

ОТЗЫВ

официального оппонента Мартыненко Натальи Сергеевны на диссертационную работу **Худододовой Ганджины Дастамбуевны** «Механические свойства и коррозионная стойкость биорастворимых наноструктурных магниевых сплавов системы Mg-Zn-Ca», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по научной специальности 2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы.

Актуальность работы

Повреждения костей, в том числе оскольчатые и импрессионные переломы, являются одним из наиболее распространенных видов травм. В подавляющем большинстве случаев подобные травмы приводят к снижению прочности кости и нарушению ее опорной функции. Чтобы не снижать качество жизни пациентов с такими травмами, часто требуется временная реконструкция костных структур с помощью винтов, пластин, скоб и т.п. В настоящее время для этих целей чаще всего используют биоинертный титан и сплавы на его основе, а также коррозионностойкую сталь. Вышеуказанные материалы обладают высокими прочностными характеристиками и могут успешно выполнять функцию временного костного каркаса. Однако основным недостатком является то, что их прочность существенно превышает прочность кортикальной кости, которая может быть повреждена имплантатом из-за так называемого «stress shielding effect». Это значительно увеличивает риск повторного перелома кости в области крепления имплантата. Кроме того, биоинертные имплантаты необходимо удалять после заживления перелома, что приводит к повторной травматизации кости и окружающих тканей и увеличению сроков реабилитации пациента. Магниевые сплавы считаются перспективными материалами для создания медицинских изделий из-за их хорошей совместимости с организмом и способности растворяться в нем, что исключает необходимость вторичной операции по удалению имплантата. Однако существует потребность в улучшении их прочности без увеличения скорости коррозии. Перспективным методом улучшения механических и эксплуатационных свойств медицинских магниевых сплавов, является интенсивная пластическая деформация (ИПД), позволяющая создавать в металлах и сплавах ультрамелкозернистую (УМЗ) и нано-структуры. Исследования, проведенные Худододовой Г.Д., направлены на выявление закономерностей формирования структуры в медицинских магниевых сплавах, легированных Zn и Ca, в процессе ИПД методами кручения под высоким давлением (ИПДК) и равноканального углового прессования (РКУП), а также на изучение влияния сформированной структуры на механические и коррозионные свойства исследуемых сплавов.

В ходе исследования было проведено систематическое исследование влияния ИПДК и последующего отжига, а также РКУП на трансформацию микроструктуры сплавов Mg-1%Zn-0,2%Ca, Mg-1%Ca и Mg-1%Zn (вес. %), а также влияние сформированной микроструктуры на механические свойства и коррозионную стойкость изучаемых сплавов. Исследования, проведенные

ВХОД. № 2098-13
25» 06 2021г.

Худододовой Г.Д., являются актуальными как с теоретической точки зрения, так и с практической стороны.

Общая характеристика работы

Представленная работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы из 149 наименований, изложена на 100 страницах, содержит 41 рисунок и 6 таблиц.

Первая глава содержит аналитический обзор литературы, в котором рассмотрены основные типы ортопедических имплантатов, применяемых в настоящее время, а также описаны принципы легирования медицинских магниевых сплавов. Кроме того, в данной главе описана методология таких деформационных методов как ИПДК и РКУП, рассмотрены закономерности формирования микроструктуры магниевых сплавов после данных методов и их влияние на свойства сплавов. На основе анализа литературных данных были сформулированы цели и задачи исследования.

Во *второй главе* представлены материалы исследования, методы их получения и обработки, а также описаны экспериментальные методики исследования микроструктуры и свойств полученных материалов.

В *третьей главе* представлены результаты исследования влияния деформации методом ИПДК, а также последующего отжига на формирование микроструктуры сплавов Mg-1%Zn-0,2%Ca, Mg-1%Ca и Mg-1%Zn, изменение их механических свойств (включая усталостную прочность) и механизм их разрушения.

Четвертая глава посвящена анализу микроструктуры и механических свойств сплавов Mg-1%Zn-0,2%Ca, Mg-1%Ca и Mg-1%Zn после равноканального углового прессования.

В *пятой главе* исследовано влияние микроструктуры, сформировавшейся в сплавах Mg-1%Zn-0,2%Ca, Mg-1%Ca и Mg-1%Zn после ИПДК и РКУП, на их коррозионную стойкость, а также проведен анализ неоднородности коррозионного процесса.

По результатам проведенного исследования сделаны общие выводы и выбран материал, обладающий оптимальным сочетанием свойств для дальнейшего использования при производстве медицинских изделий для ортопедии.

