



ЛУКИНА Елена Александровна

**МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ НАДЕЖНОСТИ И
БИОСОВМЕСТИМОСТИ ПЕРСПЕКТИВНЫХ
КОНСТРУКЦИЙ ИЗ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНА ДЛЯ
СТАБИЛИЗАЦИИ ПОЗВОНОЧНИКА И СПОСОБЫ ИХ
РЕШЕНИЯ**

Специальность 2.6.17. Материаловедение (технические науки)

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
доктора технических наук

Работа выполнена в Образовательном центре Института №11 «Новые материалы и производственные технологии» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)».

Научный консультант: доктор технических наук, профессор
Коллеров Михаил Юрьевич

Официальные оппоненты: **Попов Артемий Александрович**,
доктор технических наук, профессор, ФГАОУ ВО
«Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина», заведующий
кафедрой

Маркова Галина Викторовна,
доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО
«Тульский государственный университет», профессор

Дьяков Илья Геннадьевич,
доктор технических наук, доцент, ФГБОУ ВО
«Костромской государственный университет»,
профессор

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки Институт металлургии и материаловедения
им. А.А. Байкова Российской академии наук

Защита диссертации состоится 25 декабря 2025 г. в 14⁰⁰ на заседании диссертационного совета 24.2.327.04 (Д 212.125.15) в ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» (МАИ) по адресу: 121552, г. Москва, ул. Оршанская, д. 3, ауд. 307Б. Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просим направлять по адресу: 125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4, А-80, ГСП-3, МАИ, ученому секретарю диссертационного совета Сковрцовой Светлане Владимировне и по электронной почте skvortsovasv@mai.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Университета и на сайте:
https://mai.ru/upload/iblock/460/y3uie15lj9vkar6o45ovctr5eyjvz2uv/Dissertatsiya_LukinaEA.pdf

Автореферат разослан «___» _____ 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Сковрцова С.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

В начале 2000-х гг. академиком РАН А.А. Ильиным были сформулированы материаловедческие принципы разработки и проектирования биологически и механически совместимых имплантатов (БМСИ), которые объединяют требования к имплантируемым медицинским изделиям (МИ) в зависимости от их назначения и условий эксплуатации. Они включают требования к химическому составу, структуре и свойствам материала имплантата, а также критерии выбора оптимальной конструкции и технологии производства МИ. Соблюдение принципов БМСИ обеспечивает биологическую совместимость материала или МИ, т. е. способность выполнять свои функции в конкретном применении при надлежащем ответе организма (ГОСТ ISO 10993-1), в сочетании с их механической совместимостью – адекватностью механического поведения имплантата поведению структур организма, которые он замещает или укрепляет, а также с надежностью, т. е. способностью МИ выполнять требуемые функции (ГОСТ Р 27.102) в процессе эксплуатации. Обеспечение упомянутых выше требований должно осуществляться не только при разработке и проектировании МИ, его производстве, но и в пост-производственном периоде.

В настоящее время принципы БМСИ достаточно хорошо отработаны для некоторых видов имплантатов для остеосинтеза и эндопротезов крупных суставов (тазобедренного и коленного). В то же время, для имплантатов для стабилизации позвоночника, в частности, для наиболее часто применяемых в клинической практике транспедикулярных конструкций (ТК), представляющих собой МИ из продольных силовых элементов (балок), закрепляемых при помощи элементов фиксации (винтов, ламинарных крюков) к позвонкам (см. рис. 1, 12), эти требования до конца не отработаны. Во многом это связано со сложностью строения и многофункциональностью позвоночника, различиями в показаниях их применения (деформации позвоночника, дегенеративно-дистрофические заболевания, травмы и др.).

ТК, традиционно применяемые в клинической практике, устанавливаются с выполнением спондилодеза, заключающегося в достижении полного сращения прооперированных сегментов позвоночника, и использованием балок из титановых ($\alpha+\beta$)-сплавов (например, Ti6Al4V), кобальтовых сплавов и нержавеющей стали. При этом, накопленные к настоящему времени данные их клинического использования демонстрируют, что повышенная жесткость балок по сравнению со структурами позвоночника не обеспечивает механической совместимости, что приводит к осложнениям в виде дегенерации смежного сегмента, что в ряде случаев требует проведения ревизионных операций.

Необходимость сохранения подвижности прооперированных сегментов позвоночника привела к разработке динамических ТК, устанавливаемых без спондилодеза. К балкам в таких системах предъявляются требования возможности реализации высокой упругой деформации за счет снижения модуля упругости и/или

реализации сверхупругости материала при сохранении высокой усталостной долговечности. Поэтому перспективными материалами для продольных элементов динамических ТК считаются низкомодульные сплавы с памятью формы: сплавы на основе никелида титана и псевдо- β -титановые сплавы (например, сплавы системы Ti–Zr–Nb). При этом первая группа сплавов уже имеет мировой опыт промышленного освоения, а вторая группа сплавов находится только на стадии разработки.

Другим направлением создания перспективных конструкций для новых методов лечения выполняемых без спондилодеза, является разработка раздвижных или скользящих ТК, позволяющих проводить лечение сколиотической деформации у детей с незавершенным ростом. Российскими врачами-вертебрологами А.А. Лакой, М.Т. Сампиевым и Н.В. Загородним разработана и клинически применяется скользящая конструкция LSZ-4D, изготавливаемая из титановых сплавов. Зарубежные конструкции данного типа представлены системами Shilla (Medtronic, США), MAGEC (NuVasive, США) и др.

Однако отсутствие спондилодеза при установке таких конструкций приводит к более сложным условиям их эксплуатации. В частности, возможно коррозионно-механическое повреждение компонентов в динамических ТК из-за микроперемещений при функциональных движениях пациентов с образованием поверхностных дефектов, которые могут вызвать преждевременное разрушение МИ и необходимость проведения ревизионной операции. Повышенный износ в скользящих конструкциях может также привести к снижению биосовместимости и вызвать локальные воспаления и инфекционные осложнения.

Поэтому для обеспечения высокой надежности и биосовместимости перспективных механически совместимых динамических и скользящих ТК из титановых сплавов требуется провести анализ клинических результатов использования данных МИ с целью выявления материаловедческих проблем, совокупно определяемых материалом, конструкцией, технологией производства МИ с целью поиска методов их преодоления.

Настоящая диссертационная работа посвящена решению обозначенных выше проблем. Проведенные исследования показали, что это возможно только с использованием комплексного подхода, включающего: 1) оптимизацию фазово-структурного состояния сплавов технологическими методами; 2) создание на их поверхности износостойких и механически совместимых с материалом основы функционально-градиентных покрытий методами вакуумной ионно-плазменной обработки; 3) конструктивные решения правильного сопряжения элементов ТК; 4) разработку методик испытаний для определения характеристик, обеспечивающих надежность и биосовместимость данных МИ.

Актуальность темы подтверждается ее соответствием направлению стратегии научно-технологического развития РФ НЗ – Переход к персонализированной, предиктивной и профилактической медицине, высокотехнологичному здравоохранению и технологиям здоровьесбережения (Указ Президента Российской Федерации от 28.02.2024 г. № 145), а также критической технологии № 6 –

Технологии разработки медицинских изделий нового поколения, включая биогибридные, бионические технологии и нейротехнологии (Указ Президента Российской Федерации от 18.06.2024 г. № 529).

Цель диссертационной работы – на основании анализа результатов потери работоспособности компонентов динамических и скользящих транспедикулярных конструкций для стабилизации позвоночника выявить материаловедческие проблемы для решения с использованием комплексного подхода, включающего оптимизацию фазово-структурного состояния сплавов на основе титана, создания на их поверхности износостойких и механически совместимых с материалом основы функционально-градиентных покрытий, конструктивных решений сопряжения элементов транспедикулярных конструкций, а также разработки методик испытаний для определения характеристик, обеспечивающих надежность и биосовместимость медицинских изделий.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Проанализировать закономерности потери работоспособности компонентов скользящих конструкций для стабилизации позвоночника из титанового сплава Ti6Al4V и компонентов динамических конструкций с балками из сплава на основе никелида титана и элементами крепления из титанового сплава Ti6Al4V.

2. Установить влияние фазово-структурного состояния и геометрии элементов крепления на коррозионную стойкость компонентов из сплавов на основе никелида титана для разработки рекомендаций повышения надежности динамических транспедикулярных конструкций.

3. Установить закономерности формирования структуры и физико-механических свойств функционально-градиентных покрытий на основе Ti–Zr–Nb–N и их влияния на коррозионную стойкость, функциональные и механические свойства компонентов из сплава на основе никелида титана для динамических транспедикулярных конструкций.

4. Разработать рекомендации по выбору износостойких покрытий и условиям испытаний скользящих транспедикулярных конструкций, включающие требования к среде триботехнических испытаний и предельному объемному износу конструкции, обеспечивающие оценку биологической совместимости конструкции и ее надежности.

5. Разработать методики испытаний для определения характеристик, обеспечивающих надежность и биосовместимость динамических транспедикулярных конструкций с балками из никелида титана.

6. Разработать рекомендации по проектированию и технологии обработки компонентов динамических транспедикулярных конструкций с балками из никелида титана, позволяющие обеспечить высокий уровень надежности и биосовместимости данных конструкций.

Научная новизна:

1. На основе совокупности экспериментальных данных о закономерностях потери работоспособности компонентов транспедикулярных конструкций (ТК) в условиях эксплуатации *in vivo*, и коррозионных, триботехнических и усталостных испытаний *in vitro*, выявлены материаловедческие проблемы клинического применения перспективных динамических и скользящих ТК из сплавов на основе титана и никелида титана. Установлено, что для динамических ТК с балками из никелида титана основной материаловедческой проблемой является развитие механически усиленной щелевой коррозии балок, приводящей к образованию коррозионных очагов с оксидными продуктами в местах их соприкосновения с элементами крепления (транспедикулярными винтами), которые являются источниками трещин, что приводит (в 3% случаев) к преждевременному разрушению балок и/или повышению вероятности попадания в организм токсичных ионов никеля. Для скользящих ТК из титанового сплава Ti6Al4V основной проблемой является повышенный износ ее компонентов, вызывающий снижение биосовместимости материала в данных условиях эксплуатации. Установлена критическая величина объемного износа сплава Ti6Al4V на один позвоночный уровень, составляющая $1,9 \pm 0,1$ мм³/год, превышение которой вызывает локальные клинические осложнения в виде сером и свищей, требующих медикаментозного лечения или ревизии.

2. На основании сравнительного анализа повреждений динамических и скользящих ТК в условиях эксплуатации *in vivo* и технических испытаний *in vitro* установлены следующие закономерности, а также выявлены условия проведения испытаний для определения стойкости их компонентов к коррозионно-механическому разрушению и износу, позволяющих оценивать надежность и биосовместимость:

- показано, что в процессе испытаний существенное влияние на интенсивность коррозионного процесса, развивающегося на поверхности балок из сплава на основе никелида титана, оказывает величина изгибающего момента $M_{изг}$ при их испытаниях в сборных узлах динамических ТК на стойкость к фреттинг-коррозии, а также длительность их нахождения в физиологическом растворе при испытании методом выдерживания в 0,9%-ном растворе NaCl. Установлено, что при $M_{изг}=5$ Н·м, являющегося средним значением, возникающим при большинстве функциональных движений в поясничном отделе позвоночника, компоненты из TiNi обладают высокой коррозионной стойкостью, что выражается в низких значениях тока фреттинг-коррозии, отсутствии повреждений поверхности TiNi балок после испытаний и повышения содержания ионов Ni в коррозионной среде. Увеличение $M_{изг}$ до 9...12 Н·м, являющихся максимальными при функциональных нагрузках, приводит к возрастанию тока фреттинг-коррозии в несколько раз и появлению выраженных коррозионных очагов в месте контакта балок из TiNi с винтами. Выявлена схожая с наблюдаемой *in vivo* и характерная для механически усиленной щелевой коррозии морфология коррозионных повреждений на

поверхности TiNi балок после коррозионных испытаний *in vitro* методом длительного выдерживания сборок «TiNi-балка – транспедикулярный винт» в 0,9%-ном растворе NaCl и испытаний на стойкость к фреттинг-коррозии;

- выявлено значительное влияние среды испытаний на механизмы изнашивания и морфологию частиц износа и объемный износ металл-металлических пар трения «Ti6Al4V–Ti6Al4V», «TiNi–Ti6Al4V» и «CoCrMo–Ti6Al4V» в различных фазово-структурных состояниях. Обоснована необходимость использования протеиновых растворов при проведении триботехнических испытаний материалов и компонентов ТК для обеспечения адекватности их результатов с наблюдаемыми *in vivo*.

3. Показано, что в двойных сплавах на основе никелида титана, из которых изготовлены балки динамических транспедикулярных конструкций, уменьшение объемной доли и максимального размера ($d_{\max}$) частиц фазы $Ti_4Ni_2O_x$ с $5,1 \pm 1,2$ об.% ($d_{\max} = 10$ мкм) до $3,5 \pm 0,7$ об.% ($d_{\max} = 7$ мкм) приводит к:

- а) повышению потенциала питтингообразования с 552 ± 70 до 854 ± 123 мВ;
- б) снижению тока фреттинг-коррозии с $11 \pm 2,7$ до $6,7 \pm 2,8$ мкА;
- в) снижению содержания ионов Ni в испытательной коррозионной среде (0,9%-ном растворе NaCl) с 84 ± 6 до 64 ± 5 мкг/л, а площади коррозионных очагов – на 30% после испытаний стойкости балок из этого материала в сборных узлах транспедикулярных конструкций методом длительного выдерживания в коррозионной среде.

4. Показано, что применение вакуумной ионно-плазменной обработки позволяет получать функционально-градиентные покрытия на основе системы Ti–Zr–Nb–N. Установлено, что варьирование тока дуги и продолжительности насыщения азотом позволяет управлять фазовым и химическим составом покрытий. При токе дуги 90 А и насыщении азотом в течение 10 мин формируется функционально-градиентное покрытие состава Ti-18Zr-13Nb (ат.%) с переменным содержанием азота со схожим механическим поведением с подложкой из сплава на основе никелида титана: модуль упругости $E = 85$ ГПа, нанотвердость $H = 6,5$ ГПа, величина упругого восстановления 48% на поверхности. Достигнутые механические свойства покрытия обеспечивают повышение стойкости балок ТК к коррозионно-механическому разрушению и снижают выход ионов никеля при сохранении целостности покрытия при максимальной величине деформации балок ТК, равной 3%, возникающей при максимальном изгибающем моменте 12 Н·м.

