

До спеціалізованої вченої ради Д 35.226.02
у Фізико-механічному інституті
ім. Г.В. Карпенка НАН України

ВІДГУК

офіційного опонента 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 за спеціальністю 05.02.01 – матеріалознавство

Актуальність обраної теми, відповідність роботи спеціальності 05.02.01 – матеріалознавство, новизна досліджень та отриманих результатів.

Актуальність теми дисертаційного дослідження зумовлена широким використанням титанових сплавів у сучасній інженерії та медицині, що обумовлено їх високою питомою міцністю та корозійною стійкістю. Водночас, незважаючи на притаманні їм біосумісні властивості, експлуатація титанових сплавів у біологічному середовищі супроводжується низкою проблем. Зокрема, природна оксидна плівка, яка формується на їх поверхні, має недостатні механічні характеристики та обмежену стабільність у фізіологічних умовах, що може призвести до ускладнень під час функціонування імплантів.

У цьому контексті особливої уваги набувають дослідження, спрямовані на підвищення експлуатаційних та біомедичних характеристик титанових сплавів шляхом модифікації їх поверхні. Одним із ефективних підходів є формування захисних покриттів, здатних запобігати вивільненню потенційно токсичних іонів легувальних елементів.

Серед сучасних методів поверхневої обробки перспективним є метод плазмо-електролітного оксидування (ПЕО), який дозволяє формувати покриття з керованими фізико-механічними та функціональними властивостями за рахунок варіювання складу електроліту та технологічних параметрів процесу.

З огляду на викладене, тема дисертаційної роботи О.В. Ткачука є актуальною, має важливе наукове значення та практичну спрямованість.

Ступінь обґрунтованості, достовірності та новизна кожного з наукових положень, висновків та рекомендацій, сформульованих в дисертації (звернувши увагу на сумнівні висновки і твердження).

Про обґрунтованість вибору напрямку досліджень та постановки їх основних завдань свідчить їх зв'язок з науковими програмами та затвердженою тематикою науково-дослідних робіт Фізико-механічного інституту ім. Г.В. Карпенка НАН України. Здобувач приймав участь у виконанні досліджень у рамках науково-дослідних робіт на тему: “Розробка фізико-хімічних основ формування композиційних високофункціональних покриттів на титанових сплавах” (№ держреєстрації 0116U008729, 2016 р. та № держреєстрації 0117U001505, 2017 р.), “Фізико-хімічні основи підвищення циклічної та статичної міцності виробів із титанових сплавів градієнтним зміцненням поверхневих шарів металу елементами втілення (O, N, C) за термодифузійного насичення” (№ держреєстрації 0112U002790, 2012-2014 рр.); “Формування поверхневого функціонального шару з характеристиками нового рівня на титановому сплаві медичного призначення” (проект науково-дослідних робіт молодих учених НАН України, № держреєстрації 0115U004312, 2015 р. та № держреєстрації 0116U004955, 2016 р.), а також був відповідальним виконавцем проєктів “Розроблення технології поверхневого модифікування титанових компонентів пар тертя штучних суглобів” (№ держреєстрації 0117U001914, 2017 р., № держреєстрації 0118U000491, 2018 р., № держреєстрації 0119U101614, 2019 р., № держреєстрації 0120U101737, 2020 р. та № держреєстрації 0120U101737 у 2021 р.) програми “Матеріали для медицини та медичної техніки та технології їх

отримання і використання”, “Розроблення та впровадження технології поверхневого модифікування деталей зі сплаву ВТ6 для підвищення їх надійності та довговічності” (№ держреєстрації 0121U110373, 2021 р.) програми “Науково-технічні проблеми моніторингу стану, оцінювання і подовження ресурсу конструкцій, обладнання та споруд тривалої експлуатації (РЕСУРС-3)” та керівником проєкту науково-дослідних робіт молодих учених НАН України за грантами НАН України “Модифікування поверхні металу елементами втілення, як спосіб підвищення ресурсу виробів з титанових сплавів” (№ держреєстрації 0111U008321, 2011 р. та № держреєстрації 0112U005111, 2012 р.).