Научная новизна

Наиболее важным научным результатом работы являются установленные закономерности формирования микроструктуры в сплаве Mg-1Zn-0,2Ca в процессе деформации методами ИПДК и РКУП. Разработанные режимы ИПДК позволили повысить предел прочности и предел выносливости сплава Mg-1Zn-0,2Ca благодаря формированию наноструктуры со средним размером зерна 90 нм и распределенных в ней нано частиц $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$. В случае РКУП деформация с постепенным снижением температуры позволила получить мелкозернистую микроструктуру, содержащую нанодисперсные частицы

размером 20 нм и двойниковые границы, что привело к росту как прочности, так и пластичности сплава Mg-1Zn-0,2Ca.

Другим важным результатом диссертационной работы являются установленные закономерности коррозионного поведения наноструктурных сплавов Mg-1Zn-0,2Ca, Mg-1Ca, Mg-1Zn, а также анализ возможности управления коррозионной стойкостью сплавов за счет регулирования конфигурации и типа частиц.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы заключается в установленных закономерностях формирования УМЗ и наноструктур в медицинских магниевых сплавах, легированных Zn и Ca, позволяющих повысить их прочность и пластичность, а также в установленных закономерностях коррозионного поведения сплавов за счет регулирования размера и типа частиц.

Практическая значимость работы заключается в:

- установленных режимах ИПДК и последующего отжига, позволяющих получить сплавы с повышенной статической и циклической прочностью;
- установленном режиме РКУП, позволяющем повысить прочность и пластичность сплава Mg-1Zn-0,2Ca без потери его коррозионной стойкости;

Практическая значимость работы не вызывает сомнений, так как в дальнейшем предложенные методы обработки могут быть использованы для получения медицинских изделий для ортопедии. Практическая значимость работы подтверждена актами об использовании результатов исследования в научной и образовательной деятельности ФГБОУ ВО «Уфимского университета науки и технологий», а также в производстве ООО «НС Технология» (г. Уфа) и ООО «НаноМет» (г. Уфа).

Достоверность результатов и выводов

Достоверность и обоснованность установленных в работе закономерностей и выводов о влиянии состава сплава и его деформационной обработки на механические и коррозионные характеристики не вызывает сомнения, поскольку диссертант использует в своих экспериментальных исследованиях и их интерпретации современные научные и методические подходы. Представленные в работе результаты исследований были доложены и обсуждены на российских и международных научных конференциях, а также опубликованы в рецензируемых научных журналах, входящих в международные базы цитирования Web of Science и Scopus, а также в перечень журналов, рекомендованных ВАК.

Замечания по работе

1. Диссертант никак не обосновал выбор именно данных составов сплавов. Исходя из каких соображений было выбрано именно такое содержание Zn и Ca?

2. В диссертационной работе проведено обширное исследование влияния микроструктуры, формирующейся в процессе ИПД, на механические характеристики сплавов Mg-1Zn-0,2Ca, Mg-1Ca, Mg-1Zn. Однако в работе не затронут вопрос влияния текстуры на механическое поведение исследуемых сплавов. Данный вопрос очень важен для предсказания поведения магниевых сплавов в процессе обработки и при последующей эксплуатации. Особенно актуальным данный вопрос представляется для сплавов, обработанных методом РКУП, так как в данном случае неблагоприятная текстура может приводить к ухудшению прочностных характеристик, а также анизотропии свойств. Неоднородность механических свойств может быть причиной преждевременного выхода изделия из строя.

3. В работе мало внимания уделено коррозионному поведению сплава Mg-1Zn-0,2Ca после РКУП, а именно не приведены результаты исследования поверхности образцов после иммерсионных испытаний и не оценена однородность коррозионного процесса; не исследована коррозионная стойкость сплава в разных направлениях прутка; не проведена оценка влияния размера зерна и фазового состояния на скорость коррозии. Данный вопрос имеет большой практический интерес, так как, в отличие от сплавов, обработанных методом ИПДК, сплав после РКУП с большей вероятностью будет использован при производстве медицинских изделий.

4. Диссертанту следует более тщательно систематизировать данные, полученные при исследовании закономерностей коррозионного поведения сплавов после ИПДК. Так, например, ИПДК сплавов Mg-1Zn и Mg-1Zn-0,2Ca повышают скорость коррозии гомогенизированного состояния, а последующий отжиг при 300 °С, напротив, снижает скорость коррозии. В случае же сплава Mg-1Ca ситуация прямо противоположная: после ИПДК наблюдается уменьшение скорости коррозии, а после отжига ее рост. Автору следует предложить гипотезу, которая бы объясняла такое поведение сплавов. Какова движущая сила коррозии в каждом из данных случаев?