5. Показано, что формирование при помощи вакуумной ионно-плазменной обработки покрытия на основе TiN с твердостью $H = 29$ ГПа, параметром $H/E = 0,08$ и адгезионной прочностью при не менее 26 Н (Lc2), обеспечивает повышение износостойкости медицинского сплава Ti6Al4V в металл-металлической паре трения «Ti6Al4V–Ti6Al4V» при напылении как на один, так и на оба компонента пары трения. Это обеспечивает снижение объемного износа компонентов скользящей транспедикулярной конструкции ниже критической величины, что гарантирует необходимый уровень биосовместимости сплава в условиях эксплуатации.

6. Показана возможность управления рисками развития механически усиленной щелевой коррозии (МУЩК) балок из сплавов на основе никелида титана при эксплуатации в узлах динамических ТК. Подавить развитие МУЩК можно путем создания благоприятного напряженно-деформированного состояния в приповерхностном слое балок при их закреплении в ТК, которое будет препятствовать протеканию локальной пластической деформации на поверхности балок как при их первоначальном закреплении, так и при последующем приложении функциональных нагрузок. В частности, это достигается использованием специально разработанных клипс или вставок для транспедикулярных винтов, геометрия поверхности которых увеличивает площадь контакта балок и элементов крепления.

7. Установлены закономерности формирования поверхностной структуры при лазерной обработке с целью нанесения маркировки на балки из никелида титана и выявлено ее влияние на коррозионную стойкость. Показано, что лазерная обработка при мощности излучения, не превышающей 6 Вт, и частоте модуляции 170 кГц позволяет сформировать оксидный слой TiO_2 толщиной 40–52 нм, обеспечивающий удовлетворительную цветовую насыщенность обработанной поверхности при толщине оплавленного слоя, не превышающей 2 мкм и шероховатости Ra не более 0,3 мкм, и при этом сохранить высокую коррозионную стойкость материала в агрессивной биологической среде.

Теоретическая и практическая значимость:

1. На основании клинических наблюдений и технических испытаний установлена взаимосвязь нарушения биосовместимости динамических и скользящих транспедикулярных конструкций из сплавов на основе титана и снижение их долговечности вследствие развития процессов коррозии и износа, приводящих к поражению окружающих тканей их продуктами и повышающих риск усталостного разрушения имплантируемых конструкций. Сформулированы требования к материалу, конструкции и технологии производства динамических и скользящих транспедикулярных конструкций из сплавов на основе титана, позволяющие разрабатывать новые виды изделий для стабилизации позвоночника с повышенными характеристиками надёжности и биосовместимости.

2. Разработаны технологические рекомендации, включающие выбор состава сплава на основе никелида титана, учитывающего соотношение основных компонентов сплава и примесного содержания кислорода, а также метода выплавки слитков, режим высокотемпературного вакуумного отжига, обеспечивающие снижение объемной доли и максимального размера частиц соединений $Ti_4Ni_2O_x$ до $3,5 \pm 0,7$ об.% и $d_{max}=7$ мкм, соответственно, что позволяет повысить коррозионную стойкость балок для динамических транспедикулярных конструкций для стабилизации позвоночника.

3. Разработаны и внедрены в ООО «КИМПФ» рекомендации по проектированию винтов для динамических транспедикулярных конструкций с балками из никелида титана в части обеспечения условий соединения элементов крепления с балками, препятствующих протеканию локальной пластической

деформации на поверхности балок при зажатии и последующем приложении функциональных нагрузок для обеспечения высокой стойкости к коррозионно-механическому разрушению и надежности конструкций, что подтверждено соответствующим актом.

4. Разработаны и внедрены в ООО «КИМПФ» методики испытаний сборных узлов динамических транспедикулярных конструкций с балками из сплавов на основе никелида титана, регламентирующие прилагаемый изгибающий момент, частоту нагружения, значение потенциостатического электрического потенциала и длительность испытаний, позволяющих экспериментально оценить стойкость узлов динамических транспедикулярных конструкций с балками из никелида титана к коррозионно-механическому разрушению, что подтверждено соответствующим актом.

5. Разработаны режимы вакуумной ионно-плазменной обработки для создания на поверхности сплавов на основе никелида титана функционально-градиентного покрытия на основе системы Ti–Zr–Nb–N, включающие регламентацию тока дуги и продолжительность последующего насыщения азотом, обеспечивающие повышение стойкости к коррозионно-механическому разрушению при сохранении требуемых механических и функциональных характеристик компонентов из этих сплавов в динамических транспедикулярных конструкциях.

6. Установлен критерий критического объемного износа скользящих транспедикулярных конструкций из медицинского сплава Ti6Al4V, составляющий не более $1,9 \pm 0,1$ мм³/год на один уровень позвоночника, не приводящий к снижению биосовместимости сплава и возникновению локальных осложнений в виде сером и свищей.

7. Полученные научные и практические результаты использованы в специальных курсах Образовательного центра Института № 11 «Новые материалы и производственные технологии» Московского авиационного института (национального исследовательского университета) по направлениям 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов» и 12.03.04 «Биотехнические системы и технологии», что подтверждено соответствующим актом.

Методология и методы исследования

Научная проблема, построение плана исследований и выбор методов и подходов к решению поставленных задач сформулированы на основании анализа публикаций ведущих отечественных и зарубежных научных школ и отдельных исследователей, а также опыта научно-исследовательской деятельности автора-соискателя, являющейся представителем отечественной научной школы, основанной академиком РАН А.А. Ильиным.

Анализ химического состава: рентгеноспектральный микроанализ (РСМА, EDS), спектральный атомно-эмиссионный с индуктивно-связанной плазмой и рентгенофлуоресцентный анализы, метод плавления в потоке газов-носителей и метод вакуум-нагрева (экстракции).

Анализ микроструктуры и тонкой структуры: оптическая микроскопия

(ОМ), растровая (РЭМ) и просвечивающая (ПЭМ) электронная микроскопия.

Анализ фазового состава: качественный и количественный рентгеноструктурный анализ (РСА).

ОМ-исследования микроструктуры проведены на инвертированном металлографическом микроскопе Zeiss Axio-Observer.A1m; обработка и анализ полученных изображений выполнены в специализированном программном обеспечении (ПО) NEXSYS ImageExpert Pro 3.

РЭМ-исследования и анализ локального химического состава проведены в режимах вторичных электронов (SEM-SE) и обратно отраженных электронов (SEM-BSE) на микроскопах Zeiss EVO MA10 (с EDS-детектором Oxford Instruments X-Max80) и Jeol JSM-7001F (с катодом Шоттки).

ПЭМ-исследования проводили на микроскопе FEI Tecnai G2 F20 S-TWIN (с EDS-детектором Oxford Instruments X-Max^NT). Изображения ПЭМ были получены в режимах сканирования в светлом поле (BF-STEM) и высокого разрешения (HR-TEM). По картинам дифракции электронов на выбранной области (*selected area electron diffraction – SAED*) идентифицировали фазовые составляющие. Дифракционные картины SAED и быстрые Фурье-преобразования (*fast Fourier transformation – FFT*) обрабатывали в ПО Digital Micrograph. Ламели для ПЭМ изготавливали методом травления FIB (*focused ion beam*). Химический состав отдельных фазовых составляющих определяли методом STEM-EDS.

РСА-исследования проводили на дифрактометрах ДРОН-7 (в режиме «Theta-2Theta») и Bruker D8 ADVANCE (в режиме «Theta-Theta») в CuK_α-излучении при температуре 20°C в интервале углов дифракции 2θ=20...100° с шагом 0,02°. Экспериментальные дифрактограммы обрабатывали с использованием ПО PDWin и DIFFRAC.SUITE с последующим полнопрофильным анализом по методу Ритвельда с расчетной точностью ±2 мол.% в ПО TOPAS. Табличные параметры решеток фаз, наблюдаемых с помощью ПЭМ и РСА, взяты из лицензионной копии базы данных порошковой дифракции JCPDS-PDF-2.

Математическое компьютерное моделирование проведено в коммерческом программном комплексе ANSYS Workbench с модулем “Static Structural”.

Методологической основой исследования термомеханических свойств функциональных материалов, а также изучение поврежденных поверхностей металлических материалов, продуктов коррозии и частиц износа после эксплуатации имплантатов *in vivo*, послужили работы ведущих российских и зарубежных ученых, работающих в данной области материаловедения, а также стандарты ГОСТ (Р, ISO) и ASTM серии F. Для измерения функциональных свойств материалов с памятью формы и характеристик работоспособности функциональных конструкций было использовано оборудование для механических испытаний, соответствующее требованиям стандартов РФ.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Результаты анализа потери работоспособности в процессе эксплуатации *in vivo* динамических и скользящих конструкций для стабилизации позвоночника из

сплавов на основе титана (Ti6Al4V) и никелида титана.

2. Закономерности влияния объемной доли и размера частиц соединений $Ti_4Ni_2O_x$ и наночастиц Ti_3Ni_4 , а также геометрии элементов крепления на коррозионную стойкость балок из сплавов на основе никелида титана в сборных узлах динамических транспедикулярных конструкций.

3. Закономерности формирования структуры и физико-механических свойств функционально-градиентных покрытий на основе системы Ti–Zr–Nb–N в зависимости от схемы и режимов вакуумной ионно-плазменной обработки и их влияния на коррозионную стойкость, функциональные и механические свойства балок из сплава на основе никелида титана для динамических транспедикулярных конструкций.

4. Закономерности влияния среды испытаний и фазово-структурного состояния сплавов на основе титана на механизмы изнашивания и объемный износ в металл-металлических парах трения «Ti6Al4V–Ti6Al4V», «TiNi–Ti6Al4V» и «CoCrMo–Ti6Al4V» для разработки рекомендаций по выбору износостойких покрытий и условиям испытаний скользящих транспедикулярных конструкций, включающие требования к среде триботехнических испытаний и предельного объемного износа конструкции, обеспечивающие оценку биологической совместимости конструкции и ее надежности.

5. Методики испытаний сборных узлов динамических транспедикулярных конструкций с балками из сплавов на основе никелида титана, регламентирующие прилагаемый изгибающий момент, частоту нагружения, значение потенциостатического электрического потенциала и длительность испытаний, позволяющих экспериментально оценить стойкость узлов динамических транспедикулярных конструкций с балками из никелида титана к коррозионно-механическому разрушению.

Степень достоверности результатов

Все экспериментальные результаты получены с помощью высокоточных методов исследований и испытаний по аттестованным методиками, с применением поверенных средств измерений и оборудования с необходимым метрологическим обеспечением в соответствии с ГОСТ. Для обработки результатов исследований, испытаний и теоретического моделирования использовано специализированное лицензионное программное обеспечение (NEXSYS ImageExpert Pro 3, Aztec, Digital Micrograph, PDWin, DIFFRAC.SUITE, TOPAS, ANSYS и др., а также база данных JCPDS-PDF-2). Достоверность полученных результатов подтверждается хорошим совпадением экспериментальных данных и теоретических расчетов, а также использованием методов математической статистики при обработке результатов.

Личный вклад автора

Настоящая диссертация написана по итогам многолетних исследований, выполненных как лично автором, так и под её непосредственным руководством. Автором были научно обоснованы цель и задачи исследования, спланированы и

проведены экспериментальные исследования, проведен анализ, обработка, систематизация и описание полученных результатов, сформулированы выводы и практические рекомендации по итогам работы. Вклад автора в публикации, выполненные в соавторстве, состоял в проведении экспериментов, анализе экспериментального и теоретического материала, изложении и обобщении полученных результатов.

Апробация результатов

Материалы работы были доложены и обсуждены на более 30 всероссийских и международных научно-технических конференциях и семинарах, в том числе: 9th European Symposium on Martensitic Transformations – ESOMAT 2012 (Санкт-Петербург, 2012 г.), British Scoliosis Society Meeting – BSS 2013 (Великобритания, Stoke on Trend, 2013 г.), Shape Memory and Superelastic Technologies Conference and Exposition (SMST 2013 – Чехия, Прага, 2013 г.; SMST 2015 – Великобритания, Оксфорд, 2015 г.), 21st International Meeting on Advanced Spine Techniques – IMAST 2014 (Испания, Валенсия, 2014 г.), 10th World Biomaterials Congress (Канада, Монреаль, 2016 г.), International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies – SMST 2019 (Германия, Konstanz, 2019 г.), International Scientific and Technology Conference – FarEastCon 2020 (Владивосток, 2020 г., online), Всероссийских научно-технических конференциях «Новые материалы и технологии» (НМТ-2002, НМТ-2006 – Москва, 2002 г., 2006 г.), II Научно-практической конференции молодых ученых и специалистов «Исследования и перспективные разработки в авиационной промышленности» (Москва, 2004 г.), Международных конференциях «Ti в СНГ» (Киев, 2005 г.; Суздаль, 2006 г.; Ялта, 2007 г.; Екатеринбург, 2010 г.; Нижний Новгород, 2014 г.; Сочи, 2019 г.; Иркутск, 2025 г.), Научно-технической конференции «Структура и свойства материалов с особыми свойствами» (Москва, 2005 г.), II Франко-Российском семинаре «Новые достижения в материаловедении» (Москва, 2005 г.), Пятом Международном Аэрокосмическом Конгрессе – IAC'06 (Москва, 2006 г.), XXXVII Международной конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами (Москва, 2007 г.), VI Всероссийской с международным участием научно-технической конференции «Быстрозакаленные материалы и покрытия (БМП-2007)» (Москва, 2007 г.), VIII Международной научно-технической Уральской школе-семинаре металловедов – молодых ученых (Екатеринбург, 2007 г.), Международных научных конференциях «Сплавы с эффектом памяти формы» (Вторая – Санкт-Петербург, 2016 г.; Третья – Челябинск, 2018 г.), Научно-техническом семинаре «Бернштейновские чтения» (Москва, 2016 г.), 60-й Международной научной конференции «Актуальные проблемы прочности» (Беларусь, Витебск, 2018 г.), Конференции и школе молодых ученых «Структура и свойства высокоэнтропийных сплавов и покрытий» (Белгород, 2019 г.), XVIII Международной научно-технической конференции «Быстрозакаленные материалы и покрытия (БМП-2021)» (Москва, 2021 г.), V Международной школе-конференции «Перспективные высокоэнтропийные материалы» (Санкт-Петербург, 2023 г.), III Международной

научной конференции «Физические процессы в конденсированных средах» (Москва, 2025 г.) и др.

