

**ОТЗЫВ  
ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА  
к.т.н. Комиссарова А. А.**

на диссертацию на соискание степени кандидата технических наук  
Мягких П.Н. на тему «Влияние структурообразующих факторов на кинетику процессов  
деградации магниевого сплава медицинского назначения ZX10»

**Актуальность диссертационной работы**

Диссертация Мягких П.Н. посвящена изучению влияния структурообразующих факторов на кинетику процессов деградации магниевого сплава медицинского назначения ZX10. На данный момент во всем мире ведутся разработки в области создания металлических хирургических имплантатов, способных растворяться в теле человека. Несмотря на большое количество публикаций по данной тематике, многие ее аспекты до сих пор остаются предметом оживленных дискуссий. В частности, до конца не исследовано влияние таких структурообразующих факторов, как частицы включений и вторичных фаз, а также кристаллографическая ориентация зерна.

Считается, что влияние частиц примесных включений и вторичных фаз на процессы растворения магниевых сплавов в основном негативное. В научной литературе содержатся сведения, что эти частицы, имея как правило более положительный по отношению к магнию электродный потенциал, провоцируют электрохимическую коррозию, тем самым ускоряя процессы растворения и способствуя появлению язв. Касательно влияния кристаллографической ориентации существует плюрализм мнений и полученные экспериментальные данные различных исследовательских групп иногда противоречат друг другу.

Данные полученные Мягких П.Н. в ходе выполнения диссертационной работы позволяют не только с уверенностью говорить о влиянии вышеперечисленных факторов, но дать теоретическое обоснование механизмов наблюдаемых явлений с точки зрения фундаментальной физики. Ввиду вышесказанного актуальность диссертационной работы становится очевидной, поскольку до сих пор не удавалось установить четкого влияния перечисленных факторов на процессы растворения и привести ему теоретическое обоснование.

**Общая характеристика работы**

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы, содержащего 85 наименований. Диссертация изложена на 153 страницах машинописного текста, включает 88 рисунков, 8 таблиц и 1 приложение.

Во введении дана общая характеристика проблемы исследования, обоснована актуальность выбранной темы, определены объект и предмет исследования, поставлена цель научного исследования, сформулированы задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, приведены сведения апробации результатов исследования, наличие публикаций по теме работы, личном вкладе автора, объёме и структуре работы.

Первая глава посвящена аналитическому обзору литературных данных: подробно рассмотрены основные металлические материалы, применяемые в медицине, а также методологические аспекты применительно к испытанию магния и его сплавов медицинского назначения. Особое внимание уделено проблеме неравномерного растворения магниевых сплавов.

Во второй главе представлены исчерпывающие сведения о материалах и методах, применяемых в диссертации, в том числе описаны химический состав и структура материалов, приведено использованное оборудование, в том числе оригинальное.

Третья глава посвящена описанию результатов лабораторных испытаний в условиях, максимально приближенных к условиям внутри человеческого организма. Показано что



сплав ZX10 в обоих состояниях (литом крупнозернистым и ультрамелкозернистым, УМЗ) на базе испытания 7 суток демонстрируют 3 стадии процесса растворения: на первой стадии идет интенсивная пассивация поверхности, сопровождающаяся интенсивным выходом водорода, на второй стадии происходит замедленное общее растворение, а на третьей стадии в результате активации процесса язвобразования кривая выхода водорода резко устремляется вверх. Характерно, что скорость растворения, определенная по двум независимым методам (гравиметрии и по выходу водорода), у сплава в УМЗ состоянии существенно ниже, чем у литого. Исследование морфологии поврежденной поверхности показало, что она для обоих состояний металла преимущественно состоит из язв, однако у литого сплава намного больше и количество язв и их максимальная глубина, что хорошо согласуется с результатами методов гравиметрического анализа и по выходу водорода.

Наиболее интересные результаты получены в четвертой главе в результате прецизионного исследования связи кристаллографической ориентации и частиц вторичных фаз с процессами растворения магниевых сплавов. Благодаря наложению карт растворения поверхности, полученные в результате видеосъемки поверхности образца во время испытаний, на карты распределения кристаллографической ориентации было убедительно показано, что рост характерных для сплава ZX10 нитевидных повреждений осуществляется по нормали к базальной плоскости 0001. Кроме того, автором установлено образование на поверхности нитевидных повреждений еще одного типа, которые имели малую толщину порядка 1-2 мкм и, в отличие от повреждений первого типа, располагались перпендикулярно нормали к базальной плоскости.

Наиболее интересный результат был получен при исследовании роли частиц: вокруг частиц вторичных фаз независимо от их химического состава и электродного потенциала образуется округлая зона улучшенной пассивации, процессы растворения в которой существенно ингибированы. Размер такой зоны на порядки больше размера частицы, а ее появление автор связывает высоким уровнем pH в микрообъемах коррозионной среды у поверхности металла.