5. Стр. 19. «Разработка материалов на основе магния для ортопедического использования несколько отстает. Текущие исследования находятся на относительно ранней стадии, при этом большое количество работ *in vitro* выполняется на различных материалах, а *in vivo* – ведутся только предварительные исследования. Из немногих, кто исследовал Mg для ортопедического применения, большинство имплантировали винты в длинные кости кроликов [60], и только в одном исследовании имплантировали винты в таз овец [61]». Данное утверждение не отражает действительность. В настоящее время проблеме исследования поведения магниевых сплавов в условиях *in vivo* посвящено множество работ. В работе [<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2020.119829>] исследованы винты из чистого Mg, предназначенные для фиксации переломов шейки бедра у коз. Также проводились работы по исследованию остиосинтеза с использованием сплавов Mg-Ca-Zn и Mg-Y-RE-Zr на собаках породы бигль [doi.org/10.1016/j.joms.2018.01.015 и doi.org/10.1002/jbm.b.33470], минипигах [doi.org/10.1016/j.ijom.2019.03.966 и doi.org/10.1016/j.actbio.2017.08.031] и

овцах [doi.org/10.1016/j.jcms.2017.12.028 и doi.org/10.1016/j.bioactmat.2023.02.018]. Исследованию поведения сплавов после имплантации в кроликов и мышей также посвящено множество работ.

6. Практически все значения механических характеристик и скорости коррозии представлены без статистической ошибки. Ошибка измерения также отсутствует на графиках зависимости микротвердости от температуры нагрева (Рис. 24) и скорости коррозии от времени выдержки (Рис. 33, 35, 38 и 41).

Сделанные замечания имеют дискуссионный или уточняющий характер и не снижают общей высокой оценки диссертации. Диссертационная работа Худододовой Г.Д. выполнена на высоком научно-техническом уровне. Она представляет собой самостоятельную законченную научно-квалификационную работу.

Результаты диссертационной работы, выносимые на защиту, прошли апробацию на 9 научно-технических конференциях, а также опубликованы в 8 научных статьях, из которых 3 статьи – в ведущих рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, и 3 статьи – в ведущих рецензируемых журналах, входящих в Международную систему научного цитирования Scopus. Полученные в диссертационной работе результаты имеет высокую теоретическую и практическую значимость и могут быть использованы в медицине при разработке ортопедических изделий нового поколения.

Основное содержание диссертации, выводы и положения, выносимые на защиту, а также научная новизна и практическая значимость работы достаточно полно отражены в автореферате. Опубликованные работы соответствуют тематике проведенного исследования и данным, представленным в диссертации.

Соответствие диссертационной работы указанной специальности

Диссертационная работа Худододовой Ганджины Дастамбуевны по содержанию и полноте изложенного материала соответствует паспорту специальности 2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы (отрасль науки – технические, химические) по п. 1.2. «Исследование влияния параметров элементов структуры на свойства наноматериалов»; по п. 1.5. «Исследование взаимосвязи химического и фазового составов, структурного состояния с физическими, механическими, химическими, технологическими, эксплуатационными и другими свойствами наноматериалов».

Заключение

По научному уровню полученным результатам, содержанию и оформлению представленная диссертационная работа удовлетворяет всем требованиям п.п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденном Постановлением правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №

842 (в редакции Постановления Правительства РФ от 25.01.2024 г. № 62), а ее автор Худододова Ганджина Дастамбуевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по научной специальности 2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы.

Официальный оппонент Мартыненко Наталья Сергеевна

Старший научный сотрудник лаборатории металловедения цветных и легких металлов им. ак. А.А. Бочвара, Федеральное государственное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской Академии Наук

Телефон: 8 (499) 135-44-25

Адрес электронной почты nmartynenko@imet.ac.ru

Канд. техн. наук,
по научной специальности 2.6.1
Металловедение и термическая
обработка металлов и сплавов

Мартыненко Наталья Сергеевна

Дата 21.05.2024 г.

Подпись Мартыненко Н.С. удостоверяю:

Заместитель директора ИМЕТ РАН
по научной работе, д.т.н.



Юсупов В.С.

Федеральное государственное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской Академии Наук, 8 (499) 135-77-92, vyuzupov@imet.ac.ru

Я, Мартыненко Наталья Сергеевна, даю свое согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета и их дальнейшую обработку.