Основные результаты диссертации с достаточной полнотой представлены в 33 работах, в том числе в 25 статьях, опубликованных в рецензируемых научных журналах из Перечня ВАК РФ, из которых переведены в журналы, включенных в международные системы цитирования Web of Science и/или Scopus – 10, и в 8 статьях в высокорейтинговых журналах, входящих в международные базы данных и системы цитирования Web of Science и/или Scopus (в том числе в Q1 – 4 статьи).

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, семи глав, выводов по работе, библиографического списка из 245 наименований и приложений. Работа изложена на 274 страницах машинописного текста, содержит 119 рисунков и 30 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель, задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы.

Глава 1. Изучение закономерностей разрушения компонентов скользящих и динамических транспедикулярных конструкций для стабилизации позвоночника в условиях эксплуатации *in vivo*

Для анализа закономерностей потери работоспособности скользящих ТК в условиях эксплуатации *in vivo* проведен анализ клинических результатов использования российской скользящей ТК LSZ-4D, разработанной ООО «КОНМЕТ» (РФ) для лечения сколиотической деформации у детей с незавершенным ростом, изготавливаемой из медицинского титанового сплава Ti6Al4V (Ti – 6 масс.% Al – 4 масс.% V) (рис. 1, *а*), а также динамической ТК с балками из никелида титана (TiNi) и элементами крепления из Ti6Al4V, разработанной ООО «КИМПФ» (РФ) (рис. 1, *б*), включающий анализ клинических осложнений, измерение содержания ионов металлов в крови и окружающих ТК тканях, изучение механизмов разрушения извлеченных при ревизионных или плановых операциях компонентов ТК, морфологии и химического состава продуктов коррозии или износа, а также количественное измерение объемного износа скользящих ТК LSZ-4D.



Рисунок 1 – Скользящая конструкция для лечения сколиотической деформации у детей с незавершенным ростом LSZ-4D (а) и динамическая транспедикулярная конструкция с балками из никелида титана (б)

Скользящая ТК LSZ-4D включает две балки прямоугольного сечения 6×4 мм и блоки крепления, состоящих из клипс и крючков. На одном уровне позвоночника устанавливаются «стабильные» блоки крепления – в них конструкция клипсы обеспечивает неподвижную фиксацию балки. Другие блоки крепления, используемые на дистальном и проксимальном частях ТК, являются «скользящими» – они допускают относительно свободное перемещение балки при функциональных движениях и не препятствуют росту позвоночника ребенка (см. рис. 1, а).

ТК LSZ-4D были имплантированы 25 пациентам на уровне позвоночника Th1-L5 (22 женского пола, 3 мужского пола; средний возраст пациентов при первичной операции 11.4 ± 1.2 лет), прооперированных для устранения сколиотической деформации и извлечены при плановой операции по замене на традиционную стабильную ТК (длительность имплантации составила 6 ± 2 года) на медицинском факультете Российского университета дружбы народов (Москва, РФ).

Исследование клинических осложнений, визуальный осмотр извлеченных ТК и определение содержания металлических ионов в цельной крови и тканях, окружающих ТК, проводили для всех 25 пациентов. Гистологический анализ мягких тканей проводился на образцах, полученных от 5 пациентов. Изучение механизмов разрушения, частиц износа и количественная оценка объемного износа была проведена для 3-х извлеченных конструкций с характерными следами износа.

Выявлено, что потеря работоспособности скользящих ТК LSZ-4D вызвана разрушением титановых компонентов конструкции вследствие абразивного и адгезионного изнашивания с образованием глобулярных частиц износа среднего размера 0,46 мкм. Выраженных коррозионных очагов не наблюдалось (рис. 2).

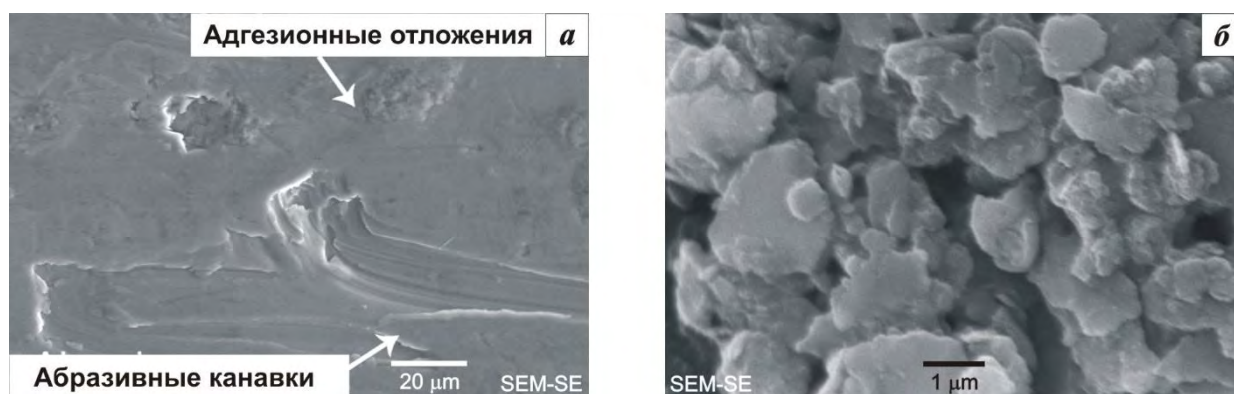


Рисунок 2 – Изображения (РЭМ в режиме SE) поверхности трения на извлеченной балке (срок имплантации 5.8 лет), демонстрирующие механизмы абразивного и адгезионного изнашивания сплава Ti6Al4V (а), и частицы износа в тканях вокруг скользящей конструкции LSZ-4D после их энзимной очистки (б)

Для количественной оценки объемного износа скользящих ТК с помощью интерференционного микроскопа получали изображения следов износа, затем данные обрабатывались в программном обеспечении (ПО) MATLAB (The MathWorks Inc., США) и ПО Amira (Visualization Sciences Group, США) (рис. 3). Проведенные измерения показали, что что объемный износ конструкции составляет $12,5 \text{ мм}^3/\text{год}$, из которых 5 мм^3 приходится на балки и $7,5 \text{ мм}^3$ на блоки крепления. Выявлено неравномерное распределение износа по конструкции. Наибольшая величина износа, составляющая $1,9 \pm 0,1 \text{ мм}^3/\text{год}$ от всех компонентов ТК на один уровень позвоночника наблюдается для поясничного отдела Th12-L4 (суммарный износ, приходящийся на данные уровни, составил $7,5 \text{ мм}^3/\text{год}$ – 60% от общего износа конструкции). Для дистальной части конструкции, имплантированной в отделе Th2-Th7 – износ составил $0,8 \pm 0,2 \text{ мм}^3/\text{год}$ на каждый уровень (суммарный износ $3,2 \text{ мм}^3/\text{год}$ – 26%). Наименьший износ, составлявший $0,36 \pm 0,06 \text{ мм}^3/\text{год}$ наблюдался для компонентов конструкции, имплантированных на уровнях Th7-Th12 вблизи стабильного блока фиксации (суммарный износ $1,8 \text{ мм}^3/\text{год}$ – 14%).

У 5 из 25 пациентов (20% случаев) были зафиксированы клинически проявившиеся осложнения, связанные с износом титановой конструкции. Они включали 2 случая возникновения свищей и 3 случая образования сером в поясничном отделе позвоночника. Два случая потребовали ревизионных операций с удалением ТК, после которых симптомы воспаления исчезали. Оставшиеся случаи поддавались медикаментозному лечению. Учитывая возникновение клинически проявленных осложнений исключительно на поясничных уровнях, можно полагать, что объемный износ медицинского титанового сплава Ti6Al4V, составляющий $1,9 \pm 0,1 \text{ мм}^3/\text{год}$ на один уровень позвоночника, является критической величиной, вызывающей снижение биосовместимости этого материала для ТК для стабилизации позвоночника, проявляющейся в возникновении локальных воспалений.

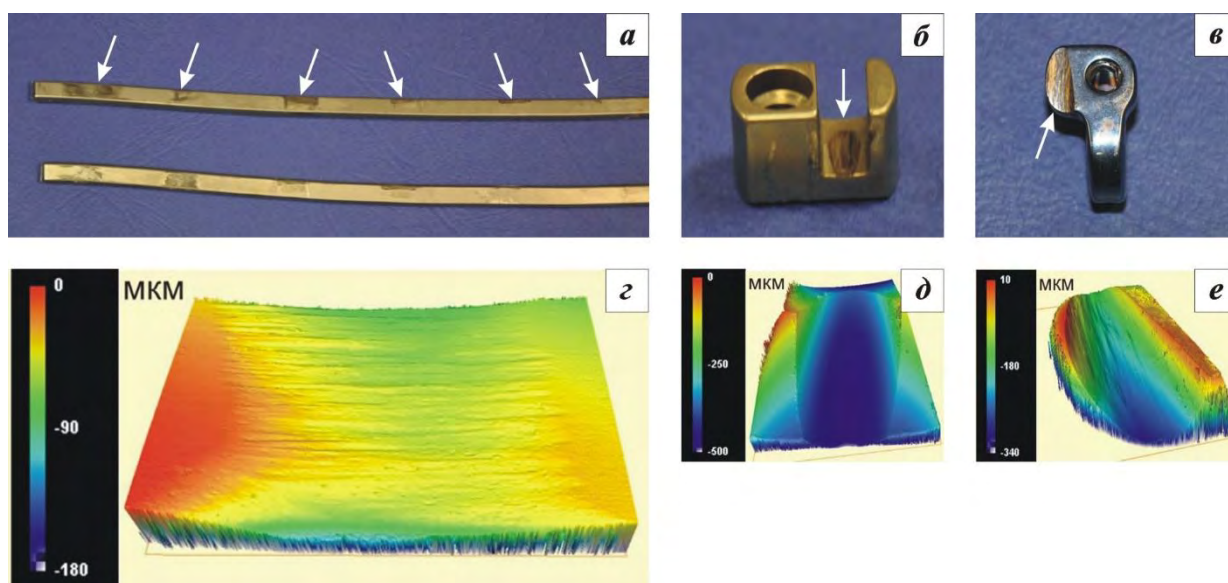


Рисунок 3 – Фотографии изношенных поверхностей балки (а), клипсы (б) и крючка (в) скользящей конструкции LSZ-4D (следы износа отмечены стрелками) и соответствующие изображения, полученные при помощи интерференционного микроскопа и обработанные в программном обеспечении MATLAB и Amira (г, д, е)

Гистологический анализ тканей, отобранных вокруг скользящих конструкций, выявил участки ткани, содержащие макрофаги с большим количеством частиц титана, а также случаи некроза ткани. У всех пациентов было отмечено почернение мягких тканей, и значительное содержание в них металлических элементов - медиана концентрации составила 1300 мкг/г для Ti, 18 мкг/г для Al и 11 мкг/г для V, в то время как содержание этих элементов в тканях, взятых во время операции, у пациентов контрольной группы, впервые оперированных по поводу сколиоза и не имеющих металлических имплантатов, составила 0,7 мкг/г для Ti, 0,7 мкг/г для Al и 0,06 мкг/г для V. Установлено статистически значимое повышение содержания Ti и V в 2,8 и 4 раза в крови пациентов спустя 6 ± 2 года имплантации скользящих ТК LSZ-4D. Однако, корреляция с клинически выраженными осложнениями выявлена не была, что не позволяет использовать повышение содержания металлических ионов в крови в качестве критерия критического износа ТК (рис. 4).

Таким образом, проведенный анализ показал, что основной материаловедческой проблемой скользящих ТК является снижение биосовместимости сплава Ti6Al4V в данных условиях эксплуатации вследствие повышенного износа.

Динамическая ТК включает две балки из сплава на основе TiNi, находящегося в сверхупругом состоянии, закрепляемые при помощи транспедикулярных винтов к позвонкам (см. рис. 1, б). Для изучения закономерностей потери работоспособности динамических ТК проводился анализ клинических результатов их имплантации в группе из 145 пациентов, прооперированных по поводу дегенеративных заболеваний позвоночника (69 пациентов) или дегенеративного сколиоза (76 пациентов) в Центральном институте травматологии и ортопедии им. Н.Н. Приорова (г. Москва, РФ) (78 женского пола, 67 мужского пола; возраст пациентов при

операции 40...82 года). Диаметр балок из TiNi составлял 5,5 мм. Поверхность балок была электрополированной и имела шероховатость Ra $0,04 \pm 0,01$ мкм. Балки закреплялись в ТК при помощи полиаксиальных транспедикулярных винтов одинаковой геометрии, наиболее часто применяемых в клинической практике (далее винты I типа – см. рис. 12, а). Винты были изготовлены из титанового сплава Ti6Al4V. ТК имплантировались на уровне L1-S1.

Клинических осложнений в виде общих или локальных воспалений или аллергических реакций зарегистрировано не было ни для одного из 145 пациентов в группе исследования.

У 10 из 145 пациентов было проведено измерение содержания ионов Ni в крови до операции, через 1 день, 7 дней, 3 и 6 месяцев, 1, 2 и 3 года после операции. Установлено повышение содержания ионов никеля в крови пациентов спустя 1–7 дней после имплантации в 2–6 раз с последующим снижением до нормальных значений в течение 6 месяцев.

Выявлено, что потеря работоспособности динамических ТК была вызвана разрушением балок из TiNi-сплава вследствие образования на поверхности балок коррозионных очагов преимущественно расположенных во вмятинах от локальной пластической деформации, которые могут образоваться как в процессе первоначального зажатия балок в винтах в процессе их установки хирургом, так и при последующем нагружении при функциональных движениях пациента в постоперационном периоде, с продуктами коррозии, химический состав которых соответствовал оксиду титана TiO₂ (рис. 5).

