

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по инновационной деятельности
ФГБОУ ВО «Уфимский университет
науки и технологий»

Г. К. Агеев, доцент

Г. К. Агеев

2024 г.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Уфимский университет науки и технологий»

Диссертация «Механические свойства и коррозионная стойкость биорастворимых наноструктурных магниевых сплавов системы Mg - Zn - Ca» выполнена в Научно-исследовательском институте физики перспективных материалов ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

В период подготовки диссертации соискатель Худододова Ганджина Дастамбуевна работала и работает младшим научным сотрудником в Научно-исследовательском институте физики перспективных материалов ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий».

В 2014 году окончила «Таджикский технический университет им. академика М.С. Осими» по специальности 47.02.01 – Технология полиграфического производства с присвоением квалификации специалист.

В 2019 г. окончила аспирантуру по очной форме обучения ФГБОУ ВО «Уфимский государственный авиационный технический университет» по направлению подготовки 28.06.01 Нанотехнологии и наноматериалы, с присвоением квалификации «Исследователь. Преподаватель-исследователь».

Справка о сдаче кандидатских экзаменов по специальности 2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы выдана в 2022 году ФГБОУ ВО «Уфимский государственный авиационный технический университет» Министерства науки и высшего образования РФ.

Научный руководитель – Исламгалиев Ринат Кадыханович, д-р физ.-мат. наук., профессор, профессор кафедры материаловедения и физики металлов ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий».

По итогам обсуждения принято следующее заключение:

1. Диссертация Худододовой Г.Д. является законченной научно-квалификационной работой, соответствующей п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней». В работе показана возможность повышения прочностных свойств биорастворимых магниевых сплавов системы Mg-Zn-Ca и управления их коррозионными свойствами за счет формирования наноразмерной зеренной структуры и нанодисперсных частиц методами интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК) и последующей термической обработки. Предложены режимы равноканального углового прессования (РКУП) для формирования УМЗ структуры, содержащей нанодисперсные частицы размером менее 20 нм, обеспечивающей предел прочности более 280 МПа и скорость коррозии 0,65 мм/год, что является перспективным для изготовления медицинских имплантатов для челюстно-лицевой хирургии и травматологии.

2. Соискателем лично получены все основные результаты, выносимые на защиту:

- Режимы обработки магниевых сплавов системы Mg-Zn-Ca методом интенсивной пластической деформации кручением, которые обеспечивают формирование наноструктур с образованием нанодисперсных частиц вторых фаз.

- Закономерности влияния нанодисперсных частиц в ИПДК образцах сплавов системы Mg-Zn-Ca на термическую стабильность, повышение предела прочности и предела усталостной выносливости.

- Закономерности управления коррозией наноструктурных ИПДК образцов Mg-1Zn-0,2Ca, Mg-1Ca, Mg-1Zn, связанные с формированием нанодисперсных частиц вторых фаз анодного или катодного типа, и возможностью повышения коррозионной стойкости сплавов за счет уменьшения количества гальванических пар частица–матрица путем укрупнения частиц.

- Параметры равноканального углового прессования магниевого сплава Mg-1Zn-0,2Ca, обеспечивающие формирование структуры со средним размером зерна 2 мкм, с нанодисперсными частицами вторых фаз размером 20 нм и двойниковыми границами, что обеспечивает повышенную прочность и более низкую скорость

коррозии сплава по сравнению с исходным гомогенизированным состоянием и делает перспективным использование этого сплава для медицинских применений.

В основных работах, приведенных в автореферате, соискателем лично получены следующие результаты:

В работах [1,3,6] показано, что применение деформации методом РКУП в сочетании с дополнительной деформацией методом ИПДК (1 оборот) приводит к интенсивному измельчению среднего размера зерна в сплаве Mg-1%Zn-0,2%Ca, в результате чего микротвердость и предел прочности образцов увеличились в 2 раза, и составили 78 HV и 280 МПа соответственно.