У проведених науково-дослідних роботах здобувачем було визначено основні завдання, розроблено ряд експериментальних методик, висвітлено в публікаціях результати проведених досліджень. Всі теми пов’язані з науковим напрямком, основними ідеями та методологією дисертаційної роботи. Достовірність отриманих результатів забезпечена застосуванням стандартних методів визначення фізичних та механічних властивостей зразків, прямих металографічних методів дослідження структури, електроннографічних та рентгеноструктурних методів, методу локального мікрорентгеноаналізу, методів вимірювань мікротвердості, математичних методів статистичної обробки результатів досліджень тощо. Перевірка основних наукових результатів роботи, що виконувалась експериментально з використанням сучасних методів дослідження і засобів вимірювання, підтверджує з достатньою для практики надійністю справедливість висновків і рекомендацій автора. Це дозволяє вважати, що отримані результати досліджень дисертації є достатньо обґрунтованими і достовірними.

Наукові положення, висновки та рекомендації апробовані автором на науково-кваліфікаційному семінарі “Проблеми матеріалознавства та інженерії поверхні металів” Фізико-механічного інституту ім. Г.В. Карпенка НАН України та на науково-технічних конференціях, відповідного напрямку, які підтверджені практично.

Наукова новизна відображена наступними положеннями:

1. Вперше встановлено загальні закономірності впливу структурно-фазового стану модифікованих шарів, сформованих на титанових сплавах медичного призначення дифузійним насиченням із контрольованого азотвмісного газового середовища, на їх функціональні характеристики. Показано, що опір зношуванню азотованого титанового сплаву з поверхневим Ti_2N шаром у трибопарі з надвисокомолекулярним поліетиленом у 10% водному розчині хондроїтину сульфату, який моделює синовіальну рідину, у 2,5 рази перевищує, а опір корозії у розчинах, що моделюють фізіологічне середовище, у 1,5...4 рази поступається азотованому сплаву з поверхневим TiN_x шаром. Окреслено умови формування відповідного структурно-фазового стану приповерхневих шарів на титанових сплавах VT1-0 та VT6 за газового азотування відповідно до функціонального призначення.

2. Розвинуто наукові підходи до формування поверхневих шарів на титанових сплавах медичного призначення насиченням із контрольованого азоткисневмісного газового середовища. Вперше встановлено закономірності оксинітрування в умовах конкурування процесів оксидо- та нітридоутворення, що дає змогу керувати структурно-фазовим станом і функціональними властивостями поверхневих шарів. Встановлено 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 поверхня титану з вмістом

кисню 60...65 ат.% в кристалічній ґратці оксинітриду ефективна для адгезії та проліферації клітин.

5. Вперше встановлено ефективність лужного електроліту (KOH + гідроксиapatит) ($pH=14$) для формування шару гідроксиapatиту 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 (KOH + гідроксиapatит), що підвищує на порядок опір корозії у фізіологічному середовищі та забезпечує значення модуля Юнга на рівні значення кортикальної кістки.

Значимість для науки і практики висновків та рекомендацій дисертанта, можливі конкретні шляхи їх використання.

Результати дисертаційної роботи Ткачука О.В. були впроваджені на підприємстві ТОВ «ЕЙ БІ ЕМ ТЕХНОЛОДЖІ» для створення комплексних біосумісних кальцій-фосфатних покриттів на поверхні титанових сплавів медичного призначення. Технологія базується на поєднанні дифузійного методу з газової фази та плазмо-електролітної обробки (ПЕО) в лужному електроліті.

Проведені випробування підтвердили ефективність застосування дифузійного методу як попереднього етапу перед ПЕО. Це забезпечує високу адгезію шару гідроксиapatиту до титанової основи, а також підвищує корозійну стійкість титанових сплавів із такими покриттями.

Повертаючись до практичного значення отриманих у дисертаційній роботі результатів, слід зазначити, що проведені дослідження відкривають новий напрям у розробці та створенні високоякісних матеріалів, здатних підвищувати експлуатаційні характеристики виробів як у звичайних, так і в екстремальних умовах.

Зокрема, одним із перспективних напрямів є створення біологічних покриттів для імплантів. Отримані результати дозволяють краще зрозуміти чинники, що впливають на шорсткість поверхні, пористість та хімічний склад покриттів. Саме ці параметри визначають рівень біосумісності матеріалів.

Забезпечення оптимальних характеристик покриттів сприяє швидшому приживленню імплантів, скороченню періоду адаптації та зниженню ризику їх відторгнення.

Оцінка змісту дисертації, її завершеність в цілому.

Дисертацію написано державною мовою, рисунки і таблиці оформлено відповідно до вимог. Дисертаційна робота складається зі вступу, семи розділів, висновків, списку використаних джерел з 344 найменувань та додатків. Робота викладена на 377 сторінках машинописного тексту, у тому числі містить 232 рисунки та 45 таблиць. Загальний обсяг дисертації складає 295 сторінок. Основний зміст роботи опубліковано у 50 наукових працях, з яких 1 монографія, 1 розділ в англomовній монографії, 29 статей у наукових фахових виданнях України та періодичних виданнях інших держав, 24 статті у виданнях, що індексуються у наукометричних баз даних Scopus і Web of Science, з них 6 у журналах кuartилію 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 (h-index) автора становить 11.

