

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
«Структура и свойства биосовместимых метастабильных сплавов Ti-Nb,
полученных литьем в медные формы», представленной
Тёммесом Александром на соискание учёной степени кандидата технических наук
по специальности 05.16.09 - Материаловедение (в машиностроении)

Диссертационная работа А. Тёммеса посвящена анализу кристаллической структуры, элементного состава, фазового состояния и свойств титан-ниобиевых сплавов, полученных литьём в медную форму. Полученные сплавы обладают необходимыми предпосылками для их дальнейшего применения в биомедицине. Проведенные исследования позволили установить закономерности формирования метастабильных фаз в процессе охлаждения отливок из титан-ниобиевых сплавов и углубить природу взаимосвязи их кристаллической структуры и упругих характеристик.

Разработка новых материалов для медицинских приложений является одним из наиболее быстроразвивающихся направлений в современном биоматериаловедении. Среди биоинертных металлов и сплавов одними из наиболее перспективных являются сплавы на основе системы Ti-Nb. В первую очередь проявляемый к ним интерес обусловлен их низким модулем упругости. Известно, что применение таких материалов позволит существенно снизить эффект экранирования напряжений на границе «кость – имплантат», приводящий к резорбции костной ткани. В работе А. Тёммеса рассматриваются сплавы системы Ti-Nb, получаемые методом литья с высокоскоростным охлаждением в медных формах, что позволяет получать требуемую структуру в материалах без последующей термической обработки. Таким образом, диссертационная работа А. Тёммеса представляется **актуальной**.

Анализ содержания диссертации. Диссертация состоит из введения, семи разделов, заключения, списка цитируемой литературы из 251 наименования, приложений и изложена на 217 страницах.

Во введении обосновывается актуальность темы диссертации, формулируются цели и задачи, описываются методология и использованные методы исследований, представлена научная новизна, формулируются положения, выносимые на защиту, описывается теоретическая значимость и практическая ценность работы, достоверность результатов и отражается личный вклад автора.

В первом разделе работы автором кратко описаны требования к материалам, используемым в медицинских приложениях, прежде всего к их механическим свойствам, коррозионной стойкости и износостойкости. Представлены имеющиеся в литературе данные о структуре и свойствах титан-ниобиевых сплавов.

Второй раздел содержит подробное описание процедуры получения образцов и методов исследования их структурно-фазового состояния и свойств. Следует

отметить, что дифракционные исследования были проведены с использованием синхротронного рентгеновского излучения на источнике Petra III, расположенном в г. Гамбург, Германия. Анализ картин дифракции А. Тёммес выполнил при помощи разработанного им программного кода, выполненного на языке программирования Python. Для исследования структуры получаемых образцов А. Тёммес также использовал световую микроскопию, растровую электронную микроскопию и просвечивающую электронную микроскопию. Исследование упругих свойств материалов было проведено с использованием акустической эмиссии.

В третьем разделе описаны результаты металлографических исследований, выполненных с использованием методов световой, растровой электронной и просвечивающей электронной микроскопии. А. Тёммес показал, что в зависимости от содержания ниобия в интервале (10-45) мас. % получаемые сплавы можно разделить на три группы. В образцах первой группы не наблюдается зоны ускоренного охлаждения. По краю образцов, принадлежащих ко второй группе, обнаружено формирование зоны, связанной с особенностями охлаждения титан-ниобиевых сплавов в медной форме. В образцах первой и второй групп хорошо наблюдается типичная для литых материалов дендритная структура. Образцы, принадлежащие к третьей группе, обладали столь высокой коррозионной стойкостью, что дендритная структура в них не была выявлена при химическом травлении. Также автор показал, что при увеличении содержания ниобия в сплавах происходит измельчение их «игольчатой» структуры. Другими словами, «иголки» (в объеме материала это «пластинки») α' - и α'' -фаз становятся мельче при высоком содержании ниобия. По этой причине для выявления микроструктуры в сплавах с высоким содержанием ниобия применён метод просвечивающей электронной микроскопии, что позволило получить сведения о морфологии и особенностях распределения α'' - и ω -фаз. С использованием метода дифракции электронов показано, что формирующаяся ω -фаза имеет гексагональную, а не тригональную структуру.

Четвертый раздел диссертационной работы посвящен анализу структуры полученных сплавов с использованием дифракции синхротронного рентгеновского излучения в режиме ex-situ. Автор исследовал фазовый состав и особенности кристаллической структуры сплавов системы Ti-Nb в диапазоне концентраций ниобия от 10 до 45 мас. %. Он показал хорошее соответствие результатов рентгеновской дифракции и изображений, получаемых методом световой и растровой электронной микроскопии. Установлен, что использованный метод литья обеспечивает формирование однофазной α'' -структуры при содержании в сплаве ниобия до 17,5 мас. %. При более высоком содержании ниобия объемная доля α'' -фазы уменьшается, а доля β -фазы увеличивается. Для сплавов с содержанием ниобия в интервале (20 – 35) мас. % характерным являлось выделение ω -фазы.