В работе [5] было показано, что увеличение эквивалентной деформации за счет большего количества проходов РКУП в сплаве Mg-1%Zn приводит к формированию более однородной структуры и обеспечивает эффективное измельчение структуры. Наименьший средний размер зерна (12 мкм) был достигнут при наибольшей эквивалентной деформации (7,2). Полученные при этой деформации структурные параметры обеспечили наибольший прирост предела прочности при растяжении $\sigma_b \sim 210$ МПа, а пластичность увеличивалась почти в 3 раза до 31,8% чем у гомогенизированного образца ($\delta \sim 12,7\%$).

В работах [1,7,4] показано, что в процессе ИПДК, происходит выделение мелкодисперсных частиц, за счет которых обеспечивается повышение микротвердости сплавов Mg-1%Zn-0,2%Ca и Mg-1Ca. Установлено, что в диапазоне температур 100÷200°C происходят процессы старения, в результате которых значения микротвердости могут быть повышены еще на 10 %. В работе [6] показано, что в процессе ИПДК сплава Mg-1%Ca произошло частичное разрушение эвтектики корсетного вида и ее растворение в твердом растворе, объемная доля эвтектики снизилась с 6 до 4%, тем самым образуя пересыщенный твердый раствор магния, характеризующийся более близким потенциалом частицам Mg₂Ca, чем обедненный твердый раствор. Методом ПЭМ были обнаружены мелкодисперсные частицы Mg₂Ca. За счет обнаруженных изменений структуры в процессе ИПДК микротвердость образцов сплава Mg-1%Ca была увеличена в 2 раза по сравнению с гомогенизированным состоянием.

В работах [2, 4] показано, что магниевые сплавы Mg-1%Zn-0.2%Ca и Mg-1%Ca с ультрамелкозернистой структурой продемонстрировали совершенно разные коррозионные свойства после ИПД обработки. Ультрамелкозернистый сплав Mg-

1%Ca показал наилучшую коррозионную стойкость, достаточную для использования в качестве материала для имплантата (не более 1 мм/год). Ультрамелкозернистый сплав Mg-1%Zn-0.2%Ca показал самую худшую коррозионную стойкость и разрушился на 4 сутки эксперимента. Обнаруженный парадокс коррозионных свойств этих сплавов нельзя объяснить только измельчением структуры и неравновесными границами. Морфологические параметры частиц, а также изменение разности потенциалов гальванических пар «частица-матрица» при переходе сплава в неравновесное состояние могут влиять на активность механизмов коррозии. Наиболее стойким состоянием сплава Mg-1%Zn-0,2%Ca оказалось гомогенизированное состояние, где скорость коррозии на 32-е сутки составила 0,54 мм/год. Были разработаны режимы термической обработки ультрамелкозернистого сплава Mg-1%Zn-0,2%Ca, которые обеспечивают существенное повышение коррозионной стойкости с сохранением повышенной, по сравнению с исходным состоянием, прочности сплава.

Опубликованные работы полностью отражают основное содержание диссертационной работы. Все основные положения и результаты, выносимые на защиту, отражены в публикациях автора. Статьи опубликованы совместно с научным руководителем и другими членами научного коллектива, а также с коллегами из ведущих зарубежных научных центров.

3. Достоверность полученных результатов и выводов.

Достоверность и надежность полученных результатов обеспечивается непротиворечивостью результатов с основными закономерностями, выявленными при анализе литературных данных, применением современных методов и средств исследования, публикацией основных результатов в рецензируемых научных журналах, их обсуждением на ведущих российских и международных конференциях.

4. Актуальность полученных результатов заключается в следующем:

Одним из перспективных направлений научных исследований в последнее время является разработка биоразтворимых металлических материалов применительно к изготовлению медицинских имплантатов, поскольку в этом случае не требуется повторной операции по удалению отслужившего имплантата.

Среди биоразтворимых металлов особый интерес представляет магний, модуль упругости которого близок к модулю упругости костных тканей человека.

