

Відгук
офіційного опонента
на дисертаційну роботу **Ткачука Олега Володимировича**
«Наукові основи підвищення функціональних властивостей поверхневих шарів титанових сплавів медичного призначення»,
представлену на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук
зі спеціальності 05.02.01 – матеріалознавство

Актуальність теми дисертації

Титан і титановий сплав ВТ6 системи легування Ti-Al-V застосовують в медицині для виготовлення дентальних і ортопедичних імплантів, оскільки вони характеризуються високою міцністю та біосумісністю. Проте основним їх недоліком є низькі трибологічні властивості, зокрема високий коефіцієнт тертя та недостатня абразивна стійкість. Для покращення цих характеристик формують модифіковані поверхневі шари, використовуючи різноманітні методи оброблення, в тому числі PVD, плазмове та магнетронне напилення, іонну імплантацію, хіміко-термічну обробку, плазмо-електролітне оксидування тощо. При цьому особлива увага спрямована на ті методи інженерії поверхні, які дозволяють забезпечити високі характеристики у комплексі (трибологічні та протикорозійні властивості, біосумісність). Метод дифузійного насичення дає змогу формувати зносо- та корозійнотривкий поверхневий шар (зокрема, нітридний, оксинітридний) з градієнтним дифузійним підшаром, що забезпечує високу адгезію. Плазмо-електролітне оксидування дозволяє формувати біосумісні гідроксиапатитні покриття, які підвищують остеоінтеграцію.

Таким чином, дисертаційна робота Ткачука О.В., що спрямована на підвищення функціональних властивостей (зносо- та корозійної тривкості, біосумісності) поверхневих шарів титанових сплавів медичного призначення методами дифузійного насичення, плазмо-електролітного оксидування, а також їх поєднанням, є актуальною в науковому та практичному аспектах.

Загальні характеристики дисертаційної роботи

Дисертаційна робота Ткачука О.В. складається зі вступу, 7 розділів, висновків, списку використаних джерел із 344 найменувань та 4 додатків. Загальний обсяг роботи становить 377 сторінок, в тому числі 232 рисунки та 45 таблиць. Основний зміст дисертаційної роботи викладено на 295 сторінках.

Мета роботи полягає у розробленні наукових основ інженерії поверхні титанових сплавів медичного призначення для формування модифікованих шарів і покриттів із підвищеними біосумісними, зносо- та антикорозійними характеристиками, використовуючи методи дифузійного насичення елементами втілення та плазмо-електролітного оксидування.

У **вступі** обґрунтовано актуальність обраної теми дисертаційної роботи, сформульовано мету та завдання дослідження, висвітлено наукову новизну та

практичну цінність одержаних результатів, розкрито зв'язок роботи з науково-дослідними темами установи, де вона виконувалась. Наведено перелік публікацій за темою дисертаційної роботи та особистий внесок здобувача, а також зазначено структуру та обсяг роботи.

У першому розділі проаналізовано літературні джерела стосовно методів формування та функціональних властивостей біоінертних і біоактивних покриттів на титанових сплавах медичного призначення. Показано, що формування методом дифузійного насичення біоінертних шарів на базі нітридів і оксинітридів титану дозволяє підвищити зносо- та корозійну тривкість титанових сплавів, а біоактивних шарів на базі гідроксиапатиту методом плазмо-електролітного оксидування – пришвидшити процес остеоінтеграції. На основі проведеного аналізу обґрунтовано актуальність проблеми, сформульовано мету роботи, а також задачі досліджень та напрями їх вирішення.

У другому розділі наведено дані про досліджувані матеріали та викладено основні методичні аспекти дисертаційної роботи. Зокрема, у роботі використані сучасні методики та інструментарій проведення корозійних, трибологічних і біологічних досліджень, а також рентгенофазового, раманівського, СЕМ, ТЕМ і РФЕС-аналізів для встановлення структури та властивостей шарів і покриттів, сформованих на титанових сплавах медичного призначення.

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 VT6 з нітридними шарами у парі тертя з надвисокомолекулярним поліетиленом у середовищі, яке моделює синовіальну рідину (10% водний розчин хондроїтину сульфату), а також корозійну поведінку у фізіологічних розчинах (0,9% NaCl, розчини Рінгера та Тірде) за температур нормального та запального стану людського організму.

