

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ИМЕТ РАН

чл.-корр. РАН

В.С. Комлев

«27»

2023 г.

Отзыв ведущей организации

на диссертационную работу Ли Анны Владимировны «Структура, механические и коррозионные свойства биорезорбируемых магниевых сплавов систем Mg-Zn-Ga и Mg-Zn-Ca-Mn медицинского назначения» представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук (специальность 2.6.1 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов)

Актуальность темы диссертационного исследования

Диссертационная работа Ли Анны Владимировны посвящена решению актуальной проблемы – разработки и внедрению новых биорезорбируемых материалов для медицинского назначения. Магниевые сплавы являются превосходными кандидатами для использования в качестве материала для биорезорбируемых фиксирующих элементов в остеосинтезе, так как обладают хорошей биосовместимостью, достаточными механическими свойствами и обеспечивают необходимую скорость биорезорбции в организме человека. К тому же в отличие от титановых сплавов, используемых для постоянных имплантатов, магниевые сплавы имеют плотность и модуль Юнга, близкие к кортикальной кости. За счёт этого не наблюдается эффект экранирования напряжений и не происходит разрушение костной ткани вокруг имплантата. Более того, использование биорезорбируемых материалов в медицине позволяет не проводить повторные операции по удалению систем фиксации из организма человека. В данной работе созданы новые биосовместимые сплавы, приведены результаты их исследования и предложена технология изготовления прутков различного диаметра для медицинских изделий

различного типоразмера. Таким образом диссертационная работа Ли Анны Владимировны является актуальной, а полученные в ней результаты обладают научной новизной и практической значимостью.

Структура и объём диссертационной работы

На отзыв представлена диссертационная работа, состоящая из введения, семи глав, выводов и списка использованных источников. Работа изложена на 160 страницах, включая 67 рисунков и 12 таблиц. Список литературы содержит 212 наименований. На отзыв также представлен автореферат на 27 страницах.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи проводимых исследований, описана научная новизна, практическая значимость, приведены основные положения, выносимые на защиту, представлены сведения о публикациях по теме исследования.

Первая глава диссертационной работы содержит аналитический обзор современных исследований применения магния и его сплавов в медицине. Описаны недостатки и преимущества использования магниевых сплавов в качестве материалов для медицинского назначения. Приведены результаты исследования коррозионных процессов *in vitro* и *in vivo*. Описаны перспективные методы пластической деформации для достижения в магниевых сплавах необходимых для изделий медицинского назначения физико-механических характеристик.

Во второй главе охарактеризованы исходные материалы и методы исследования их структуры, механических и коррозионных свойств. В работе изучались две системы легирования Mg-Zn-Ga и Mg-Zn-Mn-Ca. Описаны режимы термической обработки и режимы проведения пластической деформации для получения прутков разного диаметра (от 20 до 3 мм).

В третьей главе представлены результаты расчета диаграмм фазового состояния исследуемых сплавов, анализ структуры в литом состоянии. В работе были рассмотрены особенности равновесной и неравновесной кристаллизации сплавов, определенные с использованием программы FactSage

и Thermo-Calc, и спрогнозирован вероятный фазовый и структурный состав сплавов в литом состоянии. В первой исследуемой системе легирования Mg-Zn-Ga концентрация легирующих элементов была следующая: Zn (6,5-2 % масс.) и Ga (4-2% масс.). Во второй исследуемой системе легирования Mg-Zn-Mn-Ca: Zn (4-2 % масс.), Ca (4-2 % масс.) и Mn (1 % масс.) соответственно. Для сплавов системы Mg-Ga-Zn было выявлено, что увеличение содержания легирующих элементов приводит к снижению равновесных температур солидуса и ликвидуса. Было установлено, что во всех исследуемых сплавах происходит тройной эвтектический переход $L \rightarrow \alpha\text{-Mg} + \text{Mg}_{12}\text{Zn}_{13} + \text{Mg}_5\text{Ga}_2$. Для сплавов системы Mg-Zn-Ca-Mn было выявлено, что сплавы, содержащие от 2 до 4 масс. % Zn и около 0,5 масс. % Ca, будут состоять из магниевого твердого раствора с небольшим количеством эвтектики, а присутствие марганца в исследуемых сплавах не приводит к негативным последствиям при их кристаллизации. Также в третьей главе автор привел полученные данные о влиянии термической обработки на исследуемые сплавы; было выявлено, что сплавы системы Mg-Ga-Zn (при изотермической выдержки при 350 °C в течение 18 часов с последующей закалкой в воде) можно возможно термически упрочнить, в то время как сплавы системы Mg-Zn-Ca-Mn термически упрочнить не удалось.