Однако чистый магний имеет низкую прочность, для повышения которого обычно используют легирование. В настоящей работе в качестве легирующих элементов использованы Zn и Ca, поскольку они обладают хорошей биосовместимостью. Добавление этих легирующих элементов ведет к повышению прочности литых магниевых сплавов за счет твердорастворного упрочнения. Однако, большое количество легирующих элементов приводит к появлению вторых фаз, которые ведут к повышению скорости коррозии за счет образования микрогальванических пар между вторыми фазами и магниевой матрицей.

Анализ литературы показал, что перспективным для биомедицинских применений является слаболегированный сплав Mg-1%Zn-0,2%Ca (вес. %). Для сравнения в работе так же были выбраны сплавы Mg-1%Ca и Mg-1%Zn (вес. %). Выбор этих трех сплавов был обусловлен тем, что в сплаве Mg-1%Zn-0,2%Ca ожидалось появление нанодисперсных частиц, имеющих катодный потенциал относительно матрицы, в сплаве Mg-1%Ca - нанодисперсных частиц, имеющих анодный потенциал, а в сплаве Mg-1%Zn – отсутствие частиц, что позволило исследовать коррозионные свойства в сплавах с различным электродным потенциалом нанодисперсных частиц относительно матрицы.

Как известно, для повышения прочностных свойств металлических материалов, могут быть использованы также методы интенсивной пластической деформации (ИПД), которые ведут к формированию наноструктурных и ультрамелкозернистых (УМЗ) состояний, повышению плотности дислокаций, а также выделению нанодисперсных частиц вторых фаз.

В данной работе для наноструктурирования магниевых сплавов были использованы два метода ИПД. Для исследования влияния максимального измельчения микроструктуры на механические характеристики и коррозию. был выбран метод интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК). Однако использование этого метода ограничено малыми размерами получаемых образцов, поэтому в работе был использован также метод равноканального углового прессования (РКУП) для получения объемных заготовок с УМЗ структурой.

Особое внимание уделено исследованию коррозионных свойств выбранных сплавов, поскольку из недавних исследований известно, что формирование УМЗ структуры часто сопровождается повышением скорости коррозии за счет высокой плотности дефектов кристаллической решетки.

5. Научная новизна заключается в следующем:

– Установлены режимы ИПДК, позволяющие сформировать наноструктурное состояние в сплаве Mg-1%Zn-0,2%Ca со средним размером зерна 90 нм, содержащее нанодисперсные частицы $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$, образующееся в процессе интенсивной пластической деформации кручением, отличающееся термической стабильностью до 250°C с одновременным повышением предела прочности и предела усталостной выносливости в 1,8 и 1,2 раза соответственно.

– Выявлены закономерности коррозии в наноструктурных ИПДК образцах Mg-1%Zn-0,2%Ca, Mg-1%Ca, Mg-1%Zn и показана возможность управления их коррозионными свойствами за счет формирования нанодисперсных частиц анодного или катодного типа, образующих гальваническую пару с матрицей.

– Предложены режимы равноканального углового прессования магниевого сплава Mg-1%Zn-0,2%Ca, ведущие к формированию структуры со средним размером зерна 2 мкм, содержащей нанодисперсные частицы размером 20 нм и двойниковые границы, что обеспечило повышение прочности и более низкую скорость коррозии по сравнению с исходным гомогенизированным состоянием сплава.

6. Практическая значимость заключается в следующем:

Определены требования к структуре магниевого сплава Mg-Zn-Ca, которые ведут к высоким прочностным свойствам с сохранением коррозионной стойкости.

Полученные результаты представляют непосредственный интерес для разработки опытно-промышленных технологий изготовления медицинских имплантатов из УМЗ магниевых сплавов системы Mg-Zn-Ca.