Большой интерес представляет обнаруженное выделение двух типов β -фазы в богатых ниобием сплавах. Автор объяснил это явление спинодальным распадом.

При этом наличие в сплавах двух типов β -фазы не привело к заметному повышению их твердости. Значительная часть раздела посвящена изучению геометрии элементарных ячеек различных фаз. Автор показал каким образом α' -фаза постепенно трансформируется в α'' -фазу, форма элементарной ячейки которой постепенно приближается к ячейке β -фазе по мере увеличения содержания ниобия. Также измерено деформация решеток и изменение объема при различных фазовых превращениях. В частности, показано, что $\beta \rightarrow \omega$ превращение не следует рассматривать как исключительно сдвиговой процесс, так как оно происходит с небольшим изменением объема ячейки.

В пятом разделе диссертационной работы автор исследовал преобразования, протекающие в литых сплавах в процессе их последующей термической обработки. С этой целью проведены исследования полученных материалов методом дифракции синхротронного рентгеновского излучения в режиме in-situ. Анализ проводился на линии p07 «Материаловедение высоких энергий» источника Petra III немецкого электронного синхротрона DESY (Гамбург, Германия). В процессе нагрева до 900 °С, выдержки при этой температуре и последующего охлаждения до комнатной температуры образец просвечивался пучком синхротронного излучения с энергией 100 кэВ, что позволяло наблюдать происходящие в объеме материала преобразования в режиме реального времени.

С использованием такого подхода автор уточнил температуры распада и формирования большинства фаз в титан-ниобиевых сплавах, а также описал последовательность происходящих в них фазовых превращений. Это позволило уточнить положение некоторых точек на метастабильной диаграмме состояния системы Ti-Nb. В частности, уточнено положение линий Ω_s и Ω_f , которые редко представлены в экспериментальных работах.

Представлены интересные данные о сжатии α'' -фазы в процессе нагрева. Такое поведение α'' -фазы свидетельствует о возможности проявления в материалах инвар-эффекта. Новые данные были получены при анализе фракционной координаты Z_ω , которая характеризует к какому типу – гексагональному или тригональному – относится ω -фаза. Так, показано, что в процессе нагрева ω -фаза постепенно стремится перейти от гексагонального к тригональному типу, тогда как в процессе охлаждения наблюдается обратный процесс.

Шестой раздел диссертации посвящен анализу механических свойств полученных образцов. Основное внимание уделено анализу модуля Юнга. Поскольку одна из основных проблем сплавов, используемых в медицине, заключается в том, что их модуль Юнга существенно выше модуля упругости кортикальной (плотной) костной ткани, большое внимание уделено измерению данного параметра, что является обоснованным. В работе показано, каким образом модуль Юнга связан с параметрами элементарной ячейки. Для сплава, состоящего из чистой α'' -фазы, автор зафиксировал рекордно низкое значение модуля Юнга, равное 48 ГПа.

В седьмом разделе автор описывает практические рекомендации по использованию полученных результатов. На основании значительного количества собственных расчетов им были разработаны методические рекомендации по анализу рентгенограмм, которые автор передал в Акционерное общество «Институт прикладной физики», на Новосибирский авиационный завод имени Чкалова и ФГУП «Сибирский научно-исследовательский институт авиации имени С.А. Чаплыгина». Кроме того, автор представил.

В заключении диссертационной работы представлены основные результаты в форме выводов, даны рекомендации по выбору состава сплавов для практических применений и перспективы дальнейшей работы по развитию темы представляемой.

Научная новизна диссертационной работы заключается в том, что в ней определены температуры начала формирования ω -фазы при охлаждении сплавов Ti-Nb в диапазоне концентраций ниобия от 25 до 35 мас. %; выявлено и обосновано формирование двух типов β -фазы в обогащенных ниобием сплавах; показано, что при орторомбичности сплава, близкой к единице и высоком соотношении параметров c/a решетки α'' -фазы в сплавах наблюдается низкий модуль Юнга (48 ГПа для сплава Ti-17,5%Nb); установлено изменение фракционной координаты Z_{ω} при нагреве и охлаждении сплавов с содержанием ниобия в интервале (20 – 35) мас. %; показано, что малые изменения объема кристаллической ячейки при $\beta \rightarrow \omega$ превращении свидетельствуют о том, что оно не является исключительно сдвиговым.

Достоверность экспериментальных результатов, научных положений, выносимых на защиту, выводов и рекомендаций обеспечивается использованием современных взаимодополняющих методов исследования (в том числе методов дифракции синхротронного рентгеновского излучения и электронной микроскопии). Полученные автором результаты не противоречат имеющимся представлениям о формировании структуры в титановых сплавах. Основные результаты изложены в 19 печатных работах, в том числе в рецензируемых научных изданиях, входящих в перечень ВАК РФ, и в международных изданиях, индексируемых в Scopus и Web of Science.

