

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Резяповой Луизы Рустамовны «Механические свойства и биосовместимость наноструктурного титана grade 4 для медицинских применений», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности
2.6.6 Нанотехнологии и наноматериалы

Актуальность темы исследования.

Интенсивная пластическая деформация (ИПД) является эффективным методом повышения прочностных характеристик металлических материалов благодаря формированию в объеме заготовок однородной ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры. Дополнительно влиянию на повышение прочности может способствовать образование дислокационных субструктур, наноразмерных выделений вторых фаз и сегрегаций примесных и легирующих элементов на границах зерен. Значительное упрочнение в ходе ИПД титана и его сплавов находит применение при изготовлении различного рода имплантатов из них, прежде всего, в челюстно-лицевой хирургии и стоматологии. Одним из широко используемых сплавов в медицине является Grade 4, особенность которого по сравнению с титаном технической чистоты более высокое содержание кислорода и железа, заметно влияющих на структуру и фазовый состав и, соответственно, на его упрочнение. Исследование влияния состава, как примесных, так и легирующих элементов, на прочность титановых сплавов, в особенности, подвергнутых ИПД, одна из актуальных задач материаловедения. Применение высокопрочного Grade 4 в медицине дополнительно ставит ряд разноплановых вопросов, требующих ответа. Они связаны, как с получением механической и химической обработкой высокого качества имплантатов, изготовленных из наноструктурных полуфабрикатов титана Grade 4, так и их остеоинтеграционных свойств. Комплекс задач, поставленных диссертантом, несомненно является актуальным и представляет значительный научный и практический интерес.

Анализ содержания диссертации

Диссертация изложена на 118 страницах, содержит 60 рисунков, 24 таблицы, состоит из введения, пяти глав, основных результатов и выводов, списка литературы из 162 наименований.

Во **введении** обоснована актуальность и степень разработанности темы исследования, обозначены: цель, задачи работы, ее научная новизна, теоретическая и практическая значимость, методология и методы диссертационного исследования, основные положения, выносимые на защиту, степень достоверности диссертационного исследования, апробация его результатов, личный вклад соискателя, приведено число публикаций по материалам работы.

В главе 1 «Обзор литературы» освещено современное состояние научных исследований по тематике диссертационной работы. Выполнен анализ материалов и методов ИПД, применяемых для изготовления медицинских имплантатов. Показана перспективность применения наноструктурированного технически чистого титана в медицине, который наиболее привлекателен для обеспечения его остеоинтеграции, ввиду отсутствия в нем вредных легирующих элементов. Отмечено, что систематических исследований в этом направлении недостаточно. В частности, отсутствуют данные о влиянии специфического рельефа поверхности имплантатов и биоактивного покрытия на остеоинтеграционные свойства.

В целом, глава дает достаточное представление о направлениях работы и накопленных на настоящий момент данных по ее тематике. Сформулированы цель и задачи исследования.

В главе 2 «Материал и методы исследования» приведены исходный материал и описание методик проведения исследований. Следует отметить использование для получения опытных образцов с наноструктурой оригинальной научной установки «СКРУДЖ-200», а для получения прутков с наноструктурой равноканального углового прессования по схеме Конформ (РКУП-К) с последующим волочением. Исследование микроструктуры осуществлялось с помощью растровой и просвечивающей электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа. Оценка структурных параметров проводилась с помощью компьютерной программы «GrainSize». Для определения механических свойств использовали метод Виккерса, а также вели механические испытания на одноосное статическое растяжение проводили в соответствии ГОСТ 1497-84. Были проведены также механические испытания образцов имплантатов на одноосное растяжение и циклические. Механические испытания на скручивание винтов проводилось в соответствии с требованиями ГОСТ Р 50581-93 и ГОСТ Р 50582-93. Измерения шероховатости прутков после механической обработки проводились на профилограф-профилометре. Модификацию поверхности образцов-имплантатов осуществляли с помощью методов механического полирования и химического травления. Рельеф поверхности опытных образцов-имплантатов изучали с помощью сканирующего зондового микроскопа. Биомедицинские характеристики образцов-имплантатов исследовались *in vivo* путем вживления полученных имплантатов в тело лабораторных животных. Глава дает необходимое представление об исследуемом материале, режимах его обработки и методах исследования.

В третьей главе, посвященной исследованию особенностей формирования структуры и свойств сплава Grade 4, в ходе разработанного процесса термомеханической обработки, сочетающего ИПД и термическую обработку, показана возможность образования в образцах наноструктуры с размером зерен 100

нм с частицами β -фазы размером 90 нм и интерметаллида Ti_2Fe размером 22 нм. При этом обработка, включающая в себя ИПДК + отжиг при 700 °С + ИПДК + отжиг 350 °С, обеспечивает рекордно высокие значения прочности в технически чистом титане Grade 4 ($\sigma_b \approx 1510$ МПа). Расчетами доказано, что природа высокой прочности технически чистого титана, подвергнутого термомеханической обработке обусловлена формированием УМЗ структуры, нанодисперсными выделениями вторых фаз и сегрегациями на границах зерен.

