

УТВЕРЖДАЮ:

Ректор ФГБОУ ВО

«Уфимский государственный
авиационный технический
университет»



Н.К. Криони

2019 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу **Мартыненко Натальи Сергеевны** на тему «Высокопрочные коррозионностойкие ультрамелкозернистые магниевые сплавы для медицинского применения», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.01 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов.

Актуальность темы исследования.

Диссертационная работа Мартыненко Н.С. посвящена исследованию структуры, механических и эксплуатационных свойств медицинских магниевых сплавов после различных деформационных обработок. Магниевые сплавы являются перспективными материалами для медицинского применения из-за их высокой удельной прочности, хорошей биосовместимости и способности деградировать в организме с выделением нетоксичных продуктов коррозии. Однако в литом виде они обладают уровнем механических свойств, недостаточным для изготовления из них винтов и скоб. Поэтому существует потребность в их упрочнении. Обыкновенное измельчение зерна пластической деформацией, наряду с повышением прочностных характеристик, часто приводит к ухудшению коррозионной стойкости магниевых сплавов, что приводит к быстрой потере изделием несущих свойств и его преждевременному разрушению. Поэтому необходимо изыскать способ повысить прочность медицинских магниевых сплавов без потери коррозионной стойкости. Для этой цели перспективно применение методов деформации, позволяющих получать ультрамелкозернистую (УМЗ) структуру, которая, согласно литературным данным, не только эффективно упрочняет магниевые сплавы, но также часто позволяет улучшить эксплуатационные свойства, в том числе и коррозионную стойкость.

В настоящей работе наряду с классическими методами интенсивной пластической деформации, такими как кручение под высоким давлением (КВД) и равноканальное угловое прессование (РКУП) предлагается использовать такие методы как мультиосевая деформация (МОД), радиально-сдвиговая прокатка (РСП) и ротационная ковка (РК). Эти методы позволяют получать массивные заготовки УМЗ магниевых сплавов, что является важным для дальнейшего изготовления изделий медицинского назначения. Таким образом, исследование, проводимое в диссертационной работе Мартыненко Н.С., является актуальным и практически значимым.

Для достижения указанной цели диссертант решила ряд следующих задач:

- изучение структуры, текстуры, механических свойств, усталостной прочности и коррозионной стойкости сплавов WE43 и Mg-0,8%Ca после равноканального углового прессования и мультиосевой деформации;

- исследование структуры, текстуры, механических свойств и коррозионной стойкости магниевых сплавов WE43 и МА2-1пч после кручения под высоким давлением и ротационнойковки;

- изучение влияния радиально-сдвиговой прокатки на структуру и свойства магниевого сплава МА2-1пч;

- исследование биосовместимости *in vitro* и *in vivo* сплава WE43 в крупнозернистом и мелкозернистом состояниях.

Структура и содержание диссертационной работы.

Содержание и структура диссертационной работы логически едины и соответствуют поставленной цели исследования. Работа состоит из введения, шести глав, выводов и списка литературы из 156 наименований, изложена на 161 странице и содержит 71 рисунок и 24 таблицы.

Во введении обоснована актуальность выбранной темы диссертационной работы, сформулированы цель, задачи, научная новизна и практическая значимость.

В первой главе представлен аналитический обзор литературы по теме диссертационного исследования, в котором рассмотрены обобщенные данные о влиянии легирующих элементов на структуру и свойства магниевых сплавов. Рассмотрены методы деформации, позволяющие получать УМЗ структуру в металлах и сплавах, а также проанализированы преимущества и недостатки использования магниевых сплавов в качестве медицинских материалов.

Во второй главе содержится описание методов получения, обработки и исследования использованных в работе материалов. Материалами исследования послужили магниевые сплавы МА2-1пч, Mg-0,8%Ca и WE43. Следует отметить, что для исследования в работе применяли большое количество современных методов, среди которых просвечивающая электронная микроскопия, исследование текстуры, испытания для определения механических характеристик, в том числе предела усталости материала, испытания на определение скорости химической и электрохимической коррозии, а также биосовместимости *in vitro* и *in vivo*.