В местах наиболее интенсивного протекания коррозионного процесса, сопровождающегося образованием большого количества продуктов коррозии через 12 ± 1 месяцев после имплантации происходило разрушение балок (4 из 145 пациентов – 3% случаев), что потребовало проведения ревизионной операции с заменой балок. Анализ изломов на TiNi-балках показал, что глубина коррозионных поражений в очаге разрушения достигала 100 мкм (рис. 6). Вне зон контакта балка-винт какие-либо коррозионные очаги выявлены не были.

Измеренное содержание ионов Ni в тканях, отобранных вокруг соединения балка-винт при ревизионных вмешательствах по замене разрушенных балок, составило 0,11–0,98 мкг/г, что статистически не отличалось от показателей контрольной группы пациентов без имплантатов (n=8, содержание Ni 0,12–0,99 мкг/г).

На основании обобщения полученных экспериментальных результатов для балок из TiNi и литературных данных по исследованию механизмов коррозионно-механического разрушения компонентов эндопротезов тазобедренного сустава из титановых сплавов Ti6Al4V и Ti6Al7Nb при эксплуатации в организме человека, подтверждена схожая с этими сплавами морфология коррозионных поражений и продуктов коррозии, соответствующая развитию механически усиленной щелевой коррозии в этих материалах – МУЩК (в англояз. литературе *Mechanically-Assisted Crevice Corrosion* – МАСС), что может свидетельствовать о едином механизме данного коррозионного процесса в титановых сплавах.

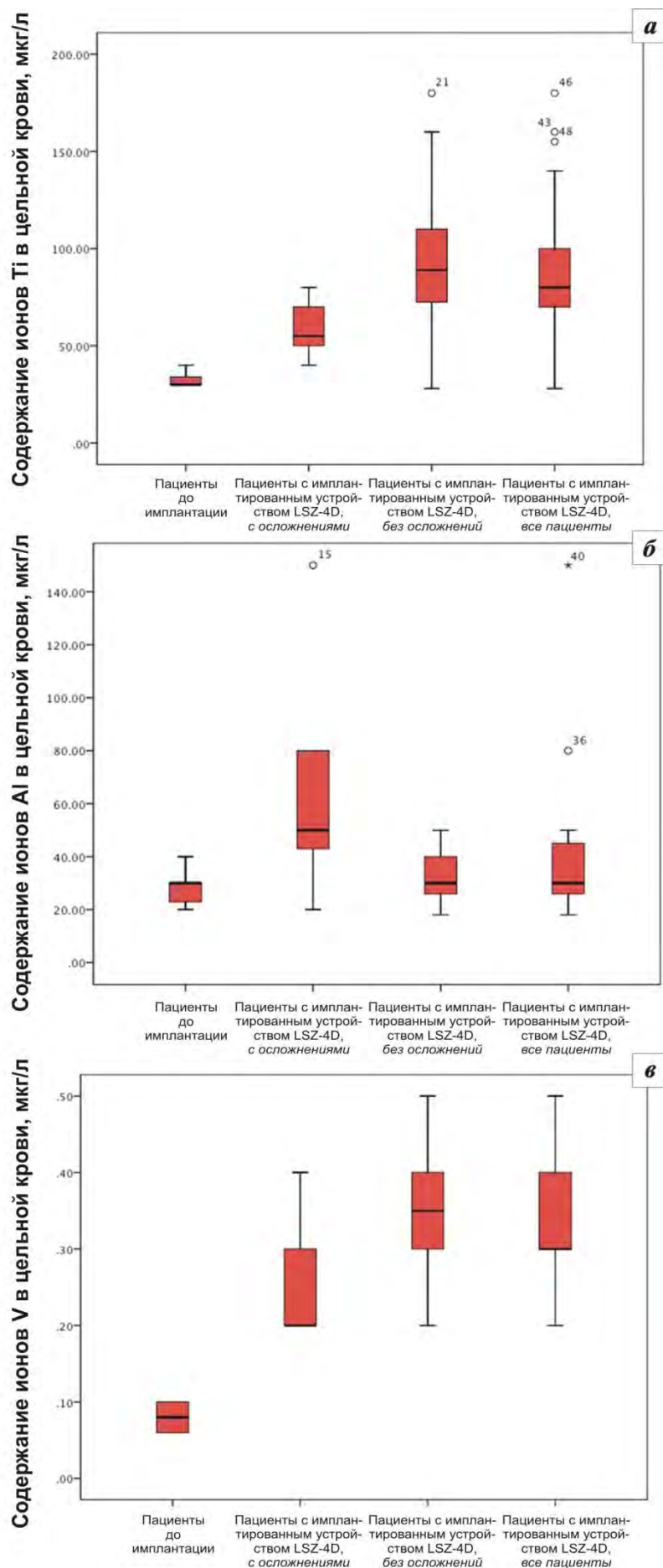


Рисунок 4 – Содержание ионов титана (а), алюминия (б) и ванадия (в) в цельной крови пациентов до и после имплантации устройств LSZ-4D, а также фотография мягких тканей вокруг ТК, демонстрирующая почернение тканей, свидетельствующее о накоплении металлических частиц износа (г).

Статистический анализ проведен с использованием непараметрического критерия Манна-Уитни.

Длина красных прямоугольников соответствует интерквартильному размаху, равная разнице между третьим (Q3) и первым квартилями (Q1), т. е. показывает разброс центральных 50% значений данных. Черные линии – медианные значения данных.

Обозначение «°» – выпадающие данные, отличающиеся в 1,5–3 раза относительно Q3, а «*» – отличающиеся более, чем в 3 раза

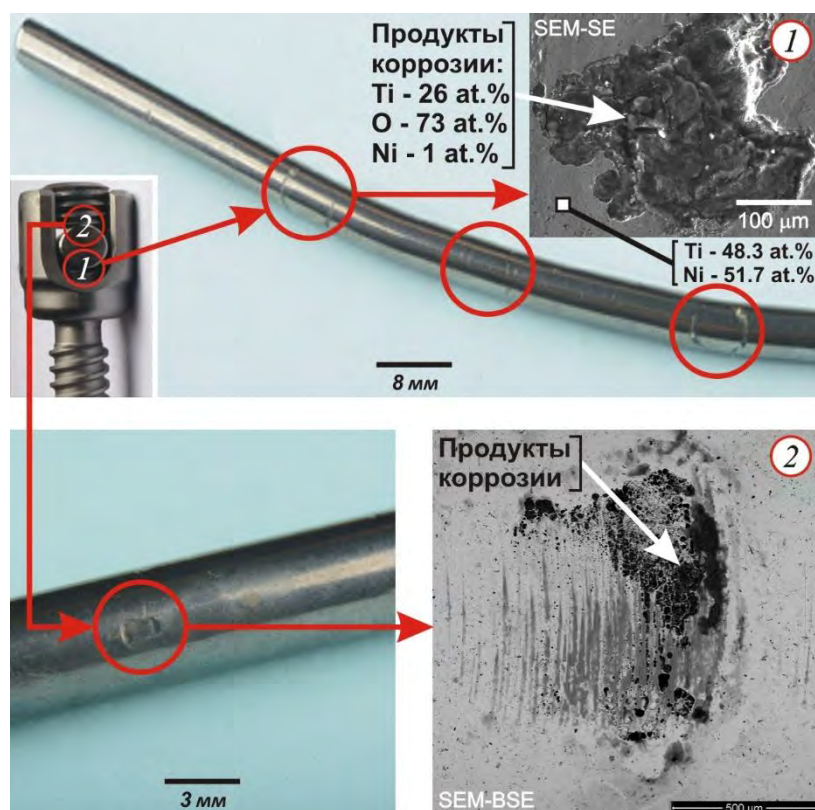


Рисунок 5 – Фрагмент балки из TiNi, извлеченной спустя 12 месяцев после имплантации, со следами коррозионных поражений, сосредоточенных в местах контакта 1 и 2 с винтами (отмечены красными кружками; фото РЭМ в режимах SE (1) и BSE (2); локальный состав продуктов коррозии приведен по результатам РСМА)

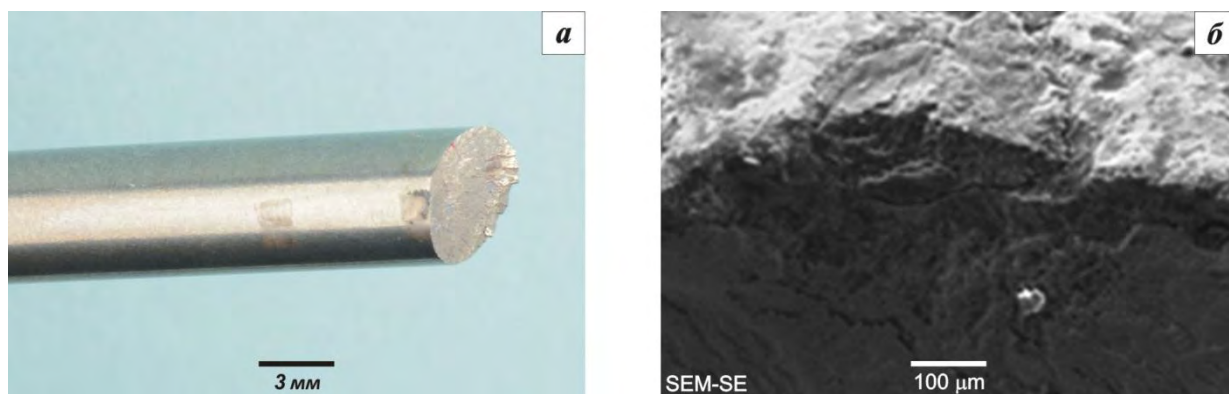


Рисунок 6 – Типичный очаг разрушения на балке из TiNi, извлеченной спустя 12 месяцев после имплантации: а – внешний вид; б – фрагмент поверхности излома с очагом разрушения (РЭМ в режиме SE)

Таким образом, установлено, что основной материаловедческой проблемой динамических конструкций с балками из никелида титана является снижение надежности вследствие преждевременного разрушения балок из-за развития МУЦК балок в местах их контакта с винтами.

Глава 2. Исследование влияния фазово-структурного состояния, условий испытаний и геометрии элементов крепления на коррозионную стойкость балок из сплавов на основе никелида титана для перспективных динамических транспедикулярных конструкций

Инициирование и усиление коррозионного процесса при МУЩК может быть вызвано как внешними факторами – повреждением поверхности при первоначальном зажатии балок из TiNi-сплавов в транспедикулярных винтах в процессе установки при операции, так и при последующем воздействии функциональных нагрузок при движениях пациента в постоперационном периоде, которое в условиях отсутствия спондилодеза также сопровождается микроперемещениями (фреттингом) между контактирующими поверхностями балки и элементами крепления транспедикулярных винтов. К внутренним факторам, интенсифицирующим коррозионный процесс, можно отнести неоднородность микроструктуры TiNi-сплавов, в частности, локальное увеличение количества богатых титаном или никелем частиц в местах соприкосновения балок и винтов.

Поэтому на первом этапе была изучена стойкость сборных узлов «TiNi-балка – транспедикулярный винт» к фреттинг-коррозии при нагружении по схеме трехточечного изгиба с приложением синусоидальной механической нагрузки при температуре $37 \pm 1^\circ\text{C}$ в 10%-ном растворе бычьей сыворотки в 0,9%-ном NaCl при варьировании изгибающего момента ($M_{\text{изг}}$), возникающего при функциональных движениях пациентов в поясничном отделе позвоночника, частоты и количества циклов нагружения (рис. 7). В процессе нагружения проводили потенциостатические измерения удвоенной амплитуды тока фреттинг-коррозии ($I_{\text{фрет}}$) при потенциале 200 мВ (по насыщенному каломельному электроду – н.к.э.) между рабочим электродом, которым служил сборный узел ТК и вспомогательным электродом), измеряли содержание ионов металлов в испытательной среде и суммарную площадь коррозионных очагов (S). Также коррозионную стойкость сборок изучали методом длительного выдерживания в 0,9%-ном растворе NaCl в термостатированных стеклянных сосудах при температуре $37 \pm 1^\circ\text{C}$ в течение 1, 3 и 6 месяцев с измерением содержания ионов металлов в коррозионной среде и площади коррозионных очагов. Для испытаний использовали TiNi-балки (см. рис. 11, в) и транспедикулярные винты I типа из сплава Ti6Al4V (см. рис. 12, а).

Установлено, что увеличение $M_{\text{изг}}$ с 5 до 12 Н·м при испытаниях на стойкость к фреттинг-коррозии приводит к возрастанию интенсивности коррозионного процесса. При этом при $M_{\text{изг}} = 5$ Н·м, являющегося средним значением, возникающем при большинстве функциональных движений пациентов, компоненты из TiNi обладают высокой коррозионной стойкостью, что выражается в низких значениях тока фреттинг-коррозии, отсутствии повреждений компонентов из TiNi после испытаний, а также отсутствии повышения содержания ионов Ni в коррозионной среде по сравнению с контрольными значениями (рис. 8). Увеличение $M_{\text{изг}}$ до 9...12 Н·м, являющимся максимальным при функциональных нагрузках,

приводит к возрастанию тока фреттинг-коррозии в несколько раз и появлению выраженных коррозионных очагов в месте контакта балок из TiNi с винтами. Установлено, что возрастание частоты нагружения с 1 до 3 Гц, а также количества циклов испытаний с 3600 до 10^6 при низких значениях $M_{изг}$ не оказывает статистически значимого влияния на показатели фреттинг-коррозии. Поэтому последующие испытания проводили при 1 Гц, 3600 и 12 Н·м. Установлено, что при длительном выдерживании в 0,9%-ном растворе NaCl, коррозионные очаги образуются не ранее, чем через 6 месяцев.