В четвёртой главе автор подробно описал результаты металлографического анализа исследуемых образцов после горячей экструзии (прутки 20 мм). А также представил результаты измерения их механических свойств. Было установлено, что оптимальная температура горячей экструзии для сплавов системы Mg-Ga-Zn составила 150 °C; при этой температуре получены заготовки без трещин. Для сплавов системы Mg-Zn-Ca-Mn заготовки без трещин были получены при температурах 220 и 300 °C, причем при температуре 300 °C были получены высокие прочностные свойства. На основе проведенных механических испытаний автором были выбраны два сплава, обладающие благоприятными механическими свойствами для медицинских изделий: сплав MgZn_2Ga_2 (предел текучести 159 МПа,

временное сопротивление разрушению 265 МПа и относительное удлинение 18 %) и сплав $\text{MgZn}_2\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_1$ (предел текучести 229 МПа, временное сопротивление разрушению 278 МПа и относительное удлинение 10 %),.

В пятой главе представлены результаты коррозионных испытаний *in vitro*. Было выявлено, что для всех сплавов системы Mg-Ga-Zn, экструдированных при температуре 150 °С, наблюдается средняя скорость коррозии 0,2–6,5 мм/год. Минимальная скорость коррозии наблюдалась у сплава MgZn_2Ga_2 . Для сплава с максимальным содержанием Zn до 6,5 масс. наблюдалась максимальная скорость коррозии. Средняя скорость коррозии сплавов системы Mg-Zn-Ca-Mn после экструзии при 220 и 300 °С составила 0,97 и 1,18 мм/г. Было установлено, что добавка Mn снижает скорость коррозии, а увеличение содержания Zn наоборот, её увеличивает. Наименьшая скорость коррозии, 0,20 и 0,30 мм/г, наблюдается для сплава $\text{MgZn}_2\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_1$ после экструзии при 220 и 300 °С соответственно. По результатам электрохимических испытаний было выявлено, что скорость коррозии для исследуемых сплавов двух систем легирования, в 1,5–7 раз выше, чем их скорость коррозии в условии длительных коррозионных испытаний. В связи с тем, что поверхность магниевых сплавов была активирована перед электрохимическими испытаниями, этот эффект автор объяснил отсутствием плёнки продуктов коррозии.

В шестой главе представлен анализ влияния горячей экструзии на биосовместимость исследуемых сплавов (*in vitro* и *in vivo*). По проведенному исследованию цитотоксичности в соответствии с ISO 10993–5 было выявлено, что сплавы MgZn_2Ga_2 и $\text{MgZn}_2\text{Ca}_{0,7}\text{Mn}_1$ не показали значительную цитотоксичность по отношению к клеткам MG63. Исследование *in vivo* на мелких животных (крысы) также продемонстрировало хороший уровень биосовместимости. Имплантация образцов (пинов) из сплава MgZn_2Ga_2 не привела к значительным изменениям показателей крови и возникновению больших газовых полостей.

В главе семь автор описал технологию получения прутков малого

диаметра (менее 6 мм) с помощью различных методов деформации (горячая экструзия, ротационная ковка и волочение). Также в этой главе представлены результаты металлографического анализа структуры, результаты механических и коррозионных испытаний. Установлено, что оптимальная температура ротационной ковки и температура отжига между проходами волочения, обеспечивающая изготовление бездефектных прутков, составляет 300 °С. По результатам механических испытаний определено, что лучший баланс прочности и пластичности (365 МПа и 14,6%) для сплава $MgZn_2Ga_2$ достигается при волочении на диаметр 4,2 мм. Минимальную скорость коррозии (0,11 мм/г) удалось достичь при волочении на диаметр 3,3 мм.

Достоверность результатов исследования

Достоверность полученных результатов обеспечена использованием современных методов исследования, большим объёмом экспериментов и тщательной их проработкой. Результаты исследования опубликованы в высокорейтинговых журналах, входящих в перечень Scopus/Web of Science, получен один патент и зарегистрировано одно ноу-хау. Кроме этого, результаты работы были апробированы на международных и российских конференциях.

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

1. На основе результатов термодинамических расчетов были разработаны новые биосовместимые сплавы системы $Mg-Zn-Ga$ и $Mg-Zn-Ca-Mn$.
2. Оптимальная температура горячей экструзии для прутков 20 мм, обеспечивающая изготовление бездефектных прутков, составляет 150 °С для сплавов системы $Mg-Zn-Ga$ и 300 °С для сплавов системы $Mg-Zn-Ca-Mn$ соответственно. Оптимальная температура ротационной ковки и температура отжига между проходами волочения, обеспечивающая изготовление бездефектных прутков малого диаметра (менее 6 мм) составляет 300 °С.
3. Установлено, что все легирующие элементы повышают скорость коррозии. Наибольшее влияние на увеличение скорости коррозии оказывает

цинк. При появлении в структуре сплава избыточных фаз происходит резкое повышение скорости коррозии, связанное с гальванической коррозией.

4. Установлены закономерности структурообразования при проведении горячей экструзии, ротационнойковки и волочении (для прутков диаметром 6 мм и менее). В сплаве $MgZn_2Ga_2$ за счет вторичного двойникования достигается хороший баланс прочности и пластичности.