В главе 4 на основе результатов проведенных исследований получено, что сочетание РКУП-К с дальнейшим волочением позволяет изготовить прутки с УМЗ структурой и нанодисперсными частицами β -фазы и интерметаллидов Ti_2Fe размерами 12 нм. Исследованием влияния режимов механической обработки на шероховатость и профиль прутков сплава определены параметры, обеспечивающие оптимальную их геометрию. Показано, что опытные имплантаты в виде пластин и винтов, изготовленные из УМЗ Grade 4, обладают более высокими механическими свойствами, по сравнению с теми из КЗ сплава. Превышение имеет место, как по статической и циклической прочности, так и по крутящему моменту винтов. В целом в главе представлено достаточно подробное исследование с полным и наглядным представлением полученных экспериментальных и расчетных данных.

В пятой главе рассмотрены необходимые для применения имплантатов на практике методы, улучшающие остеоинтеграционные свойства. Показано, что модифицирование поверхности, а именно химическое травление образцов-имплантатов, изготовленных из наноструктурного сплава, способствует по сравнению с крупнозернистым наилучшему процессу остеоинтеграции при *in vivo* исследованиях, ускоряя формирование кости на границе кость-имплантат. Важно, что использование имплантатов из наноструктурного сплава улучшает процесс остеоинтеграции при комплексных *in vivo* исследованиях по сравнению со стандартными имплантатами фабричного изготовления.

В заключении приведены основные выводы по диссертационной работе.

В целом, полученные в диссертации Резяповой Л.Р. результаты, демонстрирующие улучшение механических и биомедицинских свойств сплава Grade 4 за счет его наноструктурирования методами интенсивной пластической деформации и возможность изготовления ряда медицинских имплантатов с повышенными конструкционными и функциональными характеристиками, позволяют говорить об их значимости, как в научном, так и практическом аспекте.

Научная новизна диссертационной работы:

1. Интенсивная пластическая деформация в сочетании с термическими обработками наряду с формированием в сплаве Grade 4 наноструктуры с размером зерен α -фазы 100 ± 10 нм существенно изменяет распределение и морфологию наноразмерных частиц вторых фаз (β -фазы и интерметаллидов Ti_2Fe), что оказывает существенное влияние на механические и функциональные свойства материала.
2. Проведен анализ вкладов механизмов упрочнения наноструктурного сплава Grade 4. Показано, что его высокопрочное состояние ($\sigma_b = 1510\pm 30$ МПа) может быть достигнуто за счет дополнительного дисперсионного упрочнения наноразмерными частицами β -фазы, интерметаллидами Ti_2Fe и образованием сегрегаций легирующих элементов на границах зерен, с сохранением при этом высокой доли зернограницного упрочнения.
3. Установлено повышение механических свойств наноструктурного сплава Grade 4, полученного с помощью равноканального углового прессования по схеме Конформ с дальнейшим волочением, обеспеченное наряду с формированием ультрамелкозернистой структуры выделениями нанодисперсных частиц вторых фаз – β -фазы титана и интерметаллида Ti_2Fe .
4. Наноструктурирование сплава Grade 4 методами интенсивной пластической деформацией позволяет не только повысить его механические свойства, но и улучшает его обрабатываемость резанием при изготовлении прутков полуфабрикатов для медицинских изделий и дает возможность улучшить их конструкцию.
5. Показано, что медицинские имплантаты типа пластины и винта из нанотитана демонстрируют повышенные механические свойства при различных видах нагружения (испытания на растяжение, усталость и скручивание) и обладают ускоренной остеоинтеграцией за счет создания наноразмерной шероховатости после химического модифицирования поверхности.

Практическая и теоретическая значимость результатов работы.

Теоретическая значимость работы заключается в том, что установленные закономерности формирования наноструктуры сплава Grade 4 с наноразмерными частицами вторых фаз (частиц β -фазы с размером 90 ± 10 нм и интерметаллидов Ti_2Fe с размером 22 ± 2 нм) имеют фундаментальную ценность для титановых сплавов и разработки режимов их термомеханической обработки, приводящей к сверхпрочному состоянию (от $\sigma_b = 680\pm 10$ МПа до $\sigma_b = 1510\pm 30$ МПа).