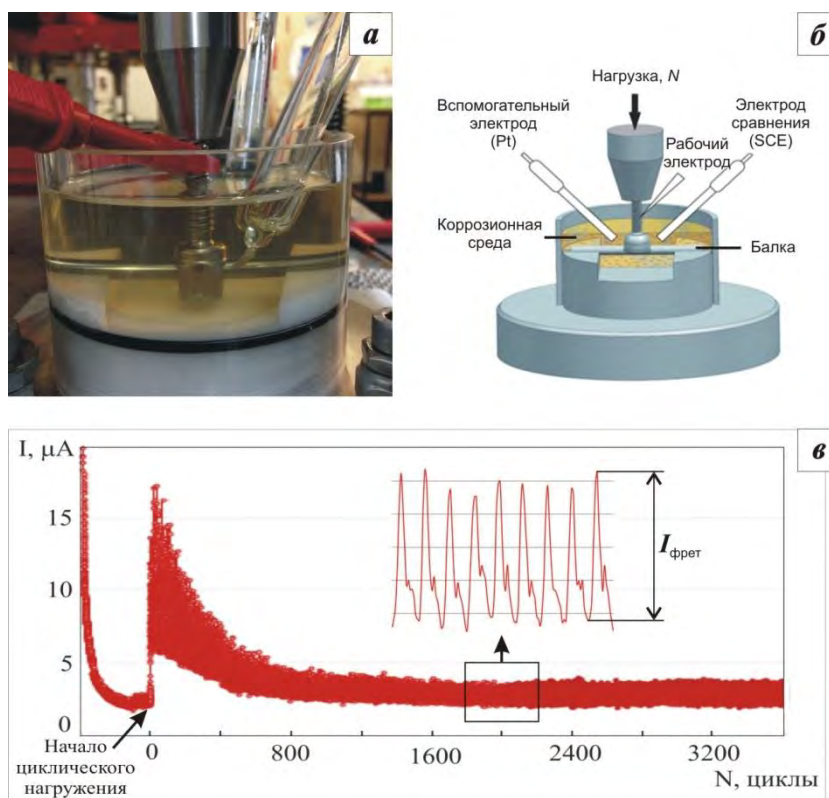


Рисунок 7 – Внешний вид (а) и схема устройства (б) установки для проведения исследований на стойкость к фреттинг-коррозии и типичная кривая тока фреттинг-коррозии ($I_{фрет}$) в условиях циклического нагружения (в)

Выявлена схожая с наблюдаемой *in vivo* и характерная для МУЩК морфология коррозионных повреждений на поверхности TiNi-балок после коррозионных испытаний *in vitro* методом длительного выдерживания сборок «TiNi-балка – транспедикулярный винт» в 0,9%-ном растворе NaCl и испытаний на стойкость к фреттинг-коррозии (рис. 9), подтверждая возможность развития данного коррозионного процесса как при повреждении поверхности TiNi-балок при первоначальном их зажатии в винтах, так и после приложения функциональных нагрузок.

Результаты усталостных испытаний сборных узлов «TiNi-балка – транспедикулярный винт» выявили отсутствие изменения усталостной долговечности балок при испытаниях в 0,9%-ном растворе NaCl по сравнению с испытаниями на воздухе. Установлено, что предварительное выдерживание сборных узлов в этой среде в течение 6 месяцев приводит к уменьшению числа циклов до

разрушения (рис. 10), демонстрируя, что развитие МУЩК с образованием коррозионных очагов приводит к снижению надежности балок из TiNi сплава в узлах динамической ТК.

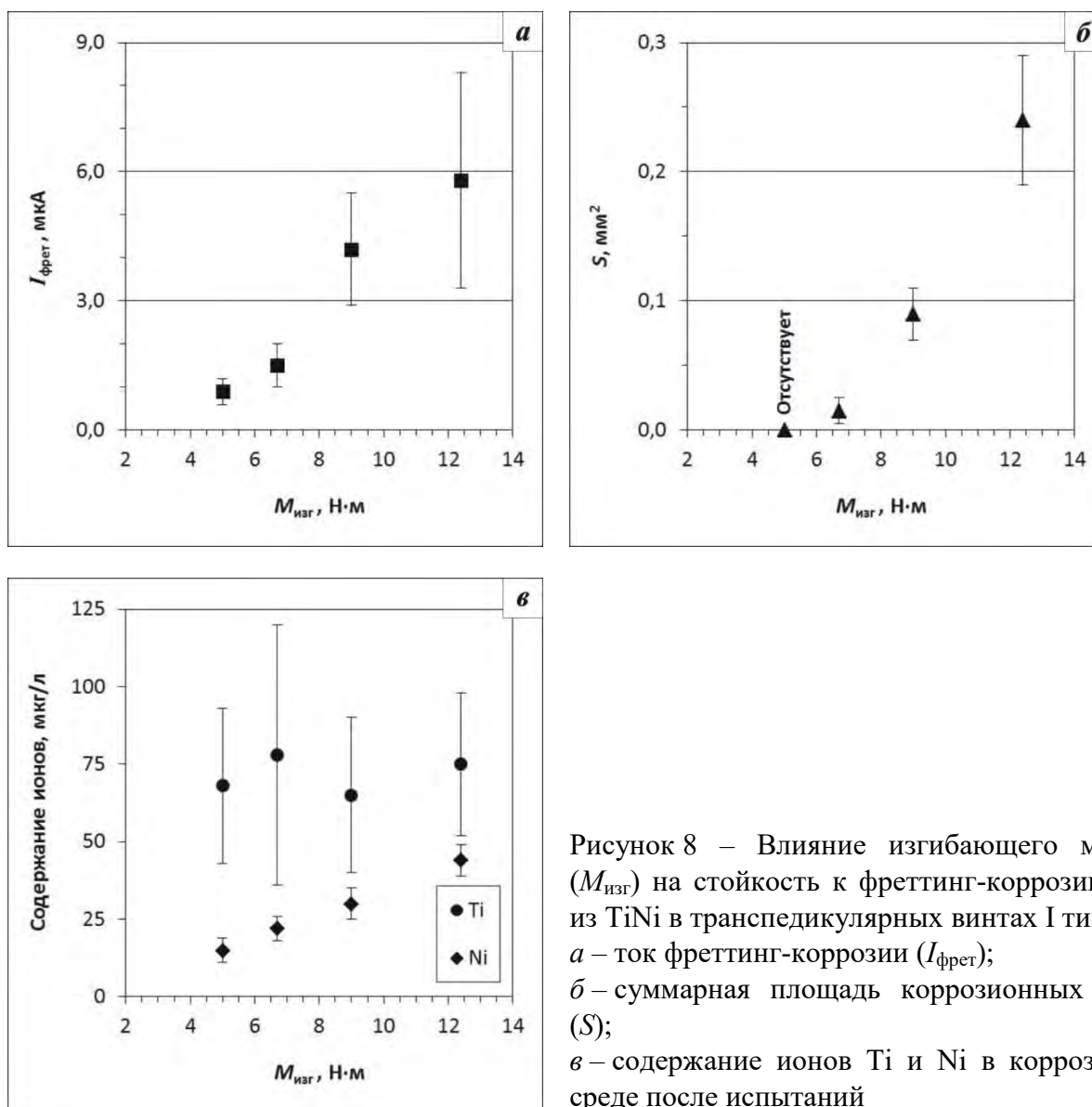


Рисунок 8 – Влияние изгибающего момента ($M_{изг}$) на стойкость к фреттинг-коррозии балок из TiNi в транспедикулярных винтах I типа:
а – ток фреттинг-коррозии ($I_{фрет}$);
б – суммарная площадь коррозионных очагов (S);
в – содержание ионов Ti и Ni в коррозионной среде после испытаний

На следующем этапе было изучено влияние фазово-структурного состояния сплавов на основе TiNi, включая различную объемную долю и размер богатых титаном $Ti_4Ni_2O_x$ и никелем Ti_3Ni_4 частиц на стойкость балок из сплавов на основе TiNi к питтинговой коррозии – основному виду коррозии, к которому склонны эти материалы и усиление которого можно ожидать в щелевых условиях по ГОСТ 9.912, к щелевой коррозии по ASTM F746, с определением критического потенциала ($E_{крит}$), а также стойкость сборных узлов «TiNi-балка – транспедикулярный винт» к МУЩК при фреттинге в условиях циклического нагружения и при длительном выдерживании в 0,9%-ном растворе NaCl.

Установлено, что уменьшение объемной доли (и размера d_{max}) частиц $Ti_4Ni_2O_x$ с $5,1 \pm 1,2$ об.% ($d_{max}=10$ мкм) до $3,5 \pm 0,7$ об.% ($d_{max}=7$ мкм), которое возможно достичь за счет чистоты шихтовых материалов, методов плавки, обеспечивающих

более высокую чистоту получаемого материала, в частности по примесному кислороду, а также с помощью высокотемпературных вакуумных отжигов, позволяет повысить потенциал питтингообразования ($E_{\text{ПО}}$) с 552 ± 70 до 854 ± 123 мВ и $E_{\text{крит}}$ с 100 до 250 мВ при испытаниях балок из TiNi-сплавов, понизить $I_{\text{фрет}}$ с $11 \pm 2,7$ до $6,7 \pm 2,8$ мкА при испытаниях сборок «TiNi-балка – транспедикулярный винт» на стойкость к фреттинг-коррозии, а также приводит к снижению содержания ионов Ni в испытательной коррозионной среде с 84 ± 6 до 64 ± 5 мкг/л и уменьшению площади коррозионных очагов на 30% после испытаний стойкости данных сборных узлов методом длительного выдерживания в коррозионной среде (табл. 1, рис. 11).

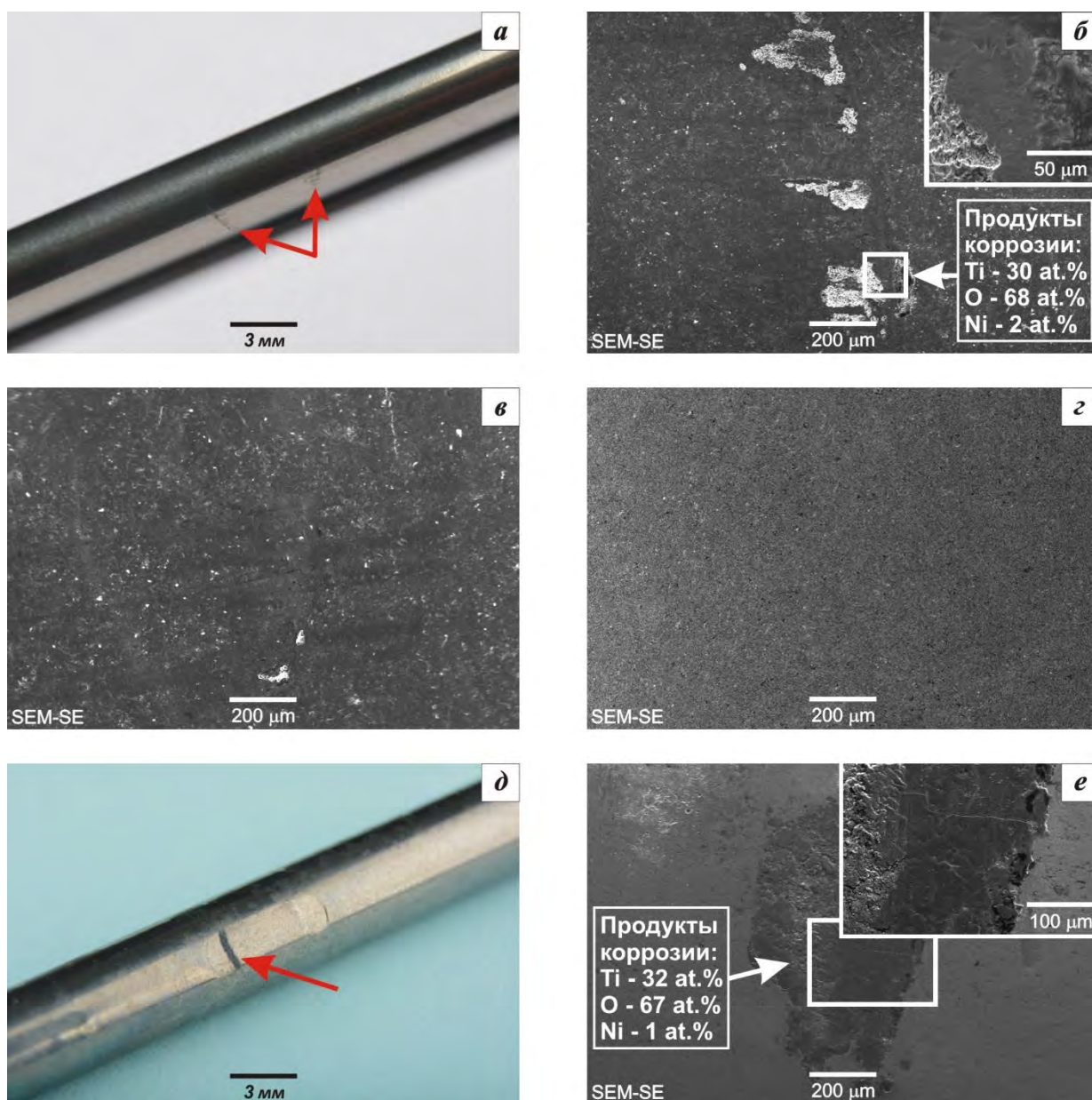


Рисунок 9 – Типичные коррозионные очаги на поверхности балок из TiNi после испытаний на стойкость к фреттинг-коррозии при приложении циклической нагрузки в винтах I типа (а, б), II типа (в), III типа (г), и после испытаний методом длительного выдерживания в 0,9%-ном растворе NaCl в винтах I типа (д, е) (РЭМ в режиме SE)

Дальнейшее уменьшение объемной доли частиц $Ti_4Ni_2O_x$ до $1,2 \pm 0,2$ об. % ($d_{max} = 5$ мкм) не оказывает влияния на показатели коррозионной стойкости. Установлено, что выделение частиц Ti_3Ni_4 размером 60...300 нм при низкотемпературном старении в интервале температур 450...550°C, не оказывает существенного влияния на коррозионную стойкость балок из никелида титана. Таким образом, оптимизация фазово-структурного состояния сплавов на основе TiNi позволяет снизить интенсивность механически усиленной щелевой коррозии, но полностью предотвратить коррозионный процесс не удастся (табл. 1, рис. 11).

