

ВІДГУК

офіційного опонента Дурягіної Зої Антонівни
на дисертаційну роботу **ТКАЧУКА Олега Володимировича**
«Наукові основи підвищення функціональних властивостей поверхневих шарів титанових сплавів медичного призначення»,
подану на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук
зі спеціальності 05.02.01 – Матеріалознавство

1. Актуальність теми дисертації.

Матеріали, з яких виготовляють імпланти, повинні характеризуватися високою зносотривкістю, корозійною тривкістю, міцністю, нетоксичністю та біоінертністю. Зокрема, титан і сплав на його основі VT6 (Ti-6Al-4V) використовують для виготовлення імплантів. Ці сплави володіють кращою корозійною тривкістю та біосумісністю порівняно з іншими біоматеріалами, такими як нержавні сталі та сплави системи Co-Cr-Mo. При цьому в процесі імплантації титанових імплантів у фізіологічне середовище людського організму стабільність природного оксидного шару може порушуватися, призводячи до вивільнення іонів металу. Це, своєю чергою, отруєє організм і викликає відторгнення імплантату.

Одним зі шляхів подолання вищевказаних проблем є формування модифікованого поверхневого шару в процесі азотування чи оксинітрування в контрольованому газовому середовищі. До перспективних методів створення біосумісних покриттів відноситься також плазмо-електролітне оксидування. Отже, мета дисертаційної роботи сформульована коректно. Вона полягає у розробці наукових засад інженерії поверхні титанових сплавів медичного призначення з використанням методів дифузійного насичення елементами втілення (азотом і киснем) та плазмо-електролітного оксидування для формування модифікованих (нітридних і оксинітридних) шарів і гідроксиапатитних покриттів із підвищеними біосумісними, зносо- та антикорозійними характеристиками.

2. Загальна характеристика дисертаційної роботи.

Дисертаційна робота Ткачука О.В. складається зі вступу, 7 розділів, загальних висновків, переліку використаних джерел (344 найменувань) та 4 додатків (зокрема, акт про використання результатів досліджень і 2 патенти України). Загальний обсяг роботи становить 377 сторінок, в тому числі 232 рисунки та 45 таблиць.

У вступі обґрунтована актуальність теми дисертації, сформульована мета та задачі роботи, охарактеризовано об'єкт, предмет і методи досліджень,

представлена наукова новизна та практична цінність отриманих результатів. Показано зв'язок дисертаційної роботи з науковими програмами, планами, темами. Наведено перелік публікацій за темою дисертації, показано особистий внесок здобувача та апробація результатів досліджень, зазначено обсяг дисертаційної роботи.

У першому розділі представлено аналіз сучасного стану проблеми інженерії поверхні титанових сплавів медичного призначення для підвищення їх функціональних характеристик, в тому числі біосумісності, зносо- та корозійної тривкості. Розглянуто приклади застосування титанових сплавів у медицині, проаналізовано основні методи поверхневого зміцнення, які забезпечують формування біоінертних (нітридних, оксинітридних) і біоактивних (гідроксиапатитних) покриттів із зазначенням їх переваг і недоліків. На основі аналізу літературних джерел сформульовано мету та завдання дисертаційної роботи.

У другому розділі представлено характеристики досліджуваних титанових сплавів, наведено методи поверхневого модифікування (азотування та оксинітрування у контрольованих газових середовищах, плазмо-електролітного оксидування у кислому та лужному середовищах). У роботі використано комплексні методи досліджень структури і властивостей модифікованих поверхневих шарів, таких як рентгеноструктурні, електронно-мікроскопічні, спектральні, трибологічні, корозійні, біологічні тощо.

У третьому розділі встановлено вплив температурно-часових і газодинамічних параметрів процесу газового азотування на формування структурно-фазового стану поверхневих шарів титанових сплавів медичного призначення. Вивчено трибологічну поведінку та встановлено механізми зношування для титанового сплаву ВТ6 з нітридними шарами у парі тертя з надвисокомолекулярним поліетиленом. В якості модельного середовища використовували синовіальну рідину (10% водний розчин хондроїтину сульфату). Вивчали також корозійну поведінку створених поверхневих шарів у фізіологічних розчинах (0,9% NaCl, розчини Рінгера та Тірде) за температур нормального та запального стану людського організму.