У четвертому розділі оптимізовано параметри азотування титанового компоненту медичної трибопари «технічно чистий титан VT1-0 – надвисокомолекулярний поліетилен» для підвищення її функціональних характеристик. Розроблено спосіб азотування, що забезпечує високу зносо- та корозійну тривкість титану у фізіологічному середовищі. Результати випробувань на стенді-імітаторі біомеханічного руху людини показали, що трибопара «азотований титан VT1-0 – UHMWPE» забезпечує втричі більший ресурс, ніж трибопара «CoCrMo – UHMWPE». Встановлено, що біосумісність азотованого титану покращується.

П'ятий розділ присвячено закономірностям формування оксинітридних шарів на титанових сплавах медичного призначення за різних підходів, зокрема при насиченні з контрольованого азоткисневмісного газового середовища в умовах конкурування процесів оксидо- та нітридоутворення. Детально розглянуто оксинітрування як в розрідженому повітрі, так і в

азоткисневмісній газовій суміші. Показано, що функціональні властивості (зокрема, цитосумісність та опір корозії), а також забарвлення поверхні титанових сплавів визначається складом сформованих оксинітридів титану.

У шостому розділі встановлено закономірності формування гідроксиапатитних покриттів на поверхні титанових сплавів медичного призначення методом плазмо-електролітного оксидування в кислому та лужному електролітах. Показано, що за рахунок вищої електропровідності електроліту 1М КОН + гідроксиапатит поруває гідроксиапатитне покриття зі сфероїдальною структурою та оптимальним співвідношенням Са/Р формується на титані за нижчої напруги осадження порівняно з електролітом 3% Н₃РО₄ + гідроксиапатит. Встановлено, що опір корозії гідроксиапатитного покриття у розчині Рінгера зростає зі збільшенням співвідношення Са/Р.

У сьомому розділі викладено особливості та механізм утворення біоактивних покриттів на поверхні титанових сплавів медичного призначення з нітридними та оксинітридними шарами. Показано вплив структурно-фазового стану попередньо утворених за різного тиску та температури азотування нітридних шарів на формування гідроксиапатитних покриттів. Показано, що гідроксиапатитне покриття забезпечує титановому сплаву ВТ6 вищий опір корозії при формуванні його на попередньо оксинітрованій поверхні порівняно з азотованою, і покращується зі збільшенням вмісту кисню в оксинітриді титану.

У висновках дисертантом сформульовано основні результати досліджень.

Додатки містять акт про використання результатів досліджень і патенти на корисну модель.

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

У дисертаційній роботі обґрунтованість наукових положень, висновків, рекомендацій забезпечується проведенням аналізом літературних джерел, що стосуються поверхневого модифікування титанових сплавів медичного призначення, актуальністю обраної проблематики, чіткою постановкою задач досліджень для досягнення мети роботи. Достовірність отриманих результатів, висновків і рекомендацій забезпечується використанням сучасних методів досліджень, відтворюваністю результатів досліджень, а також підтверджується високим рівнем публікацій у журналах, включених у наукометричну базу Scopus, широким представленням результатів досліджень на міжнародних наукових конференціях.

Наукова новизна одержаних результатів

Основні результати, що складають наукову новизну дисертаційної роботи, полягають у наступному:

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 + гідроксиапатит) (pH=14) 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 (KOH + гідроксиапатит), що підвищує на порядок опір корозії у фізіологічному середовищі та забезпечує значення модуля Юнга на рівні значення кортикальної кістки.

Практичне значення роботи

Для поверхневого модифікування сферичних титанових (BT1-0) компонентів ендопротезів розроблено етапний режим азотування (патент України на корисну модель № 159948 від 24.07.2025 р.), який забезпечує зменшення на порядок інтенсивності зношування UHMWPE компонента в плазмі крові та у 6 разів коефіцієнта тертя. Апробацією на стенді-імітаторі біомеханічного руху людини встановлено, що трибопара «азотований титан BT1-0 – UHMWPE» забезпечує у 3 рази більший ресурс порівняно з широко використовуваною в імплантології трибопарою «CoCrMo – UHMWPE».

Розроблено спосіб оксинітрування титанових сплавів для забезпечення широкої колірної гама поверхні (патент України на корисну модель № 65352 від 12.12.2011 р.).

Запропоновано склад лужного електроліту (1М КОН + гідроксиапатит) і параметри ПЕО (160 В, 1хв) за імпульсного режиму обробки для формування біоактивних гідроксиапатитних покриттів регламентованих параметрів на поверхні технічно чистого титану BT1-0. Встановлено, що рівень біосумісності композиційних (оксинітрид/гідроксиапатит) покриттів забезпечується формуванням оксинітридів титану з вмістом кисню 60...65 ат.%, а остеоінтеграції – формуванням поверхневого шару гідроксиапатиту регламентованих параметрів і зі співвідношенням Ca/P, близьким до кісткової тканини (1,67).