У **вступі** представлені науково-кваліфікаційні ознаки дисертаційної роботи, в яких наведено відомості про актуальність теми дисертації, мету та завдання дослідження, апробацію результатів дисертації, особистий внесок здобувача, публікації, структуру дисертації та її обсяг.

У **першому** розділі дисертації автором висвітлено основні проблеми поверхневого модифікування титанових сплавів, розглянуто основні умови та методи формування нітридних, оксинітридних, гідроксиапатитних покриттів на титанових сплавах, а також особливості біоактивних та біосумісних покриттів.

На основі проведеного аналізу літературних джерел обґрунтовано

актуальність проблеми, а також сформульовано мету та завдання досліджень.

В **другому** розділі роботи ґрунтовно описано основні методики досліджень, які стосувалися нанесення ніридних, оксинітридних та гідроксиапатитних покриттів на титанові сплави, наведено коротку характеристику досліджуваних матеріалів та представлено методики, за якими проводились експериментальні дослідження, за якими оцінювали хімічні та фізико-механічні, механічні та біосумісні властивості покриттів.

Третій розділ роботи присвячений встановленню оптимальних умов модифікування поверхні титанових сплавів дифузійним насиченням в контрольованому азотовмісному газовому середовищі та визначенні фазового складу, фізико-механічних та корозійних властивостей таких покриттів в фізіологічному середовищі.

Встановлено, що зносостійкість азотованого титанового сплаву VT6 у трибопарі з UHMWPE в 10% водному розчині хондроїтину сульфату (моделі синовіальної рідини) є вищою за умови формування на поверхні нітридного шару Ti_2N .

Показано, що зі зменшенням шорсткості поверхні азотованого сплаву з 0,51 до 0,36 мкм і мікротвердості з 21,2 до 12,4 ГПа інтенсивність зношування контртіла з UHMWPE знижується приблизно вдвічі.

Встановлено, що нітридний шар на основі мононітриду титану TiN_x забезпечує більш ефективний протикорозійний захист порівняно з шаром на основі Ti_2N : у 4 рази - в 0,9% розчині NaCl, у 2 рази – в розчині Рінгера та у 1,2 рази – в розчині Тіроде при температурі 36 °С. Це зумовлено більшою міцністю ковалентних зв'язків у структурі TiN_x . Дослідженнями встановлено, що захисні властивості утворених нітридних покриттів зберігаються при зростанні температури фізіологічних розчинів від 36 °С до 40 °С.

Четвертий розділ присвячений пошуку оптимальних параметрів поверхневого модифікування титанового сплаву для трибопарі “титановий сплав VT1-0 – надвисокомолекулярний поліетилен UHMWPE”. На основі проведених досліджень автор дійшов висновку, що кристалографічні орієнтації

складових сформованого нітридного шару (TiN_x і Ti_2N) змінюються зі збільшенням тривалості азотування від 5 до 20 годин. Це проявляється у зростанні кількості та інтенсивності дифракційних рефлексів відповідних фаз, що свідчить про інтенсифікацію процесів нітридоутворення на поверхні титану з підвищенням температури.

Детальні дослідження мікроструктурних змін у діапазоні температур 650–750 °C та часу обробки 5–20 годин показали збільшення розміру α -зерен у стабілізованому азотом шарі, а також потовщення дифузійного шару. Встановлено, що застосування вакуумної технології сприяє зменшенню градієнта мікротвердості та підвищенню зносостійкості покриттів на технічно чистому титані VT1-0.

Крім того, визначено інтенсивність зношування та коефіцієнт тертя для шістнадцяти режимів азотування титанового сплаву при різних шляхах тертя. Проведено аналіз впливу шорсткості модифікованої поверхні на трибологічні характеристики пари тертя.

Позитивним аспектом роботи є також те, що автор дослідив зносостійкість дифузійних покриттів на спеціальному стенді-імітаторі, який відтворює складну кінематику рухів людини. Це дало змогу максимально наблизити умови випробувань до реальних умов експлуатації та отримати більш достовірні результати щодо процесів зношування.

Дослідження цитосумісності показали, що поверхня титану, азотованого за етапним режимом насичення, щільно заселяється субстратзалежними клітинами людини, які формують кластери та рівномірно покривають усю поверхню. Також встановлено високу адгезію клітин до азотованої поверхні, що свідчить про її біосумісність і створює передумови для переходу до подальших досліджень *in vivo*.