Практическая значимость и реализация результатов диссертации

1. Разработаны новые режимы получения прутков из новых биорезорбируемых магниевых сплавов различного диаметра от 20 до 6 мм с использованием методов пластической деформации (горячая экструзия, ротационнаяковка и волочение);

2. С помощью рекомендованных режимов горячей экструзии и волочения в сплавах двух систем достигаются необходимые высокие прочностные свойства $\sigma_T > 150$ и $\sigma_B > 300$ МПа, и относительное удлинение $> 10\%$, а также низкая скорость коррозии (менее 0,5 мм/г) и удовлетворительная биосовместимость в условиях эксплуатации.

3. В ходе диссертационной работы получен патент и зарегистрировано 1 ноу-хау.

Соответствие автореферата содержанию диссертации

В автореферате изложены основные идеи и выводы диссертации, показан вклад автора в проведённое исследование, степень новизны и практическая значимость результатов исследований. Содержание автореферата отражает основные положения диссертации.

Замечания по диссертационной работе

1. В работе были исследованы сплавы систем $Mg-Zn-Ga$, $Mg-Zn-Ca$ и $Mg-Zn-Mn-Ca$ с содержанием Zn от 2 до 6,5 масс. %. Не совсем понятно обоснование выбора систем с высоким содержанием Zn . Согласно исследованиям, ранее проводимым на сплавах системы $Mg-Zn-Ca$ при содержании Zn более 2 масс. % объемная доля частиц, богатых Zn , настолько

велика, что это негативно влияет на коррозионную стойкость сплава.

2. Диссертанту следует дополнить работу исследованиями текстуры сплавов Mg-Zn-Ga и Mg-Zn-Ca-Mn после деформации (прутки диаметром 20 мм). В магниевых сплавах влияние текстуры на конечные свойства имеет огромное значение. Поэтому данные исследования существенно увеличат научную ценность работы. Дополнительно к данному вопросу: диссертанту следует исследовать механические и коррозионные свойства разрабатываемых сплавов в различных направлениях прутка. Это позволит оценить эффект, оказываемый текстурой, на данные параметры и позволит предсказать долговечность конечного изделия.

3. Диссертанту следует дополнить данные, полученные при исследовании коррозионной стойкости сплавов методом эволюции водорода, данными, рассчитанными при измерении потери массы. Несмотря на высокую точность метода эволюции водорода при оценки непосредственного процесса коррозии образца, он не всегда дает полную картину коррозионного воздействия, которому подвергается сплав. В процессе деградации магниевых сплавов может происходить отслоение части образца или его частичное разрушение. При использовании метода эволюции водорода, данные процессы не учитываются, что может несколько занижить реальную скорость деградации образцов. Идеальным вариантом могла бы стать комбинация методов эволюции водорода и потери массы в одном исследовании.

4. Использование экстрактов в процессе исследования биосовместимости *in vitro* не дает полной картины влияния сплавов на клетки крови. В процессе деградации магниевых сплавов происходит выделение водорода с поверхности образцов. При прямом контакте сплавов с клетками этот факт учитывается, а при использовании экстрактов нет.

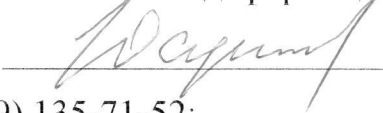
5. На странице 12 в таблице №2 (текст диссертации) в столбце «Временное сопротивление разрушению, МПа» для сплавов на основе Ti значение предела прочности указано как интервал 930-11400 МПа. Вероятно, в тексте допущена опечатка и следует писать интервал 930-1140 МПа.

Заключение

Диссертационная работа «Структура, механические и коррозионные свойства биорезорбируемых магниевых сплавов систем Mg-Zn-Ga и Mg-Zn-Ca-Mn медицинского назначения» по актуальности, обоснованности и достоверности полученных результатов, научной и практической значимости полностью отвечает квалификационным требованиям п. 2 «Положения о порядке присуждения учёных степеней в Национальном исследовательском технологическом университете «МИСИС», предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата технических наук. По научно-технической направленности, содержанию, выводам и практической значимости работа соответствует паспорту специальности 2.6.1 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов.

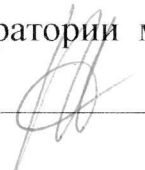
Диссертационная работа выполнена соискателем на высоком научно-техническом уровне. Автор диссертации – Ли Анна Владимировна – заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата технических наук по специальности 2.6.1 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов.

Отзыв подготовили:

Заведующий лабораторией пластической деформации металлических материалов ИМЕТ РАН, проф., д.т.н.  В.С. Юсупов

Тел.: +7 (499) 135-86-51, +7 (499) 135-71-52;

e-mail: vsyusupov@mail.ru

Старший научный сотрудник лаборатории металловедения цветных и легких металлов ИМЕТ РАН, к.т.н.  Н.С. Мартыненко

Тел.: +7 (499) 135-44-25;

e-mail: nataliasmartynenko@gmail.com