У четвертому розділі обґрунтовано переваги технічно чистого титану марки ВТ1-0 відносно титанового сплаву ВТ6 (Ti-6Al-4V) для використання в якості елемента ендопротезів за біосумісністю, корозійною тривкістю та вартістю. Процес азотування титану проведено в широкому діапазоні температурно-часових і газодинамічних параметрів. Досліджено вплив структурно-фазового стану сформованих шарів на трибологічні властивості у фізіологічному середовищі. Показано ефективність використання титанової головки ендопротеза, азотованої за розробленим режимом насичення, у парі тертя з надвисокомолекулярним поліетиленом на стенді-імітаторі біомеханічного руху людини.

У п'ятому розділі представлено наукові підходи до формування оксинітридних шарів на титанових сплавах медичного призначення насиченням із контрольованого азоткисневмісного газового середовища. Термодинамічними розрахунками встановлено підвищення стабільності оксинітриду титану зі збільшенням вмісту кисню. Вивчено особливості структури оксинітридного шару, сформованого на титановому сплаві VT6. Підтверджено, що збільшення вмісту кисню в оксинітриді титану призводить до покращення корозійної тривкості у фізіологічному середовищі та біосумісності сплаву.

У шостому розділі вивчено формування біоактивних покриттів на титані при плазмо-електролітному оксидуванні залежно від складу електроліту, напруги та тривалості осадження. Показано вплив концентрації гідроксиду калію в електроліті на характеристики утвореного шару гідроксиapatиту та його опір корозії у розчині Рінгера. Встановлено вищу ефективність лужного електроліту порівняно з кислим для утворення гідроксиapatитних покриттів із регламентованою морфологією поверхні та певним співвідношенням кальцію до фосфору.

У сьомому розділі вивчено закономірності формування гідроксиapatитних покриттів на поверхні попередньо азотованих і оксинітрованих титанових сплавів медичного призначення методом плазмо-електролітного оксидування в лужному електроліті. Показано, що зменшення ступеня стехіометрії мононітриду титану сприятливіше для утворення фази гідроксиapatиту. Встановлено, що гідроксиapatитне покриття формується інтенсивніше на базовому шарі нітриду Ti_2N , порівняно з мононітридом TiN_x , за рахунок його слабшого ковалентного зв'язку. При цьому значення модуля Юнга такого покриття співмірне зі значенням модуля Юнга для кортикальної кістки. Показано, що зі збільшенням вмісту кисню в попередньо сформованому оксинітриді титану співвідношення Ca/P у гідроксиapatитному покритті наближається до співвідношення, характерного для біологічного гідроксиapatиту. Запропоновано механізм формування гідроксиapatитних покриттів на поверхні титанових сплавах медичного призначення з нітридними та оксинітридними шарами.

У висновках сформульовані найвагоміші результати проведених дисертантом досліджень, які підкреслюють наукову цінність роботи.

У додатках представлено документи, що підтверджують практичну цінність роботи (патенти та акт про використання результатів досліджень), а також список праць, опублікованих за темою дисертації.

Дисертація є завершеною науковою працею.

3. Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації, їх достовірність.

Обґрунтованість і достовірність наукових положень, висновків і рекомендацій, наведених у дисертації, забезпечується проведенням автором аналізом наукових праць вітчизняних і зарубіжних учених; коректною постановкою завдань досліджень; результатами проведених експериментальних досліджень з використанням сучасних методів досліджень та інструментарію для їх реалізації; відтворюваністю результатів і точністю вимірювань. Це підтверджується результатами наукових праць, опублікованих у наукових фахових виданнях України та періодичних міжнародних виданнях, що входять до наукометричних баз даних Scopus і Web of Science та апробаціях одержаних результатів на вітчизняних і міжнародних науково-технічних конференціях. Достовірність роботи підтверджується відповідністю наукових положень, висновків і рекомендацій встановленим вимогам МОН України щодо оформлення та змісту дисертаційних досліджень.

4. Наукова новизна одержаних результатів.

1. Вперше встановлено закономірності впливу структурно-фазового стану модифікованих шарів, сформованих на титанових сплавах медичного призначення дифузійним насиченням із контрольованого азотвмісного газового середовища на їх функціональні властивості. Зокрема, опір зношуванню азотованого титанового сплаву з Ti_2N -шаром у трибопарі з надвисокомолекулярним поліетиленом у 10% водному розчині хондроїтину сульфату підвищується у 2,5 рази, натомість опір корозії у розчинах, що моделюють фізіологічне середовище, у 1,5...4 рази поступається азотованому сплаву з поверхневим TiN_x шаром.