В третьей главе приведены результаты исследования структуры и свойств магниевого сплава WE43 после деформации методами КВД и РКУП. Проведен анализ влияния температуры и режимов деформации на структурообразование в изучаемом сплаве. Показано, что как КВД, так и РКУП повышают прочность сплава WE43 за счет формирования нано- и УМЗ структуры. Кроме того, показано, что структура, сформировавшаяся после деформации, не приводит к ухудшению коррозионной стойкости. В случае РКУП формирование УМЗ структуры также приводит к росту предела усталости.

В четвертой главе содержатся результаты исследования структуры, механических свойств и коррозионной стойкости сплавов WE43 и Mg-0,8%Ca после МОД. Установлено, что МОД способна эффективно упрочнять магниевые сплавы за счет значительного измельчения структуры. Показано, что МОД позволяет получить высокопрочное состояние изученных сплавов, которое характеризуется улучшенными показателями коррозионной стойкости.

В пятой главе представлены результаты исследования структуры, механических свойств и коррозионной стойкости магниевых сплавов МА2-1пч и WE43 после РСР и РК. Продемонстрировано положительное влияние изученных деформационных методов на прочностные характеристики сплавов МА2-1пч и WE43. Показано, что ротационная ковка WE43 не влияет на его коррозионную стойкость (как химическую, так и электрохимическую).

В шестой главе приведены результаты исследования биосовместимости сплава WE43 и показано влияние УМЗ структуры на биосовместимость *in vitro* и *in vivo*. Установлено, что формирование УМЗ структуры после РКУП и МОД приводит к

улучшению биосовместимости *in vitro*. В тоже время МОД благотворно влияет на биосовместимость сплава *in vivo*.

В заключении приведены основные выводы по диссертационной работе.

Научная новизна работы.

Научную новизну диссертации составляют следующие результаты:

- показано, что равноканальное угловое прессование (РКУП) приводит к одновременному росту прочности и пластичности сплава WE43 за счет формирования УМЗ структуры с размером зерна и трансформации текстуры. Установлено, что РКУП положительно сказывается на коррозионной стойкости сплава WE43;
- установлено, что мультисековая деформация (МОД) позволяет эффективно измельчать зерно в магниевых сплавах, что приводит к росту механических характеристик (включая усталостную долговечность). При этом текстурные изменения приводят к росту относительного удлинения изученных сплавов. Показано, что структура, сформировавшаяся в процессе МОД, не ухудшает (а в ряде испытаний и улучшает) коррозионную стойкость сплавов Mg-0,8%Ca и WE43;
- установлено, что радиально-сдвиговая прокатка (РСП) является перспективным способом упрочнения сплава МА2-1пч за счет измельчения зерна;
- показано, что ротационная ковка приводит к формированию УМЗ структуры в магниевых сплавах. При этом наблюдается значительный рост прочности без потери стойкости к химической и к электрохимической коррозии в случае сплава WE43;
- показано положительное влияние УМЗ структуры на биосовместимость (как *in vitro*, так и *in vivo*) магниевого сплава WE43.

Практическая значимость результатов, полученных в ходе выполнения работы.

Разработаны режимы обработки медицинских магниевых сплавов, позволяющие получать одновременно высокую прочность, усталостную долговечность, а также улучшать их коррозионную стойкость и биосовместимость, что позволит создать биоразлагаемые металлические имплантаты с повышенной прочностью и коррозионной стойкостью. По результатам работы получено 2 патента: патент RU 2678111 «Способ обработки магниевого сплава системы Mg-Y-Nd-Zr методом равноканального углового прессования» и патент RU 2664744 «Способ обработки магниевого сплава системы Mg-Al-Zn методом ротационнойковки»

Степень достоверности результатов исследования.

