

«УТВЕРЖДАЮ»

Заместитель директора по научной работе
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Институт металлургии и
материаловедения им. А.А. Байкова
Российской академии наук (ИМЕТ РАН),
член-корреспондент РАН,



Колмаков А. Г

"28" октября 2016 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу КОНОПАЦКОГО Антона Сергеевича «Получение и исследование сверхупругих сплавов Ti-Nb-Zr-Ta медицинского назначения», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.09 – «Материаловедение (металлургия)»

Актуальность работы

Разработка биосовместимого материала для замены костной ткани является одной из наиболее важных задач на стыке медицины и материаловедения. Титановые сплавы получили широкое распространение в медицине благодаря своим прочности, низкой плотности и высокой коррозионной стойкости. Однако для удовлетворения высоких требований биосовместимости с костной тканью материал также должен обладать весьма специфичными механическими характеристиками: выраженным сверхупругим поведением, низким модулем Юнга и высокой функциональной долговечностью. Кроме того, существенные ограничения накладываются на выбор основных компонентов сплава, каждый из которых должен являться биосовместимым элементом. В этой связи важной задачей является разработка биосовместимого сверхупругого сплава Ti-Nb-Zr-Ta, обладающего повышенными функциональными свойствами и состоящего только из безопасных компонентов. Повышение величины обратимой деформации, являющейся количественной характеристикой сверхупругости, возможно путем поиска химического состава сплава, наиболее склонного к сверхупругому поведению при комнатной температуре, а также оптимальной термомеханической обработки (ТМО), позволяющей сплаву наиболее полно проявлять данное свойство.

Показано, что сплавы с повышенным содержанием циркония обладают значительно более высокими функциональными свойствами, чем изученные ранее безникелевые титановые сплавы. Для сравнения, сплав Ti-18Zr-14Nb обладает кристаллографическим ресурсом обратимой деформации величиной 6%, в то время как один из наиболее перспективных из ранее изученных сплавов Ti-22Nb-6Zr – только 3%. Важным при этом оказывается проведение комплексного исследования фазового состава сплавов, т.к. цирконий недостаточно успешно подавляет выделение ω -фазы, которая неизбежно образуется при ТМО. Даже малое количество этой фазы может привести к нежелательному охрупчиванию материала. С целью подавления данной фазы сплавы были дополнительно легированы небольшим количеством тантала. Исследована зависимость фазового состава от химического на сплавах с разным содержанием тантала, установлено влияние данного элемента на содержание ω -фазы в сплавах.

Немаловажный интерес представляет изучение особенностей поведения новых сплавов при тестировании на функциональную долговечность, где новые сплавы показали довольно высокие результаты, значительно опередив по данному параметру ранее изученные материалы. При этом диаграммы деформация-напряжение сплавов Ti-Nb-Zr-Ta, полученные в ходе механоциклирования, обладают рядом особенностей, которые были объяснены в ходе исследования эволюции сверхупругой петли, позволившего выявить важные закономерности изменения величин фазового и дислокационного пределов текучести по мере роста количества циклов.

Таким образом диссертацию А.С. Конопацкого, посвященную разработке новых сверхупругих биосовместимых титановых сплавов медицинского назначения путем подбора химического состава и оптимальной ТМО, обеспечивающей материалу сверхупругое поведение при комнатной температуре, и исследованию их ключевых функциональных свойств, таких как величина обратимой деформации и функциональная долговечность, следует считать весьма актуальной.

Научная новизна работы

Анализ диссертационной работы А.С. Конопацкого показывает, что им получен большой объем оригинальных результатов. В работе эффективно использованы методы структурных исследований (рентгеноструктурный анализ, сканирующая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия), а также анализа сверхупругого поведения и функциональной долговечности исследуемых материалов, результаты которых адекватно проанализированы и обобщены автором. Полученные результаты

показали возможность достижения высокого значения (6%) величины обратимой деформации на безникелевых титановых сплавах, что является одним из достоинств диссертационной работы, заслуживающих особенного внимания.

Наиболее важными и оригинальными результатами диссертационной работы являются следующие:

1. Экспериментально показано, что новые сплавы Ti-Nb-Zr-Ta обладают наиболее высоким кристаллографическим ресурсом обратимой деформации ($\epsilon_{\max} = 6\%$) среди известных безникелевых сверхупругих титановых сплавов, в два раза превосходя сплав сравнения Ti-22Nb-6Zr по данному параметру.
2. Показано, что ниобий в большей степени, чем тантал, влияет на стабилизацию высокотемпературной β -фазы при комнатной температуре в изученных сплавах. Установлено, что мартенсит, образующийся в ходе охлаждения, и мартенсит, образующийся в ходе деформации, обладают одинаковыми параметрами решетки при комнатной температуре.
3. Установлено, что атермическая и изотермическая ω -фаза обладает одинаковыми параметрами решетки при комнатной температуре.
4. Показано, что предварительная обработка, состоящая в кратковременном механоциклировании, позволяет эффективно понизить характеристические температурные точки обратимого мартенситного превращения в новых сплавах.
5. Показано, что сплавы, обладающие повышенным ресурсом обратимой деформации, также обладают и более высокой усталостной долговечностью.
6. Показано, что легирование сплавов танталом дает возможность контролировать образование охрупчивающей ω -фазы.