2. Розвинуто наукові підходи до формування поверхневих шарів на титанових сплавах медичного призначення насиченням із контрольованого азоткисневмісного газового середовища. Встановлено закономірності оксинітрування за умов конкурування процесів оксидування та нітридоутворення, що дає змогу керувати структурно-фазовим станом і функціональними властивостями поверхневих шарів. Показано визначальний вплив кисню в оксинітриді титану на опір корозії у фізіологічному середовищі: найвищий опір забезпечує шар складу $TiN_{0,36}O_{0,64}$.

3. Вперше встановлено структурні особливості сформованого насиченням із контрольованого азоткисневмісного газового середовища поверхневого шару на титанових сплавах: наявність численних дефектів двійникування, упаковки та дислокацій у площинах (110) фази типу $\delta-TiN_x$ є

наслідком проникнення кисню в кристалічну ґратку із заміщенням атомів азоту атомами кисню та утворенням фази TiN_xO_{1-x} .

4. Вперше встановлено біосумісність *in vitro* поверхневих шарів на титанових сплавах медичного призначення, модифікованих киснем і азотом. Показано, що азотована поверхня на базі мононітриду титану складу, наближеного до стехіометричного та модифікована киснем (60...65 ат.%) поверхня титану в кристалічній ґратці оксинітриду ефективна для адгезії та проліферації клітин.

5. Вперше встановлено ефективність лужного (рН=14) електроліту (КОН + гідроксиапатит) для формування шару гідроксиапатиту плазмо-електролітним оксидуванням на поверхні титанових сплавів медичного призначення з регламентованою морфологією поверхні (шорсткістю, поруватістю) та співвідношенням Ca/P=1,69, близьким до кісткової тканини.

6. Вперше розроблено біоактивні композиційні покриття на поверхні титанових сплавів поєднанням методів дифузійного насичення з азоткисневмісного газового середовища та ПЕО в лужному електроліті (КОН + гідроксиапатит), що підвищує на порядок опір корозії у фізіологічному середовищі та забезпечує значення модуля Юнга на рівні значення кортикальної кістки.

5. Практичне значення роботи.

Розроблено етапи режиму азотування для поверхневого модифікування титанових (BT1-0) компонентів ендопротезів сферичної форми, який забезпечує зменшення на один порядок інтенсивності зношування UHMWPE компонента в плазмі крові та у 6 разів коефіцієнта тертя (патент України на корисну модель № 159948 від 24.07.2025 р.), а також спосіб оксинітрування титанових сплавів для забезпечення широкої колірної гами поверхні (патент України на корисну модель № 65352 від 12.12.2011 р.).

Здійснено апробацію поверхнево модифікованого титанового компонента пари тертя штучного суглоба сферичної форми на стенді-імітаторі біомеханічного руху людини Т-24 і показано, що трибопара «азотований титан BT1-0 – UHMWPE» забезпечує у 3 рази більший ресурс порівняно з використовуваною в імплантології трибопарою «CoCrMo – UHMWPE».

Встановлено склад лужного електроліту (1М КОН + гідроксиапатит) і параметри плазмо-електролітного оксидування (160 В, 1хв) за імпульсного режиму оброблення для утворення на поверхні технічно чистого титану BT1-0 біоактивних гідроксиапатитних покриттів регламентованих параметрів (товщина до 100 мкм, шорсткість поверхні 1...2 мкм та поруватість 14...16%).

Встановлено, що рівень біосумісності композиційних (оксинітрид+гідроксиапатит) покриттів забезпечується формуванням

оксинітридів титану з вмістом кисню 60...65 ат.%, а остеоінтеграції – формуванням поверхневого шару гідроксиапатиту зі співвідношенням Ca/P, близьким до кісткової тканини, з регламентованою морфологією поверхні (шорсткістю, поруватістю і середнім розміром пор).

6. Впровадження результатів.

За розробленим способом поверхневого модифікування проведено обробку головок з технічно чистого титану VT1-0, а також імплантів кісток зап'ястка та колінного суглобу, які передано для досліджень *in vivo*.

Підприємством ТОВ «ЕЙ БІ ЕМ ТЕХНОЛОДЖІ» рекомендовано поєднувати методи дифузійного насичення та плазмо-електролітної обробки в лужному електроліті для формування комплексних біосумісних кальційфосфатних покриттів на поверхні титанових сплавів медичного призначення, що можна використати при виробництві імплантів, особливо враховуючи збільшення кількості пацієнтів з травмами, отриманими під час бойових дій.

7. Повнота викладу основних результатів роботи в наукових фахових виданнях.

Отримані дисертантом наукові результати, представлені в дисертаційній роботі, повністю висвітлені в опублікованих працях у високореєтингових журналах та апробовані на міжнародних і вітчизняних науково-технічних конференціях.

