако результатов данных исследований в автореферате нет, как и данных по исследованию микроструктуры сплавов-предшественников; 2) Из текста довольно сильно выбивается шестая глава, посвященная исследованию сплавов на основе Ti-Ni. На наш взгляд, было бы более интересным провести сравнение характеристик низкомодульных пористых сплавов $Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x}$ с более близкими по характеру применения в качестве имплантатов материалов: нанокристаллическими сплавами на основе Ti-Nb и Ti-Nb-Zr, или высокопористыми сплавами на основе Ti-Ni.

Выбор официальных оппонентов доктора технических наук, профессора Б.А. Потехина и кандидата физико-математических наук А.В. Коротцкого, а также ведущей организации обосновывается публикациями оппонентов, тематикой структурного подразделения ведущей организации, относящимися к сфере исследований, которым посвящена диссертация.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

1. Обнаружено, что все синтезированные методом деаллоинга микропористые бинарные сплавы на основе систем Ti_xZr_{100-x} , Ti_xHf_{100-x} , Ti_xNb_{100-x} и Ti_xFe_{100-x} характеризуются бинепрерывной структурой, состоящей из взаимосвязанных однородно распределенных микропор и микрокристаллических лигаментов. В сплавах на основе Ti_xFe_{100-x} содержатся также вкрапления дендритных структур в пористой матрице.

2. Показано, что увеличение температуры деаллоинга при постоянном времени, а также увеличение времени деаллоинга при постоянной температуре приводит к увеличению размера микрокристаллических

лигаментов в исследованных сплавах. В частности, увеличение времени от 10 до 20 мин при постоянной температуре (1073 К) или температуры от 1123 до 1173 К при постоянном времени (5 мин) процесса деаллоинга сплава TiZr@49об\% приводит к увеличению размера его лигаментов в пределах 1,3–2,4 и 1,3–1,9 мкм, соответственно.

3. Обнаружено влияние температуры процесса деаллоинга на фазообразование в микропористых материалах, особенно в сплавах системы $\text{Ti}_x\text{Nb}_{100-x}$. Более низкая температура деаллоинга (1073 К) сплава предшественника $\text{Ti}_{26}\text{Nb}_4\text{Cu}_{70}$ способствует стабилизации α мартенсита и β -Ti фазы, а более высокая (1173 К) обеспечивает стабилизацию одной β -Ti фазы.

4. Определено, что увеличение содержания Ti и, соответственно, уменьшение концентрации Zr при одинаковом количестве Cu в сплавах-предшественниках $(\text{Ti}_x\text{Zr}_{100-x})_y\text{Cu}_{100-y}$ также приводит к увеличению объемной доли твердой фазы в микропористых сплавах $\text{Ti}_x\text{Zr}_{100-x}$. В частности, увеличение содержания Ti от 25 до 75 ат. % при одинаковом количестве Cu в сплавах-предшественниках $(\text{Ti}_x\text{Zr}_{100-x})_y\text{Cu}_{100-y}$ приводит к увеличению объемной доли твердой фазы микропористых сплавов $\text{Ti}_x\text{Zr}_{100-x}$ от 58 до 70 %.

5. Установлено, что предел текучести и модуль Юнга микропористых сплавов существенно зависят от объемной доли твердой фазы. В частности, значения предела текучести и модуля Юнга сплавов $\text{Ti}_x\text{Zr}_{100-x}$ могут быть повышены в диапазонах 110–480 МПа и 3–15 ГПа, соответственно, за счет увеличения объемной доли твердой фазы от 49 до 79 об. %.

6. Показано, что другим эффективным методом увеличения предела текучести микропористых сплавов $\text{Ti}_x(\text{Zr}/\text{Hf}/\text{Nb}/\text{Fe})_{100-x}$ является пропитка полимером ВРФ. Значения предела текучести металл-полимерных композитов $\text{Ti}_{50}\text{Hf}_{50}@59об\%+\text{BPF}$, $\text{Ti}_{62,5}\text{Hf}_{37,5}@54об\%+\text{BPF}$, $\text{Ti}_{75}\text{Hf}_{25}@55об\%+\text{BPF}$, $\text{Ti}_{88,2}\text{Fe}_{11,8}@53об\%+\text{BPF}$ и $\text{Ti}_{89,4}\text{Nb}_{10,6}@48об\%+\text{BPF}$ находятся в диапазоне 205–266 МПа, что превышает соответствующие значения для непропитанных сплавов (72–151 МПа) и кортикальной кости (50–150 МПа), тогда как значения их модуля Юнга (5–21 ГПа) сопоставимы со значениями для последней (4–30 ГПа).