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием современных методов исследования и публикацией основных результатов работы в научных журналах, входящих в базы цитирования Web of Science и Scopus.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации.

Результаты выполненных исследований могут быть использованы при разработке высокопрочных биорезорбируемых изделий медицинского назначения, например, винтов и скоб.

Диссертация написана понятным языком и аккуратно оформлена. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Основные результаты работы отражены в 16 научных статьях, 14 из которых входят в издания, входящие в базы цитирования Web of Science и Scopus. По результатам работы получено 2 патента.

Замечания по диссертации.

К недостаткам работы можно отнести следующие замечания:

1) В главе Материалы и методики недостаточно подробно описан метод проведения механических испытаний на одноосное растяжение. В частности не указав количество образцов, испытанных на одну точку. При представлении данных о механических характеристиках не указана погрешность.

2) Автор исследует сплавы WE43 и Mg-0.8Ca для медицинского применения. И в тоже время один из методов применен на сплаве МА2-1пч, который содержит Al, токсичный для человеческого организма. В чем причина такого выбора сплава?

3) На сплавах Mg-0.8Ca и МА 2-1 пч ориентационный фактор активности деформации двойникованием соответствует значениям от 4.6 до 6.0, однако в структуре нет подтверждений о наличии двойниковых границ.

4) При объяснении улучшения коррозионной стойкости сплава WE43 после МОД автор утверждает, что в материале создается структура с равномерным распределением зерен, относительно равновесными границами зерен и малой плотностью внутризеренных дислокаций. Однако данные о плотности дислокаций в тексте диссертации отсутствуют, что затрудняет анализ природы коррозионного поведения.

5) Важной целью диссертации является достижение высокопрочного состояния и было бы важным оценить количественно вклады различных факторов в упрочнение сплава.

6) В работе использовано несколько методов ИПД, но к сожалению отсутствует анализ их эффективности с точки зрения применения к медицинским свойствам магниевых сплавов.

Заключение

Несмотря на сделанные замечания, по своей актуальности, научной новизне и совокупности полученных результатов диссертация Мартыненко Н.С. «Высокопрочные коррозионностойкие ультрамелкозернистые магниевые сплавы для медицинского применения» полностью соответствует всем требованиям ВАК РФ, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата технических наук. Работа соответствует специальности 05.16.01 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов и п.п. 9-11 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 №842, а **Мартыненко Наталья Сергеевна** заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.01 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов.

Настоящий отзыв был обсужден и утвержден на совместном заседании кафедры материаловедения и физики металлов (МиФМ) УГАТУ и научно-исследовательского института физики перспективных материалов (НИИ ФПМ) УГАТУ. Протокол №24 от «11» марта 2019 года.

Заслуженный деятель науки РФ и РБ,
директор НИИ ФПМ ФГБОУ ВО
«Уфимский государственный
авиационный технический университет»,
зав. кафедрой МиФМ
ФГБОУ ВО «Уфимский государственный
авиационный технический университет»,
профессор, д.ф.-м.н.



Руслан Зуфарович Валиев

Докторская диссертация защищена
по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния.

Старший научный сотрудник НИИ ФПМ
ФГБОУ ВО «Уфимский государственный
авиационный технический университет»,

Доцент кафедры МиФМ ФГБОУ ВО
«Уфимский государственный
авиационный технический университет»,
к.т.н.



Ольга Борисовна Кулясова

Кандидатская диссертация защищена
по специальности 05.16.01 – Металловедение и термическая обработка металлов и
сплавов.

ruslan.valiev@ugatu.su – Валиев Руслан Зуфарович (+7 (347) 273 3422)
elokbox@mail.ru – Кулясова Ольга Борисовна (+7 (347) 273 5244)

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Уфимский государственный авиационный технический университет»
Адрес: 450008, Республика Башкортостан, г. Уфа,
ул. К. Маркса, д. 12.
Тел.: +7 (347) 273 3422