За темою дисертаційної роботи опубліковано 50 наукових праць, з них 1 монографія, 1 розділ в англійській монографії, 29 статей у наукових фахових виданнях України та періодичних виданнях інших держав (в тому числі 24 у виданнях, що входять до наукометричних баз даних Scopus і Web of Science, з них 6 у журналах квартилю Q1, 8 – Q2 та 10 – Q3), 17 у матеріалах і тезах доповідей міжнародних і вітчизняних науково-технічних конференцій, 2 патенти України на корисну модель. Індекс Гірша автора становить 12.

8. Зауваження та коментарі до дисертації:

1. Ефективність азотування залежить від хімічного складу та фазового стану поверхневих шарів підкладки. По тексті дисертації не наведено пояснень щодо кінетики структуроутворення під час азотування досліджуваних сплавів.

2. У методичній частині підрозділу 2.4.3 розділу 2, де представлені параметри шорсткості поверхні, необхідно було зазначити, що вони означають.

3. В роботі не наведено аргументацію використання трибопари «азотований титан марки ВТ1-0 / надвисокомолекулярний поліетилен» для оцінки ефективності азотування на трибологічні властивості.

4. Чи оцінювали ви адгезію сформованих нітридних шарів до підкладки, бо саме цей параметр відповідає за стабільність трибологічних властивостей сформованих покриттів.

5. При вивченні впливу оксинітридних шарів, сформованих на поверхні титанового сплаву ВТ6, на корозійну тривкість та цитосумісність (розділі 5, підрозділи 5.4.2 і 5.8) не вказано, як здійснювалася ідентифікація оксинітридів титану.

6. Які методичні відмінності існують між насиченням у розрідженій повітряній суміші та азоткисневмісній газовій суміші та як це впливає на формування оксинітридних шарів?

7. У розділі 7 (стор. 310) вказано, що корозійна тривкість покриття $Ti_2N+ГА$ у розчині Рінгера вища порівняно з покриттям $TiN_{0,66}+ГА$, що пов'язано з його більшою товщиною та меншою поруватістю. Це викликає сумніви, оскільки виходячи з рис. 7.23, обидва покриття мають приблизно однакову товщину. Можливо, гідроксиапатитне покриття, осаджене на Ti_2N , має вищу корозійну тривкість за рахунок більшого вмісту Са, Р і О у покритті?

Вищевказані зауваження не зменшують загальної позитивної оцінки дисертаційної роботи з точки зору наукового та практичного значення.

Загальний висновок.

Вважаю, що дисертаційна робота Ткачука Олега Володимировича «Наукові основи підвищення функціональних властивостей поверхневих шарів титанових сплавів медичного призначення», подана на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук зі спеціальності 05.02.01 – матеріалознавство, є завершеною кваліфікаційною науковою працею з новими науковими та практичними результатами, що раніше не захищалися. В роботі вирішено важливу науково-технічну проблему підвищення біосумісних, зносо- та протикорозійних характеристик титанових сплавів медичного призначення шляхом формування відповідного структурно-фазового стану нітридних і оксинітридних шарів дифузійним насиченням з контрольованого газового середовища та гідроксиапатитних покриттів, створених плазмо-електролітним оксидуванням.

Дисертація Ткачука О.В. повністю відповідає паспорту спеціальності 05.02.01 – матеріалознавство. Реферат дисертації повністю відображає її основні наукові та практичні положення. За актуальністю, науковою новизною та практичним значенням отриманих результатів, обґрунтованістю та достовірністю наукових положень, результатів і висновків дисертаційна робота відповідає вимогам пунктів 7 та 9 «Порядку присудження та позбавлення

наукового ступеня доктора наук», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 17 листопада 2021 року № 1197 (зі змінами, внесеними згідно з постановами Кабінету Міністрів України № 502 від 19.05.2023 р., № 507 від 03.05.2024 р. та № 928 від 30.07.2025 р.), а її автор Ткачук Олег Володимирович заслуговує присудження йому наукового ступеня доктора технічних наук зі спеціальності 05.02.01 – матеріалознавство.

Офіційний опонент:

доктор технічних наук, професор,
професор кафедри матеріалознавства
та інженерії матеріалів
Національного університету
«Львівська політехніка»,
заслужений діяч науки і техніки України

Зоя ДУРЯГІНА

Підпис професора Зої Дурягіної засвідчую:

Вчений секретар університету



Роман БРИЛИНСЬКИЙ

Отримано

17.03.2026р