Пятая глава посвящена попытке использования на практике обнаруженного в четвертой главе эффекта улучшенной пассивации: была выдвинута гипотеза о возможности создания такой зоны искусственной путем за счет точечной имплантации в поверхность магниевых сплавов порошков металлов с более положительным электродным потенциалом. Экспериментальная проверка указанной гипотеза получила полное подтверждение в случаях внедрения в сплав порошков меди, серебра и висмута.

### **Научная новизна диссертации**

- Экспериментальные результаты количественной и качественной оценки повреждений, образованных под действием агрессивной среды, применительно к биорезорбируемому сплаву ZX10, находящемуся в различных микроструктурных состояниях, являются новыми и позволили охарактеризовать кинетику и стадийность процесса их деградации в условиях, имитирующих условия человеческого организма;
- Безусловно, новым результатом является установление наличия двух различных типов пространственно-ориентированных повреждений и доказательство зависимости направления их распространения от кристаллографической ориентации зерна в исследуемых материалах;
- Впервые обнаруженный на примере сплава ZX10 эффект образования зоны улучшенной пассивации вокруг частиц вторичных фаз имеет не только теоретическое, но большое практическое значение. Разработанная модель и теоретическое объяснение механизма формирования зоны улучшенной пассивации исходя из значений электродного потенциала матрицы и частицы, являются оригинальными и требуют дальнейшего более детального описания и доказательства;



- Экспериментально доказана возможность создания искусственной зоны улучшенной пассивации за счет внедрения в поверхность сплава ZX10 порошка металлов с положительным электродным потенциалом.

### **Степень обоснованности научных положений, достоверность результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации**

Применение *In-situ* методов определения скорости растворения, а также видеомониторинга поверхности образца в ходе выполнения исследования, позволило не только детально отследить кинетику процесса деградации материала в условиях, близким к условиям внутри человеческого тела, но и совместно с современными способами исследования структуры материала, такими как EBSD-анализ, энергодисперсионная спектроскопия и микроскопия зонда Кельвина, данные методы открыли возможность в режиме реального времени наблюдать развитие коррозионных повреждений вокруг конкретных частиц и в теле зерен конкретной ориентации. Именно сочетание передовых методик предварительного исследования структуры с *In-situ* методами, позволяющими получать данные о процессах на поверхности материала прямо во время эксперимента позволило определить влияние структурообразующих факторов на скорость растворения и формирование повреждений под действием агрессивной среды.

Что касается предложенного в диссертации способа формирования зон улучшенной пассивации, несмотря на приведенные в работе экспериментальные данные, нельзя с уверенностью говорить о его применимости к широкому спектру материалов, поскольку экспериментальная проверка производилась только на литом сплаве марки ZX10. Тем не менее, следует отметить, что такой нестандартный подход выглядит новым для данной области науки и открывает перспективы управления процессом растворения биорезорбируемых имплантатов.

### **Практическая значимость**

Представленные в диссертации данные представляют высокую ценность для создания отечественных биорезорбируемых имплантатов из магниевых сплавов. Подобные изделия на территорию РФ до недавнего времени поставлялись исключительно из-за рубежа. К работе приложен акт внедрения результатов диссертации в производственные процессы ООО «МТК» - компании, занимающейся медицинскими хирургическими изделиями, в т.ч. биорезорбируемыми винтами для остеосинтеза.

### **Соответствие паспорту специальности и отрасли наук**

Диссертационное исследование соответствует пунктам паспорта специальности 1.3.8 «Физика конденсированного состояния», отрасль науки – технические науки: 4) Разработка экспериментальных методов изучения физических свойств и создание физических основ промышленной технологии получения материалов с определенными свойствами; 6) Установление закономерностей влияния технологии получения и обработки материалов на их структуру, механические, химические и физические свойства, а также технологические свойства изделий, предназначенных для использования в различных областях промышленности и медицины.

Представленные в работе результаты имеют не только теоретически важное значение, но и хорошие перспективы практического применения, обладают признаками РИД, что и позволило подать заявку на патент и является важным аргументом для присвоения степени кандидата технических наук.

### **Уровень апробации**

Основные результаты и положения диссертации прошли многократное обсуждение на целом ряде международных и всероссийских конференций и опубликованы в 12 изданиях,



7 из которых в высокорейтинговых журналах, индексируемых Scopus и WoS, в т.ч. 5 рекомендованных ВАК РФ.

### **Замечания и недостатки работы**

- Разделе «Материалы для исследования» не приведены данных о шихтовых материалах, которые были использованы при выплавке экспериментальных сплавов. Это крайне важно для оценки результатов коррозионных испытаний. В качестве примера: в работе идет описание механизма роста коррозионных язв: «...в определенных местах может быть связан и с наличием различных включений, сформировавшихся как при кристаллизации расплава, так и привнесенных извне в процессе плавки и получения заготовки». Это также подтверждает необходимость описания технологии приготовления образцов;

- в этом же разделе при описании состояний материала указаны только описание виды термомеханической обработки: всесторонняя изотермическая ковка и последующая осадка, ВИК+О, но параметры самих режимов получения экспериментальных образцов для исследования не приведены;