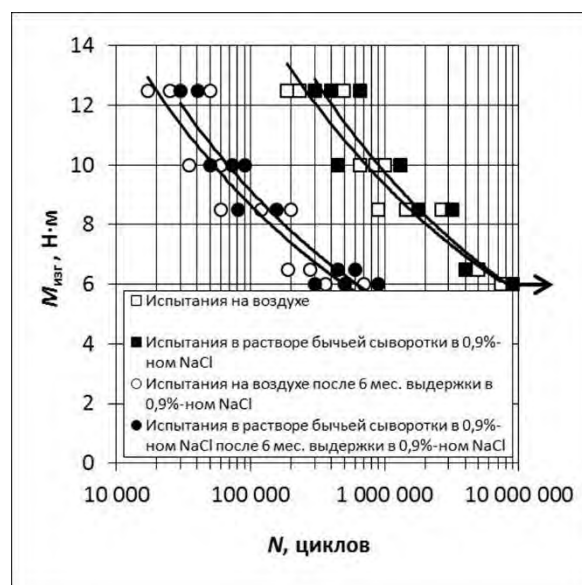


Рисунок 10 – Результаты усталостных испытаний сборных узлов в виде балок из TiNi, закрепленных в винтах I типа динамической транспедикулярной конструкции, в различных средах до и после выдерживания в 0,9%-ном растворе NaCl в течение 6 месяцев

Таблица 1 – Влияние метода выплавки, режимов вакуумного отжига (ВО) и старения на фазовый состав, объемную долю и размер частиц $Ti_4Ni_2O_x$ и показатели питтинговой коррозии TiNi-сплавов

Метод выплавки слитка	Режим ВО и старения	Фазовый состав	Объемная доля и размеры частиц $Ti_4Ni_2O_x$			Показатели питтинговой коррозии	
			V , об. %	d_{cp} , мкм	d_{max} , мкм	$E_{кор}$, мВ	$E_{ПО}$, мВ
ВИП, плавка 1	700°C, 1 ч	B2 + $Ti_4Ni_2O_x$	$1,2 \pm 0,2$	$1,2 \pm 0,5$	5	$-(85 \pm 23)$	- (*)
ВИП, плавка 2	700°C, 1 ч		$1,8 \pm 0,5$	$1,5 \pm 0,6$	6	$-(110 \pm 30)$	870
ГП+ВДП	900°C, 1 ч		$3,5 \pm 0,7$	$1,6 \pm 0,5$	7	$-(95 \pm 21)$	854 ± 123
	700°C, 1 ч		$5,1 \pm 1,2$	$1,9 \pm 0,6$	10	$-(110 \pm 19)$	552 ± 70
	700°C, 1 ч + 450°C	B2 + $Ti_4Ni_2O_x$ + Ti_3Ni_4	$4,8 \pm 1,1$	$2,1 \pm 0,5$	10	$-(99 \pm 18)$	545 ± 67
	700°C, 1 ч + 500°C		$5,2 \pm 1,3$	$1,8 \pm 0,7$	9	$-(91 \pm 17)$	548 ± 59
	700°C, 1 ч + 550°C		$5,1 \pm 0,9$	$2,2 \pm 0,5$	11	$-(90 \pm 15)$	560 ± 33

* Потенциал питтингообразования не достигнут.

ВИП – вакуумная индукционная плавка; ГП+ВДП – комбинированная гарнисажная плавка с последующим вакуумно-дуговым переплавом.

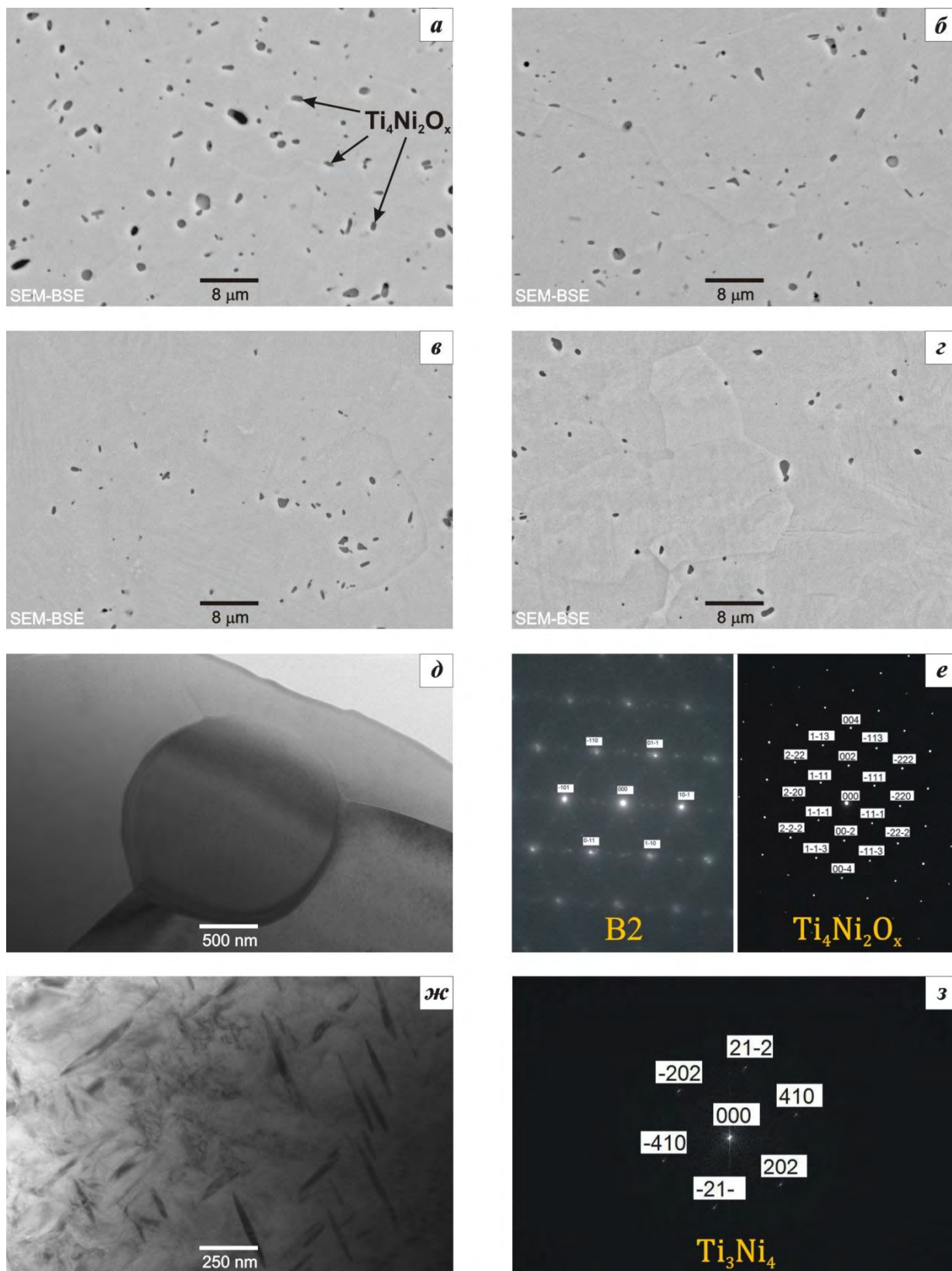


Рисунок 11 – Микроструктура (РЭМ в режиме BSE) и тонкая структура (ПЭМ, SAED) балок из TiNi (55,7 масс.% Ni), изготовленных из слитков, полученных методами ГП+ВДП (*а*, *б*, *ж*, *з*) и ВИП (*в*, *д*, *е* – плавка 1, *г* – плавка 2): после вакуумного отжига в течение 1 часа при температурах 700°C (*а*, *в*, *г*) и 900°C (*б*); после старения при температурах 450°C (*д*, *е*) и 550°C (*ж*, *з*)

Поэтому на следующем этапе работы методом конечных элементов было выполнено математическое компьютерное моделирование напряженно-деформированного состояния на поверхности балок из сплава на основе TiNi при использовании транспедикулярных винтов с различной геометрией элементов крепления (рис. 12–15), а также проведено экспериментальное изучение коррозионной стойкости сборных узлов «TiNi-балка – транспедикулярный винт» (табл. 2).

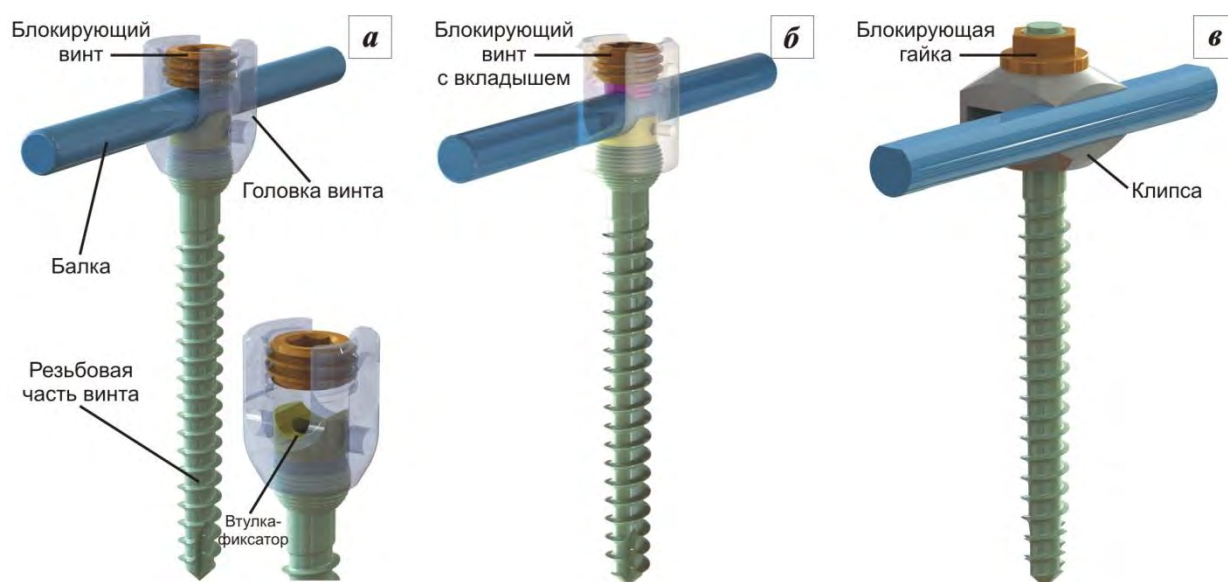


Рисунок 12 – Модели балок из TiNi-сплава, закрепленных в полиаксиальных транспедикулярных винтах с различной геометрией элементов крепления: *а* – тип I; *б* – тип II; *в* – тип III

Выявлено, что образование областей локальной пластической деформации, площадь и максимальная степень деформации ($\epsilon_{\text{plast (max)}}$) в которых отличаются при использовании различной геометрии элементов крепления винтов, оказывает существенное негативное влияние на коррозионную стойкость балок из TiNi при испытаниях в сборных узлах ТК. Выявлено, что коррозионное разрушение поверхности TiNi балок при длительном выдерживании в коррозионной среде наблюдалось при использовании только одного типа винтов (I типа), в которых происходило образование областей пластической деформации с $\epsilon_{\text{plast (max) (I)}}=52\%$ на поверхности балок уже на первоначальном этапе их закрепления (рис. 13, *а, б*; табл. 2). Выявлено, что последующее приложение функциональной нагрузки с $M_{\text{изг}}=12 \text{ Н}\cdot\text{м}$ приводит к образованию областей локальной пластической деформации с $\epsilon_{\text{plast (max) (I)}}=62\%$ площадью $7,7 \text{ мм}^2$ при использовании винтов I типа и $\epsilon_{\text{plast (max) (II)}}=3,7\%$ площадью $4,9 \text{ мм}^2$ для винтов II типа (рис. 13, *в*; рис. 14), что сопровождается снижением $I_{\text{фрет}}$ с $5,8\pm 3$ до $1,3\pm 0,4 \text{ мкА}$, площади коррозионных очагов – с $0,23\pm 0,04$ до $0,015\pm 0,01 \text{ мм}^2$, а также падению содержания ионов Ni в коррозионной среде в 2,9 раз при экспериментальных испытаниях TiNi балок в винтах с элементами крепления I и II типов (табл. 2).

Таблица 2 – Результаты исследований коррозионной стойкости балок из TiNi в транспедикулярных винтах I, II и III типов

Тип винта	Испытания на стойкость к фреттинг-коррозии				Испытания на стойкость к целевой коррозии методом длительного выдерживания сборных узлов в 0,9%-ном растворе NaCl		
	$I_{\text{фрет}}$, мкА	S , мм ²	Содержание ионов Ni, мкг/л		S , мм ²	Содержание ионов Ni, мкг/л	
			после испытания	контрольные значения		после испытания	контрольные значения
I	5,8±3	0,23±0,04	44±4	11...13	0,5±0,15	55±4	18...21
II	1,3±0,4	0,015±0,01	15±2		Отсут.	20±1,5	
III	0,5±0,2	Отсут.	10±1,5		Отсут.	19±21	

$I_{\text{фрет}}$ – ток фреттинг-коррозии;
 S – суммарная площадь коррозионных очагов;
 Отсут. – коррозионные повреждения отсутствуют.