Впровадження результатів

За розробленим способом азотування оброблено дослідну партію головок кульшового суглобу, імпланти колінного та зап'ясткового суглобів із технічно чистого титану BT1-0, які передано для досліджень *in vivo*.

На підприємстві ТОВ «ЕЙ БІ ЕМ ТЕХНОЛОДЖІ» рекомендували використовувати розроблені підходи до поєднання дифузійного методу з газової фази та плазмо-електролітної обробки в лужному електроліті для формування комплексних біосумісних кальційфосфатних покриттів на поверхні титанових сплавів медичного призначення.

Повнота викладу основних результатів роботи в наукових фахових виданнях

Основні наукові результати, відображені в дисертаційній роботі, висвітлені в опублікованих працях і широко представлені на міжнародних і вітчизняних науково-технічних конференціях.

За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 50 наукових праць: монографія, розділ в англomовній монографії, 29 статей у наукових фахових виданнях України та періодичних виданнях інших держав (з них 24 у виданнях, що входять до наукометричних баз даних Scopus і Web of Science (6 у журналах кuartилію Q1, 8 – Q2 та 10 – Q3)), 17 у матеріалах і тезах доповідей

міжнародних і вітчизняних науково-технічних конференцій, отримано 2 патенти України на корисну модель.

Зауваження та коментарі до дисертації

1. У першому розділі дисертації представлено різні методи формування оксинітридних покриттів, проте недостатньо описано вплив таких покриттів на біосумісність титанових сплавів.
2. З яких міркувань при дослідженні трибологічних властивостей як контртіла пари тертя було вибрано саме надвисокомолекулярний поліетилен? У третьому і четвертому розділах дисертації при проведенні трибологічних досліджень наведено інтенсивність зношування лише контртіла (надвисокомолекулярного поліетилену), проте не представлено інтенсивності зношування ні азотованого титану VT1-0, ні титанового сплаву VT6. Чи в процесі тертя спостерігалось їх зношування?
3. Трибологічні дослідження азотованих сферичних імплантів проводили у плазмі крові, при цьому корозійні – у розчині Рінгера. Чим обумовлений вибір такого широкого спектру фізіологічних розчинів у роботі і їх підбір і неподібність для різних досліджень?
4. У четвертому розділі (стор. 171) зазначається, що азотування сферичних імплантів забезпечує формування поверхневого TiN шару з товщиною ≤ 1 мкм і параметром шорсткості $R_a = 0,37$ мкм. Після чого ці азотовані сферичні імпланти піддавалися поліруванню до параметра шорсткості поверхні $R_a = 0,05$ мкм. Чи досліджував автор структурно-фазовий стан поверхні азотованих сферичних імплантів після полірування, оскільки є вірогідність, що поверхневий TiN шар міг бути видалений під час механічного оброблення?
5. У розділі 6 дисертаційної роботи у дифракційних спектрах, знятих з поверхні титану після ПЕО, окрім фази гідроксиапатиту, присутні титанат кальцію і дикальцій фосфат безводний. Чи вони присутні у кістковій тканині і чи є біосумісними?
6. Який вплив попередньо утвореного нітридного/оксинітридного шару на формування гідроксиапатитного покриття при комбінованому обробленні?

Зроблені зауваження не знижують цінності дисертаційної роботи, яка є завершеним комплексним науковим дослідженням.

Загальний висновок

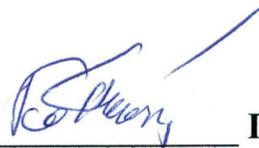
Дисертаційна робота є завершеною науковою працею, у якій вирішено важливу науково-технічну проблему, містить науково-практичні результати досліджень, які раніше не захищалися, відповідає паспорту спеціальності 05.02.01 – матеріалознавство за напрямком досліджень. Реферат дисертації повністю відображає її основні наукові та практичні положення.

За обсягом проведених досліджень, актуальністю, науковою новизною та практичною цінністю дисертаційна робота «Наукові основи підвищення функціональних властивостей поверхневих шарів титанових сплавів медичного призначення» відповідає вимогам п. 7 і п. 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 наукового ступеня доктора технічних наук зі спеціальності 05.02.01 – матеріалознавство.

Офіційний опонент:

доктор технічних наук, професор,
професор кафедри трибології,
автомобілів та матеріалознавства

Хмельницького національного університету



Павло КАПЛУН

Підпис Павла Каплуна засвідчую:

Учений секретар Вченої ради ХНУ



Ольга ГОНЧАР

Отримано
18.03.2026р.