Практическая значимость работы

Результаты, полученные в диссертационной работе, представляют несомненный практический интерес с позиций их использования в медицине и различных технических областях. В работе даны практические рекомендации по получению высококачественных лабораторных слитков сверхупругих титановых сплавов методом вакуумно-дугового переплава с нерасходуемым вольфрамовым электродом. Установлены параметры процесса выплавки, обеспечивающие требуемое качество слитков. Установлен оптимальный режим ТМО полученных сплавов, обеспечивающий материалу требуемый комплекс функциональных свойств при комнатной температуре. ТМО по рекомендованному режиму может быть использована при изготовлении внутрикостных имплантатов, от которых требуется стабильное сверхупругое поведение.

Достоверность и обоснованность результатов

Достоверность результатов, полученных в ходе диссертационной работы А.С. Конопацкого, подтверждается значительным объемом данных, полученных современными методами исследования структуры и функциональных свойств сверхупругих титановых сплавов, сходимостью результатов обработки полученных данных с результатами, представленными в отечественной и зарубежной научной литературе. Все научные выводы и заключения, представленные в диссертационной работе, являются обоснованными и достоверными.

Диссертант А.С. Конопацкий успешно выступил в нашей организации и дал исчерпывающие ответы на заданные вопросы.

Рекомендации по использованию результатов диссертации

Результаты, полученные в ходе диссертационной работы А.С. Конопацким, и основные положения, выносимые на защиту, могут быть использованы в практике получения и термомеханической обработки сверхупругих титановых сплавов и фундаментальных исследований их структуры и функциональных свойств, а также в качестве учебного материала в курсах лекций по материаловедению.

Замечания по диссертационной работе

1. В главе 5 в результате циклических механических испытаний показано, что сплавы с повышенным содержанием циркония демонстрируют существенно более высокую функциональную долговечность и меньшую величину остаточной деформации, начиная с определенного номера цикла по сравнению с контрольным сплавом Ti-22Nb-6Zr. Однако, вызывает вопрос стабильность сверхупругого поведения, т.е. сохраняется ли у новых сплавов малая величина остаточной деформации по прошествии времени?
2. Температурный интервал прямого мартенситного превращения, являющийся важной характеристикой материала, не был исследован в работе. Также не приведены оценочные значения температуры начала мартенситного превращения изучаемых сплавов.
3. В работе показано, что изучаемые сплавы обладают высоким кристаллографическим ресурсом обратимой деформации, являющимся количественной характеристикой сверхупругого поведения сплава. Было бы желательно оценить степень реализации этого ресурса в условиях

сверхупругого циклирования, используя схему циклических механических испытаний с увеличением деформации в каждом последующей цикле.

Общая характеристика диссертационной работы

Анализ работы показывает, что, несмотря на указанные замечания, диссертация А.С. Конопацкого по своим целям, содержанию, примененным экспериментальным подходам и значимости результатов заслуживает высокой оценки. Она соответствует специальности 05.16.09 – «Материаловедение (металлургия)». Текст работы изложен в надлежащем стиле и оформлен в соответствии с установленными требованиями. Результаты работы А.С. Конопацкого опубликованы в отечественных и зарубежных рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ для защиты кандидатских диссертаций, и обсуждены на ряде Всероссийских и международных конференций. Автореферат и публикации диссертанта достаточно полно отражают основные положения работы.

Диссертационная работа А.С. Конопацкого является законченным научным исследованием, выполненным на актуальную тему, и соответствует требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней». Результаты, полученные в ходе работы, представляют собой существенный вклад в развитие научного направления, связанного с разработкой перспективных функциональных материалов.

Диссертация отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а диссертант А.С. Конопацкий заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.09 – «Материаловедение (металлургия)».

Настоящий отзыв обсужден и утвержден на совместном заседании лаборатории металловедения цветных и легких металлов ИМЕТ РАН и лаборатории пластической деформации металлических материалов ИМЕТ РАН «27» октября 2016 года. Протокол заседания № 35.

Пом. зав. лабораторией металловедения
цветных и легких металлов,
д.т.н., профессор



Л.Л. Рохлин

Зав. лабораторией пластической деформации
металлических материалов, д.т.н.