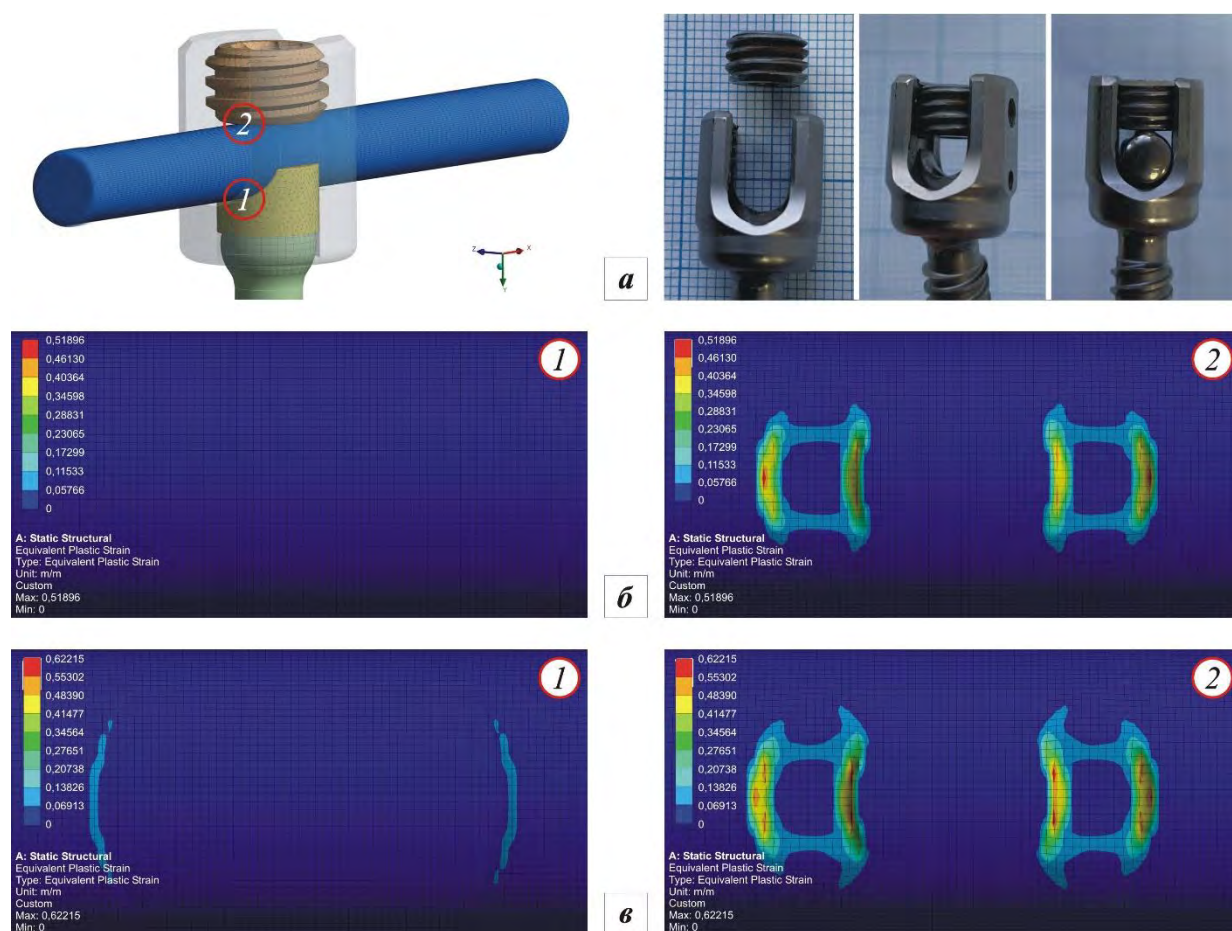


Рисунок 13 – Результаты расчета методом конечных элементов при использовании транспедикулярного винта I типа: модель и внешний вид сборного узла «TiNi-балка – винт» (а), распределение на поверхности балки эквивалентной пластической деформации при зажатии (б) и зажатии и последующем приложении функциональной нагрузки (в) в областях контакта 1 и 2 (см. а)

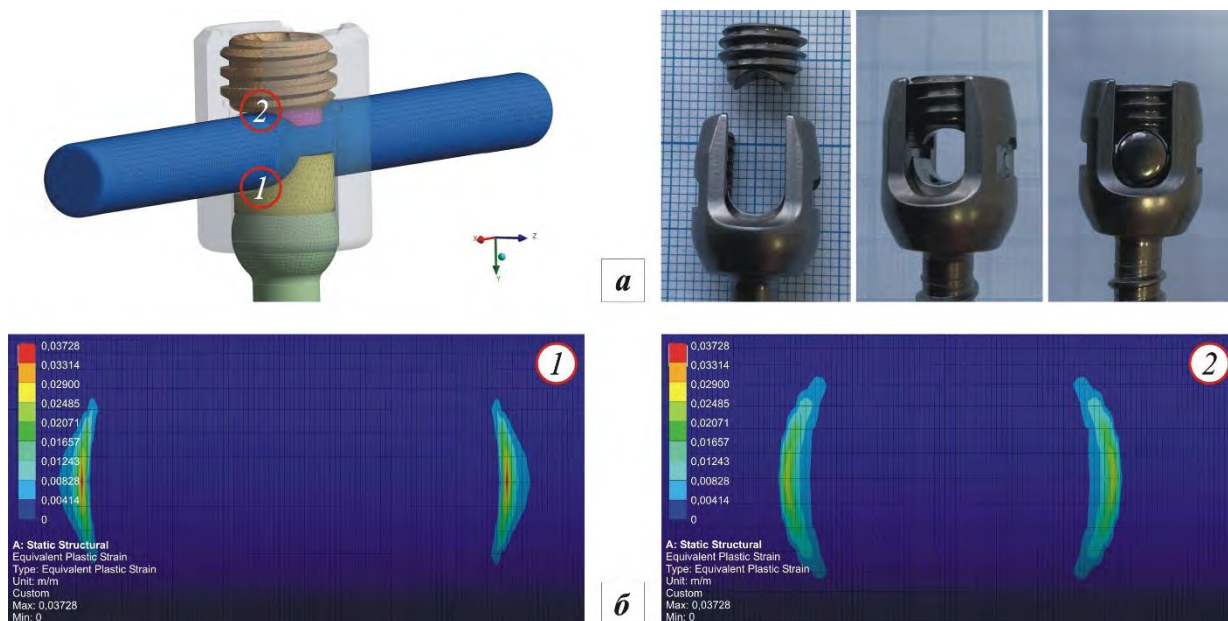


Рисунок 14 – Результаты расчета методом конечных элементов при использовании транспедикулярного винта II типа: модель и внешний вид сборного узла «TiNi-балка – винт» (а), распределение эквивалентной пластической деформации при зажатии и последующем приложении функциональной нагрузки на поверхности балки (б) в областях контакта 1 и 2 (см. а)

Показано, что применение III типа винтов, элементы крепления которого не вызывают образования областей пластической деформации на балках как на этапе зажатия, так и при последующем приложении циклической нагрузки при схожей величине микроперемещений, полностью предотвращает развитие коррозионного процесса (рис. 15, табл. 2).

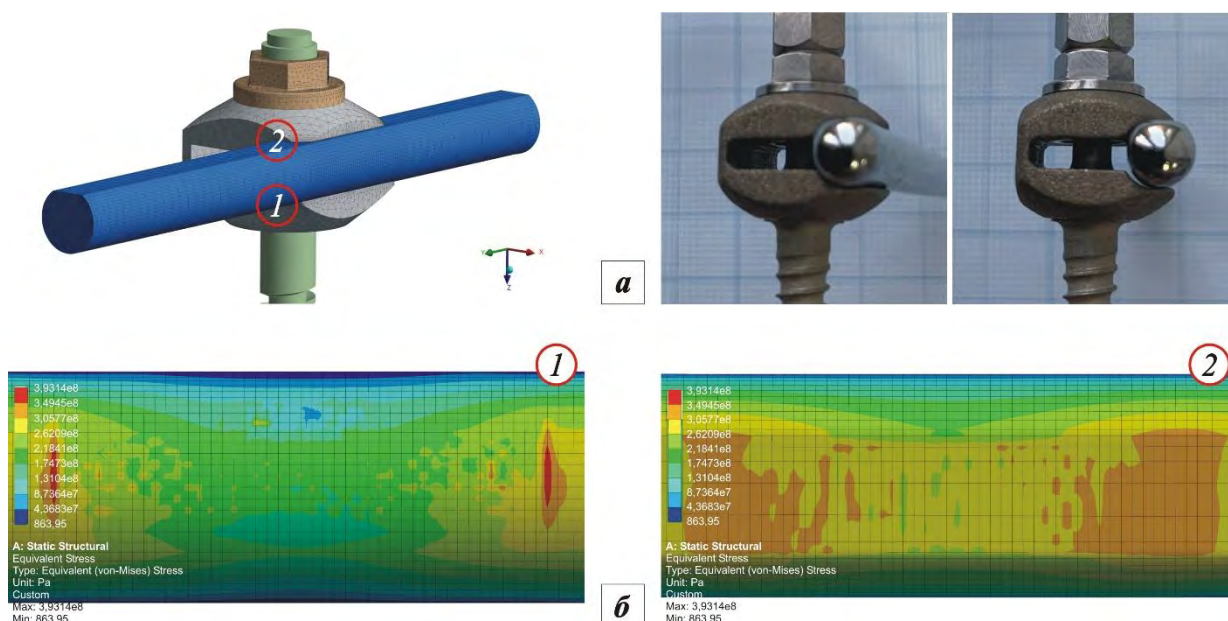


Рисунок 15 – Результаты расчета методом конечных элементов при использовании транспедикулярного винта III типа: модель и внешний вид сборного узла «TiNi-балка – винт» (а), распределение эквивалентных напряжений на поверхности балки при зажатии и последующем приложении функциональной нагрузки (б) в областях контакта 1 и 2 (см. а)

Таким образом, результаты проведенных исследований показывают, что выбор оптимальной геометрии элементов крепления, обеспечивающий отсутствие протекания локальной пластической деформации на поверхности балок из TiNi, позволяет обеспечить их высокую стойкость к МУЩК в транспедикулярных конструкциях, что позволит реализовать преимущества от использования этого материала и повысить надежность таких конструкций в целом.

Глава 3. Изучение закономерностей формирования структуры и физико-механических свойств функционально-градиентных покрытий на основе Ti-Zr-Nb-N и их влияния на коррозионную стойкость, функциональные и механические свойства балок из сплава на основе никелида титана для динамических транспедикулярных конструкций

Для дополнительного повышения коррозионной стойкости балок из TiNi сплавов, включая предотвращение выхода ионов никеля в организм в послеоперационном периоде, были изучены закономерности формирования структуры функционально-градиентных покрытий на основе системы Ti-Zr-Nb-N, создаваемых на поверхности TiNi методом вакуумной ионно-плазменной обработки с целью создания слоев покрытия, прилегающих к TiNi подложке с максимально схожим с ней механическим поведением с постепенным повышением прочности внешних слоев за счет твердорастворного упрочнения азотом или образования нитридных фаз.

Выявлено, что технологические параметры процесса напыления оказывают существенное влияние на формирование структуры и физико-механические свойства вакуумных ионно-плазменных покрытий на основе системы Ti-Zr-Nb. Установлено, что покрытия на основе тройной системы Ti-Zr-Nb химического состава Ti-18Zr-13Nb (ат.%) имеют фазовый состав, состоящий из β , α и мартенситной α'' фаз. Показано, что уменьшение тока дуги (I_d) с 110 до 90 А при напылении приводит к увеличению количества β -фазы с одновременным уменьшением объемной доли α и α'' фаз, что сопровождается снижением модуля упругости и нанотвердости поверхностных слоев с $E=90$ ГПа и $H=5,4$ ГПа при $I_d=110$ А до $E=72$ ГПа и $H=4,3$ ГПа при напылении при $I_d=90$ А, приближаясь к характеристикам основного материала, что делает такой режим перспективным для последующего создания первого, прилегающего к никелиду титана слоя в функционально-градиентной структуре покрытия (табл. 3).

Установлено, что создание функционально-градиентного покрытия путем нанесения слоя Ti18Zr13Nb с его последующим насыщением азотом в смеси 15% Ar и 85% N₂ в течение 10–20 минут (далее Ti18Zr13NbNx) приводит к формированию твердого раствора внедрения азота в β -фазе и образованию нитрида (Ti,Zr,Nb)₂N, что обеспечивает постепенное увеличение нанотвердости H и модуля упругости E , достигая после азотирования в течение 10 минут $H=6,5$ ГПа и $E=85$ ГПа при

величине упругого восстановления $\eta=48\%$. Установлено, что напыление чередующихся слоев $Ti_{18}Zr_{13}Nb$ и мононитрида $(Ti,Zr,Nb)N$ в одном технологическом цикле вакуумной ионно-плазменной обработки с постепенным увеличением толщины нитридных слоев в направлении от подложки к поверхности, достигаемое варьированием продолжительности их напыления, позволяет сформировать градиентно-слоистую архитектуру покрытия с контролируемым возрастанием нанотвердости и модуля упругости от основного материала к поверхности. Показано, что увеличение толщины нитридных слоев в градиентно-слоистой поверхностной структуре с соотношением толщин слоев $Ti_{18}Zr_{13}Nb$ и $(Ti,Zr,Nb)N$ с $(80:20)/(75:25)/(70:30)/(65:35)$ до $(80:20)/(70:30)/(60:40)/(50:50)$ обеспечивает градиентное повышение нанотвердости поверхностных слоев сплава на основе никелида титана до 12,5 и 16,4 ГПа, а модуля упругости – до 165 и 195 ГПа, соответственно. Однако, при такой архитектуре градиентно-слоистого покрытия η не превышала 12% (табл. 3), что снижает механическую совместимость покрытия с основой.

Таблица 3 – Физико-механические характеристики функционально-градиентных покрытий на основе системы $Ti-Zr-Nb-N$ и показатели коррозионной стойкости $TiNi$ -балок после их напыления

Состояние	Физико-механические характеристики			Показатели стойкости к питтинговой и фреттинг-коррозии			
	E , ГПа	H , ГПа	η , %	$E_{кор}$, мВ	$I_{фрет}$, мкА	S , мм ²	%Ni, мкг/л
Основа $TiNi$	47	3,8	52	$-(85 \pm 12)$	$1,3 \pm 0,4$	$0,015 \pm 0,01$	15 ± 2
$Ti_{18}Zr_{13}Nb$, $I_d=90$ А	72	4,3	43	$-(55 \pm 10)$	$2,1 \pm 0,3$	(*)	12 ± 1
$Ti_{18}Zr_{13}NbNx$ (азотирование в течение 10 минут)	85	6,5	48	10 ± 8	$0,9 \pm 0,2$	Отсут.	12 ± 1
$Ti_{18}Zr_{13}Nb/(Ti,Zr,Nb)N$, (80:20)/(75:25)/ (70:30)/(65:35)	165	12,5	12	40 ± 15	$0,6 \pm 0,2$	Отсут.	12 ± 1
$Ti_{18}Zr_{13}Nb/(Ti,Zr,Nb)N$, (80:20)/(70:30)/ (60:40)/(50:50)	195	16,5	10	53 ± 18	$0,5 \pm 0,1$	Отсут.	12 ± 1

I_d – ток дуги при напылении монослоя $Ti_{18}Zr_{13}Nb$;

$E_{кор}$ – потенциал коррозии (по н.к.э.);

$I_{фрет}$ – ток фреттинг-коррозии при испытаниях в транспедикулярных винтах;

S – суммарная площадь коррозионных очагов;

%Ni – содержание ионов Ni в коррозионной среде после испытаний на стойкость к фреттинг-коррозии.