У п'ятому розділі висвітлено наукові умови формування оксинітридних покриттів на титанових сплавах. Встановлено термодинамічні властивості компонентів системи $Ti-N-O$. Встановлено підвищення термодинамічної стабільності оксинітридної сполуки зі зменшенням у її складі азоту і, відповідно,

зі збільшенням кисню. Автор встановив максимальну концентрацію азоту по глибині дифузійної зони за режиму температурно-часової обробки 800 °C та 5 год., яка становить 2 мкм. Детальний аналіз взаємодії кисню з нітридними покриттями показав, що вміст кисню в оксинітриді титану є вищим у випадку його формування на базовому шарі Ti_2N .

Встановлено вплив вмісту кисню в нітридних покриттях Ti_2N та TiN_x на їх корозійні властивості в 0,9% розчині NaCl. Показано, що зі зростанням температури фізіологічного розчину від 36 до 40 °C корозійна стійкість оксинітридного шару, сформованого на основі фази Ti_2N , знижується, тоді як для шару на основі TiN_x - підвищується.

Цитоморфологічні дослідження отриманих покриттів на титановому сплаві показали, що титановий сплав ВТ6 з шаром $TiN_{0,36}O_{0,64}$ і, меншою мірою, сплав із шаром $TiN_{0,42}O_{0,58}$ можуть бути рекомендовані для подальшого тестування їх біологічної дії *in vivo*.

Шостий розділ присвячений науковим підходам до формування гідроксиапатитних покриттів на титанових сплавах, отриманих методом плазмоелектролітного оксидування. У ньому наведено результати експериментальних досліджень їх фазового складу, пористості, шорсткості та корозійної стійкості в середовищі розчину Рінгера.

Дослідження умов нанесення гідроксиапатитних покриттів показали, що напруга формування прямо впливає на їх товщину: зі збільшенням напруги до 200 і 220 В товщина покриттів зростає відповідно до 140 і 240 мкм.

Аналіз впливу концентрації КОН на шорсткість покриттів засвідчив, що при концентрації 0,1 М формуються помірно шорсткі поверхні ($R_a = 1,52 - 1,68$ мкм) із співвідношенням Ca/P = 1,69, що є максимально наближеним до стехіометричного складу гідроксиапатиту, за якого Ca/P=1,67.

Сьомий розділ дисертації присвячений підходам до поєднання на одному імпланті біоактивного та біоінертного покриття. Автор встановив, що плазмоелектролітне оксидування гідроксиапатитних покриттів на попередньо азотованій поверхні дозволяє досягти більшої шорсткості та пористості

покриттів: Ra збільшується від 2,12 до 2,44 мкм, а пористість - від 14,28 до 15,21 %.

Крім того, такий важливий механічний параметр, як модуль Юнга для системи покриттів Ti+TiN+ГА, знижується в 1,4 рази та наближається до значення модуля Юнга кортикальної кістки, при одночасному збільшенні твердості покриттів у 1,6 рази. Це створює оптимальні умови для сумісності імпланта з кістковою тканиною та підвищує його експлуатаційні характеристики.

Дослідженнями на корозійну поведінку ГА покриттів встановлено, що зі збільшенням вмісту кисню в оксинітриді титану корозійна стійкість осадженого гідроксиапатитного покриття покращується.

Отже, у дисертаційній роботі успішно вирішено важливу науково-технічну проблему підвищення корозійно-механічних властивостей деталей медичного призначення шляхом реалізації низки інженерних рішень щодо модифікації морфології поверхні. Це забезпечило значне покращення комплексу біосумісних, зносо- та протикорозійних властивостей титанових сплавів.

Зауваження до оформлення дисертації:

Дисертація оформлена у відповідності до вимог МОН згідно наказу №40 від 12.01.2017.

Повноту викладу основних результатів дисертації в опублікованих працях, ідентичність змісту автореферату й основних положень дисертації.

Основні результати досліджень, представлених в дисертації, викладені в опублікованих статтях повністю. Реферат відповідає змісту дисертації та відображає основні наукові положення роботи. Зміст реферату та основних положень дисертації ідентичні.

До представленої дисертаційної роботи можна висловити наступні зауваження:

1. В поясненнях зміни товщини ГА покриттів автор зазначає, що на цей параметр впливає концентрація КОН в електроліті, не згадуючи про вплив інших параметрів обробки. Не зрозумілим є те чи змінювались енергетичні параметри

та час синтезу, так як відомо, що в технологіях ПЕО ці режими прямо впливають на товщину покриттів.