Практическая значимость работы заключается: – в научно-обоснованных режимах термомеханической обработки, включающей последовательное применение термических обработок, равноканального углового прессования по схеме Конформ и волочения, улучшающих механические свойства полуфабрикатов – прутков, пригодных для изготовления изделий имплантатов в виде пластин и винтов, и их миниатюризации; – в результатах исследования

механической обработки прутковых полуфабрикатов титана Grade 4, представляющих практический интерес в связи с возможностью повышения ее производительности за счет увеличения скорости резания для наноструктурного титана по сравнению с крупнозернистым титаном с целью достижения минимальной шероховатости Ra ($0,3 \pm 0,03 \mu\text{м}$) обработанной поверхности; – в улучшении эксплуатационных свойств и ускорении процессов остеинтеграции имплантатов в виде пластин и винтов для челюстно-лицевой хирургии, изготовленных из наноструктурного титана Grade 4.

Достоверность научных результатов и обоснованность выводов определяется использованием современных сертифицированных комплексов проведения исследований и анализа их результатов, включающих высокоточное оборудование и программное обеспечение с широкими возможностями анализа данных. Использование взаимодополняющих методов исследований и отсутствие противоречий в экспериментальных данных способствует формулированию научных положений, которые поддерживаются результатами других авторов.

Замечания.

Стр. 8 автореферата. «...отсутствие значительного количества легирующих элементов в технически чистом титане делает этот материал наиболее привлекательным для обеспечения его повышенной остеинтеграции...». Хотелось бы получить разъяснение этой фразы. Почему значительное количество элементов не обеспечивает повышенную остеинтеграцию?

Стр. 31 диссертации. Согласно анализу литературы, создание новых медицинских материалов с высокими механическими свойствами является одним из весьма значимых вопросов. Стиль изложения! Создание не является вопросом!

Стр. 31 диссертации. «...Наиболее перспективным материалом, в совокупности отличающийся своей биосовместимостью и низкой плотностью, является титан...» Какое отношение имеет плотность материала к перспективе его использования в медицине? В диссертации более о плотности ничего не говорится?

Стр. 53 диссертации. «...выполненный с помощью ЭДС элементный анализ указывает на наличие железа в частицах, количество которого изменяется от 1,5 до 6,7 вес.% (рис. 3.10), что указывает на присутствие в объеме материала, помимо частиц β -фазы, интерметаллидных соединений...» Почему изменение концентрации железа в указанном интервале свидетельствует о присутствии частиц β -фазы, интерметаллидных соединений? И каких интерметаллидных соединений?

Стр. 57 диссертации. Размер частиц β -фазы в таблице 3.3. равен 100 нм, а в выводах к главе 3 90 нм? Какое значение верное?

Стр. 58 диссертации. «...термомеханическая обработка, включающая в себя чередование ИПДК с различными видами отжига, привела к увеличению

нанодисперсных частиц в материале...» Обработка привела к увеличению количества или размера частиц?

Стр. 62 диссертации. Дисперсионное упрочнение рассчитывали с помощью уравнения Орована, принимая во внимание наличие частиц β -фазы. Однако эти частицы, имея размер тот же самый, что и средний размер зерен, очевидно располагаются не внутри зерен. Таким образом, расчета вклада прочности может быть выполнен только для случая микродулексной структуры, для которой уравнение Орована не применимо.

Соответствие диссертационной работы указанной специальности.

Диссертационная работа Резяповой Луизы Рустамовны по содержанию и полноте изложенного материала соответствует паспорту специальности 2.6.6 Нанотехнологии и наноматериалы: пункту 2 – «Теоретические и экспериментальные исследования фазовых и структурных превращений в металлах и сплавах, происходящих при различных внешних воздействиях, включая технологические воздействия и влияние сварочного цикла на металл зоны термического влияния, их моделирование и прогнозирование», пункту 3 – «Теоретические и экспериментальные исследования влияния разнородных структур, в том числе кооперативного, на физические, химические, механические, технологические и эксплуатационные свойства металлов и сплавов, их моделирование и прогнозирование», пункту 4 – «Теоретические и экспериментальные исследования термических, термоупругих, термопластических, термохимических, термомагнитных, радиационных, акустических и других воздействий на изменение структуры и свойств металлов и сплавов, их моделирование и прогнозирование», пункту 6 – «Разработка новых и совершенствование существующих технологических процессов объемной и поверхностной термической, химико-термической, термомеханической и других видов обработок, связанных с термическим или термомеханическим воздействием, цифровизация и автоматизация процессов, а также разработка информационных технологий систем сквозного управления технологическим циклом, специализированного оборудования».

Заключение.

Диссертация выполнена на высоком уровне с привлечением современных методов исследования. Получен ряд новых результатов важных как для фундаментальной, так и прикладной науки. Автореферат и публикации в полной мере отражают результаты, представленные в диссертации. Диссертационная работа соответствует требованиям п.9 – 14 «Положения о присуждении ученых степеней» постановления Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в редакциях от 21.04.2016 № 335 и 12.10.18 № 1168), а ее автор Резяпова Луиза Рустамовна