7. Определено, что легирование коррозионностойких биосовместимых монолитных сплавов на основе Ti-Ni медью (10 ат. %), железом (1 и 3 ат. %) или одновременно медью и железом не приводит к снижению модуля Юнга ниже 45 ГПа в интервале температур 223–373 К. Таким образом, монолитные сплавы на основе Ti-Ni не целесообразно использовать в качестве имплантатов при остеопластике.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что установленные в работе закономерности влияния химического состава сплавов-предшественников $(\text{Ti}_x(\text{Zr}/\text{Hf}/\text{Nb}/\text{Fe})_{100-x})_y\text{Cu}_{100-y}$ и параметров процесса деаллоинга (времени и температуры) на фазовый состав, микроструктуру и физико-механические свойства позволили разработать новый класс прочных низко модульных микропористых материалов $\text{Ti}_x(\text{Zr}/\text{Hf}/\text{Nb}/\text{Fe})_{100-x}$ с гибкой настраиваемой полифункциональностью и заложили научные основы для их дальнейшего теоретического изучения и практического применения.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что соискателем получены микропористые сплавы $\text{Ti}_x(\text{Zr}/\text{Hf}/\text{Nb}/\text{Fe})_{100-x}$ и металл-полимерные композиты на основе систем $\text{Ti}_x(\text{Hf}/\text{Nb}/\text{Fe})_{100-x}$ с высокими значениями предела текучести (72–480 МПа) и низкими значениями модуля Юнга (3–21 ГПа), что дает возможность использовать данные материалы для разработки, изготовления и последующего применения различных микропористых конструкционных элементов в технике и медицине в качестве прочных низко модульных имплантатов. В соответствии с полученными данными по упругим и механическим характеристикам изученные высокопрочные низко модульные сплавы на основе Ti-Ni, обладающие 100 % эффектом памяти формы и эффектом сверхупругости 3–6 %, могут быть использованы в качестве медицинского инструмента с эффектом памяти формы или сверхупругих имплантатов.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

- достоверность полученных в работе результатов, аргументированность заключений и выводов диссертации обеспечена с помощью использования комплекса современных взаимодополняющих апробированных и сертифицированных методов исследований и испытаний материалов: структурных исследований (рентгеноструктурного анализа,

просвечивающей и растровой электронной микроскопии), измерений механических и физических свойств, применения математических способов обработки экспериментальных данных и определения погрешностей измерений;

- результаты исследований, приведенные в данной работе, согласуются с полученными ранее и опубликованными экспериментальными результатами и расчетными данными.

Личный вклад соискателя состоит в том, что автором лично проведены систематические исследования синтезированных сплавов методами рентгеноструктурного фазового анализа, просвечивающей и растровой электронной микроскопии, измерения механических свойств, а также численные расчеты. Автор принимал участие в технологии процесса деаллоинга в жидком магнии и разработал режимы, по которым изготовлены микропористые сплавы $Ti_x(Zr/Hf/Nb/Fe)_{100-x}$ и металл-полимерные композиты на их основе. Изучение температурных зависимостей электросопротивления сплавов на основе Ti-Ni проводилось совместно с д.ф.-м.н., г.н.с. Н.И. Коуровым в лаборатории низких температур ИФМ УрО РАН. Лично автором проведена обработка, анализ и систематизация полученных экспериментальных данных. Автор совместно с научным руководителем участвовал в обсуждении результатов, изложенных в диссертации, в формулировке ее основных положений и выводов. Результаты исследований неоднократно докладывались автором на всероссийских и международных конференциях.

Диссертация Окулова Артема Владимировича представляет собой научно-квалификационную работу, в которой содержится решение актуальной научной задачи создания биосовместимых, высокопрочных и низко модульных пористых материалов для биомедицинского применения, и соответствует критериям «Положения о присуждении ученых степеней» в редакции, утвержденной Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 с изменениями от 21.04.2016 г. № 335.

На заседании 20.03.2020 года диссертационный совет принял решение присудить Окулову Артему Владимировичу ученую степень кандидата технических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 6 докторов наук по специальности рассматриваемой диссертации 05.16.01 – Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallorv, 5 докторов наук по специальности 01.04.11 – Физика магнитных явлений, 6 докторов наук по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния, участвовавших в заседании, из 21 человека, входящих в состав совета, дополнительно введены на разовую защиту – нет, проголосовали: за – 16, против – 0, недействительных бюллетеней – 1.

Председатель

диссертационного совета,

доктор физ.-мат. наук



В.В. Устинов

Ученый секретарь диссертационного совета,

доктор физ.-мат. наук

Т.Б. Чарикова

23 марта 2020 г.