2. У рефераті дисертації зазначено, що азотування титанового сплаву проводили за нагріву нижче температури поліморфного перетворення та ізотермічної витримки 1 – 12 год. (стор. 9), тоді як в дисертаційній роботі зазначено, що такий час становить 1 – 20 год. (розділ 2, стор. 85). Вважаю, що така різниця в зазначеному режимі ізотермічної витримки потребує уточнення.

3. В представленнях морфологічних особливостей покриттів автор доводить вплив режимів обробки через значення параметрів профілю поверхні, такі як R_a , R_z , R_{max} , S , S_m , що є абсолютно правильним, однак доречним та переконливим також було б і представлення профілограм даних поверхонь.

4. На стор. 113 дисертаційної роботи автор зазначає наявність другого альфованого шару. Потребується уточнення чи цей альфований шар є зоною дифузійного впливу внаслідок азотування, про який автор зазначав вище у своїх дослідженнях, чи відноситься до азотованого, який поділяють на два шари, а сама зона дифузійного зміцнення знаходиться нижче зазначеного другого шару?

5. Дослідження зносостійкості та цитосумісності покриттів стосуються лише азотованих поверхонь. Вважаю, що такі дослідження для гідроксиапатитних покриттів були б дуже актуальними в даній роботі, так як автор пропонує їх на попередньо азотованих та оксинітрованих титанових сплавах для деталей медичного призначення, включно також і для ендопротезів через їх високу біоінертність та біоактивність.

6. В розділі 4.4 автор представив методику та результати проведених натурних експериментів на стенді-імітаторі біомеханічного руху людини Т-24, що доречніше було б розділити і саму методику виокремити з цього пункту та включити в розділ 2 дисертації (п. 2.7).

7. У роботі зміна струмів корозії та пасиваційних областей поляризаційних кривих (що характеризують корозійну стійкість) гідроксиапатитних покриттів, синтезованих методом ПЕО, пояснюється зміною концентрації КОН в електроліті, яка визначає фазовий склад покриттів. Проте відомо, що

електрофізичні параметри та час обробки також є важливими чинниками формування фазового стану покриттів. Тому обґрунтування встановленої корозійної стійкості покриттів потребує певного уточнення.

8. У підписі до рис. 6.17 слід зазначити, що поляризаційні криві 1 та 2 отримані для покриттів, синтезованих за однакової напруги 140 В, але за різного часу обробки, оскільки відсутність такої інформації в підписі робить незрозумілою причину значного зниження струму корозії для покриття, що відповідає кривій 4, порівняно з кривою 1.

9. У дисертаційній роботі в підписі до рис. 7.25 представлено зміну стаціонарного потенціалу в часі для двох нітридних покриттів різного складу з посиланням на рисунки а та б, однак самі криві пронумеровані цифрами 1 та 2, що викликає певну плутанину в поданні результатів. Водночас у поясненні до цього ж рисунка такої помилки не виявлено. Аналогічна ситуація спостерігається і на рис. 7.26, де представлені поляризаційні криві цих покриттів. На рис. 7.32 нумерацію кривих у підписі також помилково подано буквеними позначеннями.

Наведені зауваження не впливають на загальну позитивну оцінку дисертаційного дослідження, оскільки вони мають дискусійний характер або стосуються редакційних недоліків. Здобувач отримав нові науково обґрунтовані результати, які в сукупності розв'язують конкретне наукове завдання.

Висновок

Дисертаційна робота Ткачука Олега Володимировича є завершеною науково-дослідною роботою, яка вирішує важливу науково-практичну проблему отримання біосумісних та біоактивних покриттів на титанових сплавах з високими експлуатаційними властивостями. За актуальністю, науковою новизною отриманих результатів, їх достовірністю та практичною значимістю задовольняє вимогам п.п. 7, 9 «Порядку присудження та позбавлення наукового ступеня доктора наук», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України

від 17 листопада 2021 року № 1197, а її автор, Ткачук Олег Володимирович, заслуговує присудження наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – матеріалознавство.

Завідувач кафедри матеріалознавства,
доктор технічних наук(за спеціальністю
05.02.01 – матеріалознавство»), професор
Луцького національного
технічного університету

Наталія ІМБІРОВИЧ



ПІДПИС ЗАСВІДЧУЮ:
вчений секретар
ЛУЦЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОГО
ТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ
професор Алла ЗЕМКО

Отримано
20.03.2026р.