В.С. Юсупов

rokhlin@imet.ac.ru – Рохлин Лазарь Леонович (+7 (499) 135 8660)

yusupov@aport2000.ru – Юсупов Владимир Сабитович (+7 (499) 135 8651)

kolmakov@imet.ac.ru – Колмаков Алексей Георгиевич (+7 (499) 135 4531)

Сведения о ведущей организации

Полное наименование: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук

Краткое наименование: ИМЕТ РАН

Адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект, 49

Телефон: +7(499) 135-2060

Факс: +7(499) 135-8680

E-mail: imet@imet.ac.ru

<http://www.imet.ac.ru>

Основные научные направления:

- Физико-химические основы металлургии цветных и редких металлов.
- Металловедение цветных и легких металлов.
- Пластическая деформация металлических материалов.
- Конструкционные стали и сплавы.
- Физикохимия аморфных и нанокристаллических сплавов.
- Прочность и пластичность металлических и композиционных материалов и наноматериалов.

Публикации в сфере исследований, которым посвящена диссертация:

1. V. F. Terentev, S. V. Dobatkin, S. A. Nikulin, V. I. Kopylov, D. V. Prosvirnin, S. O. Rogachev, I. Bannykh. Fatigue strength of submicrocrystalline Ti and Zr-2.5%Nb alloy after equal channel angular pressing. *Kovove Materialy*, Vol. 49 (2011), no. 1, pp. 65 – 73.
2. С.А. Никулин, С.О. Рогачев, А.Б. Рожнов, В.И. Копылов, С.В. Добаткин. Коррозионная повреждаемость при КРН-испытаниях сплава Zr-2,5%Nb, подвергнутого равноканальному угловому прессованию // *Физика и химия обработки материалов*. 2012, № 1, С. 74-80.
3. С.А. Никулин, С.О. Рогачев, А.Б. Рожнов, М.В. Горшенков, В.И. Копылов, С.В. Добаткин. Сопротивление коррозионному растрескиванию под напряжением сплава Zr-2,5%Nb с ультрамелкозернистой структурой // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2012, № 8. С. 32-38.
4. С.В. Добаткин, В.Ф. Терентьев, В. Скродцки, О.В.Рыбальченко, М.Н. Панкова, Д.В. Просвирнин, Е.В. Золотарев. Структура и усталостная прочность стали 08X18H10T после равноканального углового прессования и нагрева. *Металлы*, 2012, №6, С.38-47.
5. B. B. Straumal, A.S. Gornakova, O. B. Fabrichnaya, M.J. Kriegel, A. A.Mazilkin, B. Baretzky, A.M. Gusak and S. V. Dobatkin. Effective Temperature of High Pressure Torsion in Zr-Nb Alloys. *High Temp. Mater. Proc.*, Vol. 31 (2012), 339–350.
6. B.B. Straumal, A.S. Gornakova, A.A. Mazilkin, O.B. Fabrichnaya, M.J. Kriegel, B. Baretzky, J.-Z. Jiang, S.V. Dobatkin. Phase transformations in the severe plastically deformed Zr-Nb alloys, *Materials Letters* 81 (2012) 225–228.
7. Е. О. Насакина, М. А. Севостьянов, М. А. Гольдберг, К. Ю. Демин, А. С. Баикин, Б. А. Гончаренко, В. А. Черкасов, А. Г. Колмаков, В. Т. Заболотный. Долгосрочные коррозионные испытания наноструктурного нитинола состава (Ni – 55,91% (мас.), Ti – 44,03% (мас.)) в статических условиях. Состав и структура до и после коррозии. 2014, №8, с.40-45.
8. С.В. Добаткин, О.В. Рыбальченко, А. Клиауга, А.А. Токарь. Влияние сдвиговой деформации на структуру и свойства хромоникелевых коррозионно-стойких сталей. *Металловедение и термическая обработка металлов*. №4, 2015, С. 44 - 51.
9. С.О. Рогачев, А.Б. Рожнов, С.А. Никулин, О.В. Рыбальченко, М.В. Горшенков, В.Г. Чжен, С.В. Добаткин. Влияние режимов кручения под высоким давлением на структуру и упрочнение сплава Zr-1%Nb // *Физика металлов и металловедение*, 2016, Том 117, №4, С.385-391.

10. S.V. Dobatkin, O.V. Rybalchenko, N.A. Enikeev, A.A. Tokar, M.M. Abramova. Formation of Fully Austenitic Ultrafine Grained High Strength State in Metastable Cr-Ni-Ti Stainless Steel by Severe Plastic Deformation. Materials Letters 166 (2016) 276–279.

Ученый секретарь ИМЕТ РАН,

К.Т.Н.



О.Н. Фомина