Результаты работы показали, что в сплаве Mg-1Zn-0,2Ca формирование УМЗ структуры, содержащей нанодисперсные частицы размером менее 20 нм, обеспечивает предел прочности более 280 МПа, а скорость коррозии 0,65 мм/год, что является перспективным для изготовления медицинских имплантатов для челюстно-лицевой хирургии и травматологии.

7. Ценность научных работ соискателя заключается в том, что поставлена и решена научная задача повышения прочностных характеристик магниевого сплава Mg-1%Zn-0,2%Ca (предел прочности, предел выносливости) за счет формирования УМЗ структуры. Экспериментально установлено взаимосвязь между наноструктурно-фазовым состоянием, механическими и коррозионными свойствами

магниевого сплава Mg-1%Zn-0,2%Ca, Mg-1%Ca и Mg-1%Zn (вес. %). Предложены принципы деформационно-термической обработки, обеспечивающие как прочностных, так и коррозионных свойств, исследуемых магниевых сплавов. Предложенные автором новые научно-обоснованные разработки использования УМЗ биоразлагаемого магниевого сплава Mg-1%Zn-0,2%Ca, определяют перспективы для их практического использования в качестве биомедицинских изделий.

8. Основные результаты, полученные соискателем, отражены в следующих положениях, выносимых на защиту:

1. Режимы обработки магниевых сплавов системы Mg-Zn-Ca методом интенсивной пластической деформации кручением, которые обеспечивают формирование наноструктур с образованием нанодисперсных частиц вторых фаз.

2. Закономерности влияния нанодисперсных частиц в ИПДК образцах сплавов системы Mg-Zn-Ca на термическую стабильность, повышение предела прочности и предела усталостной выносливости.

3. Закономерности управления коррозией наноструктурных ИПДК образцов Mg-1%Zn-0,2%Ca, Mg-1%Ca, Mg-1%Zn, связанные с формированием нанодисперсных частиц вторых фаз анодного или катодного типа, и возможностью повышения коррозионной стойкости сплавов за счет уменьшения количества гальванических пар частица–матрица путем укрупнения частиц.

4. Параметры равноканального углового прессования магниевого сплава Mg-1%Zn-0,2%Ca, обеспечивающие формирование структуры со средним размером зерна 2 мкм, с нанодисперсными частицами вторых фаз размером 20 нм и двойниковыми границами, что обеспечивает повышенную прочность и более низкую скорость коррозии сплава по сравнению с исходным гомогенизированным состоянием и делает перспективным использование этого сплава для медицинских применений.

9. Обоснование выбранных специальностей и отрасли науки диссертации:

Диссертация соответствует паспорту специальности 2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы, по следующим пунктам:

п. 1.2. «Исследование влияния параметров элементов структуры на свойства наноматериалов»;

п. 1.5. «Исследование взаимосвязи химического и фазового составов, структурного состояния с физическими, механическими, химическими, технологическими, эксплуатационными и другими свойствами наноматериалов».

Отрасль науки – технические науки, поскольку приведенные результаты исследований носят прикладной характер и могут быть использованы при разработке получения объемных образцов с УМЗ структурой из биорезорбируемых магниевых сплавов системы Mg-Zn-Ca.

10. Полнота изложения материалов диссертации

По теме диссертации опубликовано 10 научных работ, в том числе 2 статьи опубликовано в рецензируемых журналах из списка ВАК РФ, 4 входящих в международные базы цитирования Web of Science и Scopus, 4 статьи входят в базу цитирования РИНЦ. Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных автором, достаточная. Общий объем публикации 64 печатных листа, авторский вклад 36 печатных листов.

Статьи в российских и международных журналах, включенных в Перечень ВАК при Минобрнауки России:

1. Khudododova, G.D. The structure and mechanical properties of biomedical magnesium alloy Mg–1%Zn–0.2%Ca / G.D. Khudododova, O.B. Kulyasova, R.K. Nafikov, R.K. Islamgaliev // Frontier Materials & Technologies. – 2022. №. 2. – Pp. 105–112. (2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы).