- на рисунке 2.5 приведены изображения частиц примесей, которые описаны как примеси Fe и Al, окруженные толстой оболочкой из Zr. При этом, как мне известно, Zr может образовывать фазы с указанными элементами, например,  $Al_3Zr$ . Подтверждение того, что это именно оболочка в работе не приведено;

- в разделе описания коррозионных испытаний указано, что температура коррозионного раствора Рингера поддерживалась на уровне 24 °С. Так как исследуемые магниевые сплавы являются медицинского назначения, то вполне логично было бы проводить коррозионные испытания при температуре человеческого тела – 37 °С;

- на рисунке 4.3 отсутствуют размерные маркеры, что не позволяет даже ориентировочно оценить размеры коррозионных язв;

- на странице 80 идет описание результатов на литых образцах, на которых выявлены нитевидные повреждения. Образцы с такими повреждениями надо было исключить из эксперимента и повторить исследования. На крупных литых зернах коррозионное поведение может идти по одному механизму, а на мелких после деформационной обработки механизм может сильно отличаться;

- страница 96: как мне кажется, не совсем верно выбран сплав для исследования. Если автор работы хотел понять, как влияет наличие фаз помимо твердого раствора магния, надо было получить эти фазы в достаточном количестве. Дело в том, что в любом магниевом сплаве в силу наличия примесных элементов (Fe, Si, Cu, Zr и др.) всегда присутствуют фазы, образуемые ими. Кроме того, ряд этих фаз, например, соединения Fe, Si, Zr между собой образуют фазы задолго до того, как магний начинает кристаллизоваться, так как являются тугоплавкими, то есть находятся в жидкости до кристаллизации основных фаз сплава. Это может привести к тому, что наблюдаемые автором диссертационного исследования в структуре сплава фазы  $Mg_2Ca$  и тройная фаза Mg-Zn-Ca могут вырасти на этих самых тугоплавких частицах. Именно поэтому, несмотря на то, что при рассмотрении трех разных частиц имелись как выступающие в качестве анода по отношению к магниевому твердому раствору, так и в качестве катода формирование очага коррозионного поражения происходило одинаковым образом;

- рисунок 4.34: следует учитывать, что результаты, полученные в работе, характеризуют начальные стадии коррозии. Когда коррозионные поражения достигают значительных размеров, по всей видимости, кристаллографическая ориентация отдельных зерен не оказывает значительного влияния. Иначе как объяснить глубокие раковины 500 и более мкм в длину в материалах с размером зерна 3-5 мкм;

- рисунок 4.43: трещины в пленке возникают по тем же самым причинам, по которым, в том числе, магний склонен к возгоранию. Известно, что объем оксида, формирующегося при окислении магния меньше, чем объем магния, пошедшего на этот процесс



(коэффициент Пиллинга-Бэдвортса меньше единицы). По всей видимости аналогичное явление наблюдается и для продуктов коррозии.

### Заключение

Все изложенные в отзыве замечания являются незначительными и не влияют на научную ценность работы. Результаты работы докладывались на множестве международных научных конференций и представлены в 12 публикациях, в том числе 7 в авторитетных отечественных и зарубежных изданиях, входящих в базы индексирования Скопус и Web of Science, две из которых – в журналах первого квартиля. Работа имеет связь с несколькими научными проектами, включая гранты РФФИ, ФСИ и РНФ, причем диссертант в них является руководителем.

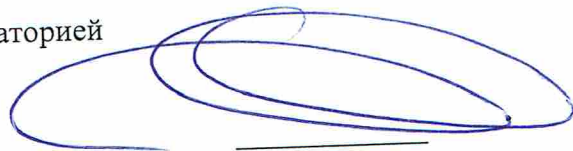
Диссертация Мягких П.Н. представляет собой законченную научную работу, результаты которой имеют большое значение как для медицины, так и для раздела физики, посвященного металлическим материалам.

Содержание автореферата полностью соответствует содержанию диссертации.

Считаю, что диссертационная работа Мягких П.Н. на тему «Влияние структурообразующих факторов на кинетику процессов деградации магниевого сплава медицинского назначения ZX10» соответствует научной специальности 1.3.8 «Физика конденсированного состояния», а также п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением правительства Российской Федерации 24 сентября 2013 г., №842, а автор работы – присуждения степени кандидата технических наук.

Автор отзыва дает согласие на обработку персональных данных.

Официальный оппонент,  
заведующий научно-исследовательской лабораторией  
«Гибридные наноструктурные материалы»,  
кандидат технических наук  
Комиссаров Александр Александрович



Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет МИСИС (НИТУ МИСИС)», 119049, г. Москва, Ленинский проспект, дом 4, стр. 1.

Тел. +7 495 955 00 32 email [kancela@misis.ru](mailto:kancela@misis.ru)

Дата: «15» ноября 2023 г.

ПОДПИСЬ \_\_\_\_\_ ЗАВЕРЯЮ  
Проректор по науке и общим вопросам  
НИТУ МИСИС \_\_\_\_\_ М. Исаев