Научная значимость работы заключается в расширении имеющихся представлений о структуре титан-ниобиевых сплавов, формируемых в процессе литья с высокоскоростным охлаждением, а также в оценке эволюции их структуры в процессе нагрева и охлаждения с использованием метода дифракции синхротронного рентгеновского излучения in-situ. Полученные автором результаты позволяют существенно улучшить понимание природы взаимосвязи структурно-фазового состояния и свойств двухкомпонентных сплавов системы Ti-Nb.

Значительную практическую ценность имеют разработанные автором подходы к анализу структуры титановых сплавов методом дифракции синхротронного рентгеновского излучения. Кроме того, полученные материалы, в частности сплав Ti-17,5%Nb представляют интерес для проведения дополнительных исследований и

применения в медицине для изготовления имплантатов, обладающих низким модулем Юнга.

Имеются замечания по работе.

1. Из литературных источников известно о двух составах сплавов системы «титан – ниобий», имеющих пониженный модуль Юнга. Это сплавы состав Ti – (15-20) и (40-45) мас % Nb. Следовало бы выполнить измерения величины модуля Юнга и для второго интервала, что представляет интерес и для практических приложений.
2. Измерение величины модуля Юнга является важной частью работы и определяется рассматриваемыми практическим приложения. Для повышения достоверности полученных результатов рекомендовано применить еще один метод для измерения модуля Юнга, например, метод наноиндентирования или метод динамического механического анализа.
3. В работе нет задачи оценки коррозионного поведения сплавов исследуемых составов. В тоже время такие результаты позволили бы рассмотреть более детально практические приложения для исследуемых сплавов.

Замечания оппонента не умаляют высокий уровень представленной работы и следуют их учесть при дальнейшей работе.

По своему содержанию представленная к защите диссертационная работа соответствует формуле специальности и пунктам 1, 3 и 4 паспорта научной специальности 05.16.09 - Материаловедение (в машиностроении):

- п.1. - теоретические и экспериментальные исследования фундаментальных связей состава и структуры материалов с комплексом физико-механических и эксплуатационных свойств с целью обеспечения надежности и долговечности материалов и изделий.

- п. 3. - разработка научных основ выбора материалов с заданными свойствами применительно к конкретным условиям изготовления и эксплуатации изделий и конструкций.

- п. 4. - разработка физико-химических и физико-механических процессов формирования новых материалов, обладающих уникальными функциональными, физико-механическими, эксплуатационными и технологическими свойствами, оптимальной себестоимостью и экологической чистотой.

Текст автореферата полностью соответствует содержанию диссертационной работы и опубликованным работам.

Диссертационная работа Тёммеса Александра «Структура и свойства биосовместимых метастабильных сплавов Ti-Nb, полученных литьем в медные формы» является законченной научно-квалификационной работой, выполненной на актуальную тему, связанную с выявлением особенностей формирования структуры в процессе высокоскоростного охлаждения отливок из титан-ниобиевых сплавов. По объёму выполненного исследования, новизне полученных результатов и выводов, их

научному и практическому значению диссертация является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи, имеющей значение для развития соответствующей отрасли знаний и полностью соответствует всем требованиям пункта II. 9 Положения о присуждении ученых степеней от 24 сентября 2013 года № 842 (в ред. Постановлений Правительства Российской Федерации от 21.04.2016 № 335, от 02.08.2016 № 748, от 29.05.2017 № 650, от 28.08.2017 № 1024) предъявляемым к кандидатским диссертациям. Её автор, Тёммес Александр, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.09 – Материаловедение (в машиностроении).

Зав. лабораторией ФГБУН Института физики прочности и материаловедения СО РАН,
доктор физ. – мат. наук по специальности
01.04.07 – физика конденсированного
состояния, профессор

Шаркеев Юрий Петрович

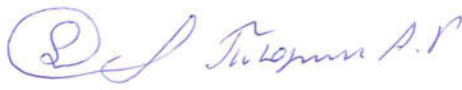
Собственноручную подпись Шаркеева
удостоверяю:

Ученый секретарь
ФГБУН Института физики прочности и
материаловедения СО РАН,
кандидат физ. наук

Матолыгина Наталья Юрьевна

20 ноября

Шаркеев Юрий Петрович, доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник и заведующий лабораторией физики наноструктурных биокompозитов, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, 634055, Томск, проспект Академический, 2/4, www.ispms.ru, тел. раб.: +7 (3822) 492850, сот. тел.: +7 9138062814, sharkeev@ispms.ru.

Поступила в совет 24.11.2020 
С отзывами ознакомлен 25.11.2020 