2. Худододова Г.Д. Прочностные и коррозионные свойства УМЗ сплава Mg-Zn-Ca / Г.Д. Худододова, О.Б. Кулясова, Р.К. Исламгалиев // Наноиндустрия. – 2022. 15, 7-8 – С. 426-433. (2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы).

Другие публикации по теме диссертации:

3. Kulyasova O.B. Effect of microstructure refinement on the corrosion behavior of the bioresorbable Mg-1Zn-0.2Ca and Mg-1Ca alloys / O.B. Kulyasova, G.D. Khudododova, G.S. Dyakonov, Y. Zheng, R.Z. Valiev // Materials. – 2022. 15 6749. (Scopus, WoS, Q2).

4. Kulyasova O.B. Characterization and the corrosion behavior of the bioresorbable Mg-1Ca alloy / O.B. Kulyasova, G.D. Khudododova, G.S. Dyakonov, J.V. Bazhenova, R.Z. Valiev // Materials. Technologies. Design. – 2022. 4, 3 – С. 13-23.

5. Худододова Г.Д. Влияние структурных изменений на механические свойства сплава Mg-1%Zn, обработанного методом РКУП / Г.Д. Худододова, О.Б. Кулясова // Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования. – 2022. – №3. – С. 107-111.

6. Khudododova G.D. Microstructure and mechanical properties of the Mg–Zn–Ca biodegradable alloy after severe plastic deformation / G.D. Khudododova, O.B. Kulyasova, R.K. Islamgaliev, R.Z. Valiev // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2019. 672. 012030. (Scopus)

7. Kulyasova O.B. Nanostructured bioresorbable Mg alloys for medical application / O.B. Kulyasova, V.R. Mukaeva, G.D. Khudododova, R.K. Islamgaliev, E.V. Parfenov // Materials. Technologies. Design. – 2021, – № 3. – С. 49-55.

8. Kulyasova O.B. Structure and strength of Zn-Li-Mg alloy processed by high pressure torsion / O.B. Kulyasova, G.D. Khudododova, R.K. Islamgaliev // Material Science. Non-Equilibrium phase transformation. Varna, Bulgaria. – 2021.

9. Nafikov R.K. Microstructural assessment, mechanical and corrosion properties of a Mg-Sr alloy processed by combined severe plastic deformation / R.K. Nafikov, O.B. Kulyasova, G.D. Khudododova, N.A. Enikeev // Materials. – 2023. 16. 2279. (Scopus, WoS, Q2).

10. Худододова Г.Д. Исследование механических свойств и коррозионной стойкости биомедицинского магниевого сплава Mg–1%Zn–0,2%Ca, после интенсивной пластической деформации // Г.Д. Худододова, М. Икрамова, О.Б. Кулясова, Р.К. Исламгалиев // Третья Международная школа-конференция молодых ученых «Кайбышевские чтения» Уфа. 16-20 октября. – 2023. – С. 148.

Диссертация Худододовой Г.Д. соответствует п. 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней»:

– отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем ученых степеней работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации;

– соискатель ссылается на авторов и источники заимствования.

Диссертация Худододовой Г.Д. на тему «Механические свойства и коррозионная стойкость биорастворимых наноструктурных магниевых сплавов системы Mg - Zn - Ca» рекомендуется к защите на соискание ученой степени

кандидата технических наук по научной специальности 2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы.

Заключение принято на расширенном заседании кафедры материаловедения и физики металлов совместно с научно-исследовательским институтом физики перспективных материалов ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий», 13.12.2023 г., протокол №5.

Присутствовало на заседании 34 человек, в том числе 9 докторов наук.

Результаты голосования: «за» – 34 человек, «против» – нет, «воздержалось» – нет.

Д.т.н., профессор

заведующий кафедрой МиФМ _____ Парфенов Евгений Владимирович

Ученый секретарь

Ученого совета Университета _____ Ефименко Наталья Вячеславовна