Выявлено, что формирование на поверхности балок из TiNi функционально-градиентных покрытий на основе системы Ti–Zr–Nb–N, повышает их стойкость в 0,9%-ном растворе NaCl к питтинговой коррозии, что выражается в смещении потенциала коррозии в положительную область и снижении плотности тока в пассивной области. Показано, что наиболее высокая стойкость к фреттинг-коррозии балок из TiNi при испытаниях в контакте с транспедикулярными винтами из титанового сплава Ti6Al4V наблюдается в случае увеличения в функционально-градиентных покрытиях толщины нитридных слоев, о чем свидетельствует снижение $I_{\text{фрет}}$, отсутствие коррозионных очагов, а также содержание ионов никеля в испытательной среде, не превышающего контрольные значения (11–13 мкг/л). Проведение коррозионных испытаний методом длительного выдерживания TiNi-балок после напыления всех исследованных функционально-градиентных покрытий в 0,9%-ном растворе NaCl предотвращало развитие коррозионного процесса и выхода ионов никеля в коррозионную среду.

Выявлено, что формирование функционально-градиентных покрытий не приводит к изменению функциональных свойств и усталостной долговечности образцов из сплавов на основе TiNi, содержащих 55,6–55,8 масс.% Ni, что проявляется в неизменности температур начала и конца восстановления формы и величины критической деформации при изгибе.

Выявлено, что функционально-градиентные покрытия Ti18Zr13NbNx сохраняют целостность до 3% деформации, возникающей при максимальном изгибающем моменте 12 Нм, в то время как в покрытиях Ti18Zr13Nb/(Ti,Zr,Nb)N наблюдались трещины (рис. 16). Это позволило заключить, что функционально-градиентные покрытия Ti18Zr13NbNx являются наиболее перспективными для сплавов на основе TiNi не только для снижения выхода ионов никеля с поверхности имплантатов из этого материала, но и для предотвращения коррозионно-механического разрушения при значительных степенях деформации.

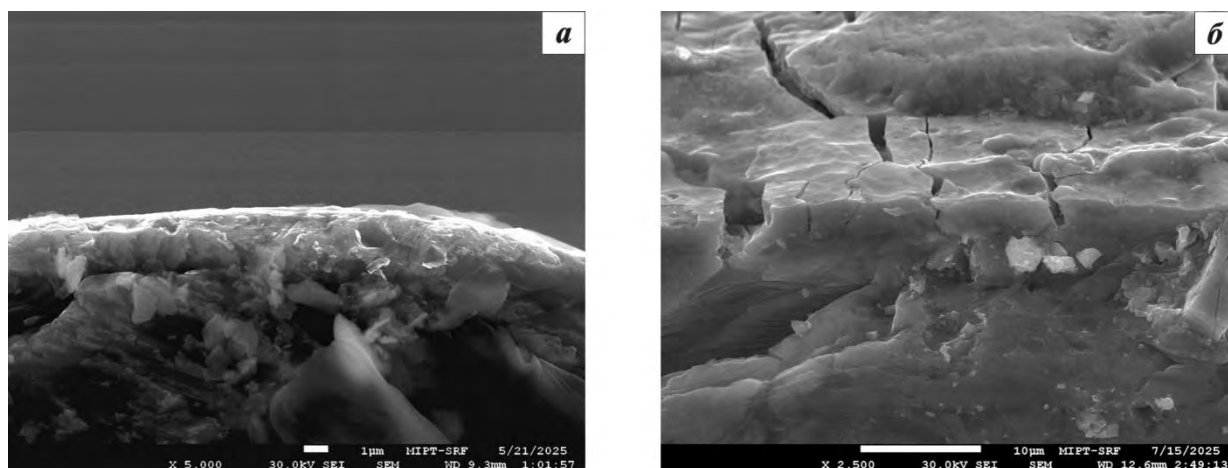


Рисунок 16 – Изломы образцов из сплава на основе никелида титана (55,8 масс.% Ni) с покрытием Ti18Zr13NbNx, азотирование в течение 10 минут (а), и с градиентно-слоистым покрытием Ti18Zr13Nb/(Ti,Zr,Nb)N [(80:20)/(75:25)/(70:30)/(65:35)] (б) после усталостных испытаний при степени деформации $\varepsilon_a=3\%$ (ПЭМ в режиме SE)

Глава 4. Изучение закономерностей влияния параметров лазерной обработки на структуру и коррозионную стойкость балок из сплава на основе никелида титана

В соответствии с современными требованиями, предъявляемыми к имплантатам, помимо стерилизации, они должны подвергаться обязательной маркировке с целью идентификации медицинских изделий для обеспечения их прослеживаемости на всем жизненном цикле. Наиболее распространенным методом маркировки является лазерная обработка, оказывающая тепловое воздействие на поверхность имплантата, сопровождающееся интенсивным нагревом или расплавлением, что может влиять на их коррозионную стойкость. Поэтому в работе было изучено влияние параметров лазерной обработки, включая мощность и частоту модуляции, на закономерности формирования фазово-структурного состояния, химического состава и шероховатости поверхностных слоев, а также стойкость балок на основе TiNi для динамических ТК к питтинговой, щелевой и фреттинг-коррозии. Лазерную обработку проводили на иттербиевом волоконном лазерном комплексе FMark-20 NS со сканаторной системой развертки луча при скорости перемещения пучка относительно обрабатываемой поверхности 250 мм/с и диаметре пятна в зоне воздействия 40 мкм.

Выявлено, что лазерная обработка приводит к формированию приповерхностного оплавленного газонасыщенного слоя с образованием нанометровой оксидной пленки. Показано, что увеличение мощности лазерного излучения и снижение частоты модуляции вызывает возрастание толщины данных слоев и содержания в них кислорода, а также увеличению шероховатости поверхности.

Выявлено, что проведение лазерной обработки при мощности излучения 4–6 Вт и частоте модуляции 170 кГц позволяет формировать на поверхности TiNi оксидный слой TiO_2 толщиной 40–52 нм, обеспечивающий удовлетворительную цветовую насыщенность обработанной поверхности при толщине оплавленного слоя, не превышающей 2 мкм, и содержании кислорода не более 3 масс.%, что позволяет сохранить высокую коррозионную стойкость балок из этого материала в агрессивной биологической среде. Выявлено, что при мощности лазерного излучения более 6 Вт происходит значительное насыщение оплавленного слоя кислородом, возрастание микротвердости данного слоя, образованию в нем трещин, а также дальнейшее возрастание шероховатости обработанной поверхности, что снижает коррозионную стойкость имплантатов из TiNi (рис. 17).

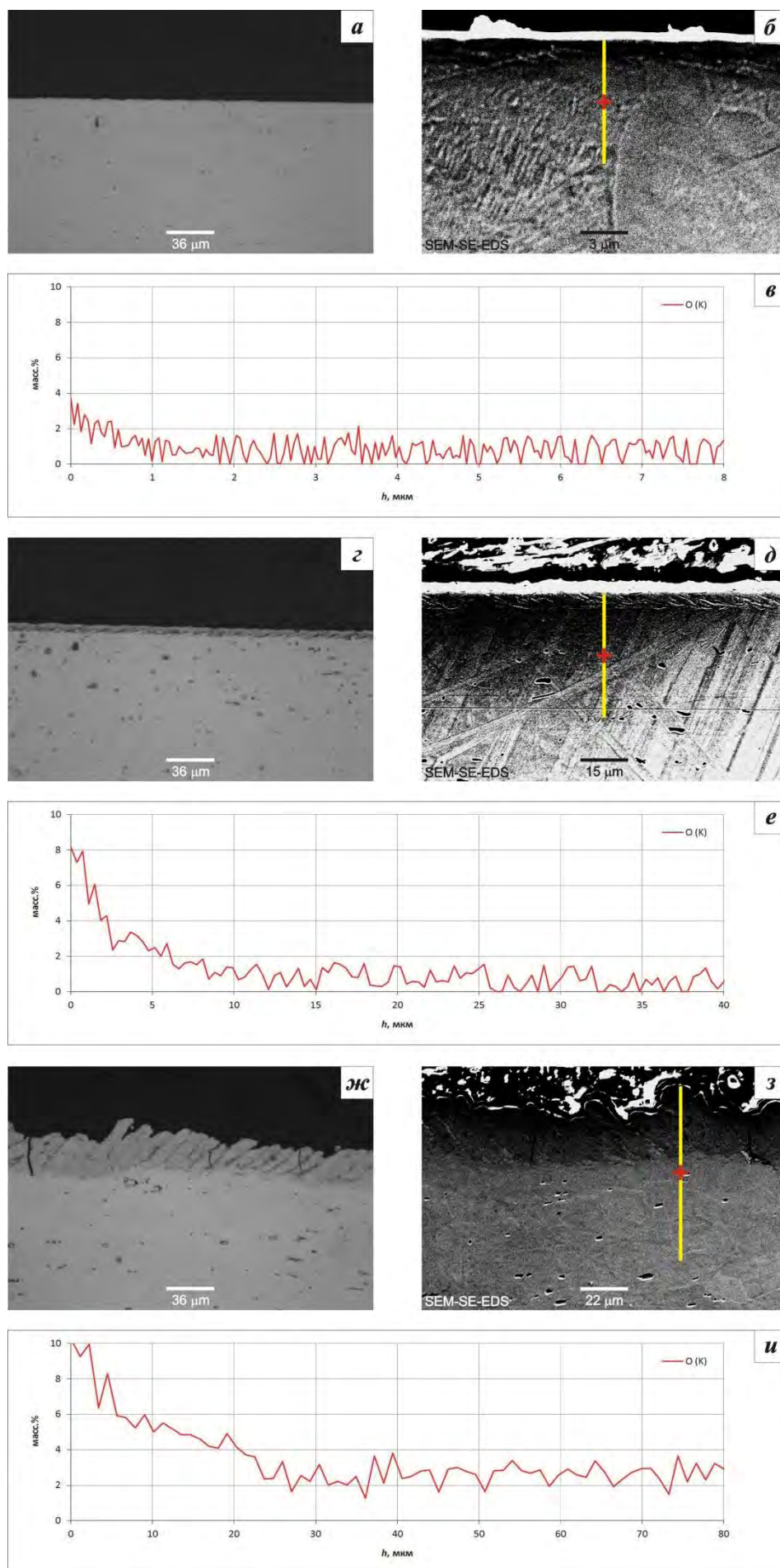


Рисунок 17 – Микро- структура (а, г, ж – ОМ; б, д, з – РЭМ в режиме SE) и профилограммы локального содержания кислорода (в, е, и – РСМА) в поверхностных слоях образцов из сплава на основе никелида титана после лазерной обработки при мощности лазера (W) 6 (а–в), 10 (г–е) и 18 Вт (ж–и)

Глава 5. Изучение закономерностей изнашивания металлических материалов для скользящих транспедикулярных конструкций в металл-металлических парах трения

Вследствие отсутствия стандартизированных методик проведения триботехнических испытаний скользящих ТК для стабилизации позвоночника, а также единых рекомендаций к среде триботехнических испытаний для исследования имплантируемых эндопротезов суставов (ГОСТ Р ИСО 14242, 14243, 18192 и ГОСТ 31621), в работе были исследованы закономерности изнашивания в металл-металлических парах трения медицинских материалов «Ti6Al4V–Ti6Al4V», «TiNi–Ti6Al4V» и «CoCrMo–Ti6Al4V» для скользящих ТК в различных средах и фазово-структурных состояниях при испытаниях по схеме стержень-диск. Материал стержня (Ti6Al4V, TiNi, CoCrMo) соответствовал материалу балок, а диска (Ti6Al4V) – элементам крепления в скользящих ТК. Ввиду отсутствия условий для развития МУЩК в скользящих блоках ТК, сплавы на основе TiNi также рассматриваются для изготовления балок наряду с применяемыми в настоящее время сплавами Ti6Al4V и CoCrMo. Для обеспечения адекватности результатов триботехнических лабораторных испытаний с наблюдаемыми *in vivo* для пары трения «Ti6Al4V–Ti6Al4V» проведено сравнение морфологии и химического состава частиц износа и механизмов изнашивания поверхностей трения при проведенных испытаниях *in vitro* с выявленными ранее при изучении извлеченных компонентов ТК LSZ-4D и частиц из окружающих ее тканей.

Испытания проводились при нагрузке 10 Н, амплитуде возвратно-поступательных перемещений 12 мм с частотой 1 Гц. Объемный износ обоих компонентов измеряли гравиметрически после 100 000 циклов перемещений, что приблизительно соответствовало величине износа пары «Ti6Al4V–Ti6Al4V» суммарному износу одного из двух скользящих блоков крепления ТК LSZ-4D за 12 лет эксплуатации на поясничном отделе позвоночника с критическим износом, приводящим к возникновению локальных воспалений $(1,9 \text{ мм}^3/\text{год} \times 12 \text{ лет}) / 2 = 11,4 \text{ мм}^3$. Суммарный износ исследованных пар трения также сравнивался с максимальным суммарным износом от одного блока крепления ТК LSZ-4D, установленных на грудном отделе позвоночника, не приводящим к клиническим осложнениям $(1 \text{ мм}^3/\text{год} \times 12 \text{ лет}) / 2 = 6 \text{ мм}^3$.

Установлено значительное влияние среды испытаний на механизмы изнашивания и объемный износ изученных материалов. Выявлено, что основными механизмами изнашивания титанового сплава Ti6Al4V при испытаниях в разбавленной бычьей сыворотке являются абразивный и адгезионный, а сплавов TiNi и CoCrMo – абразивный. Частицы износа имеют преимущественно глобулярную морфологию. Показано, что при испытаниях в дистиллированной воде и в условиях сухого трения добавляется механизм усталостного изнашивания для сплава Ti6Al4V и адгезионный для сплавов TiNi и CoCrMo, а частицы износа имеют гранулярную и чешуйчатую форму (табл. 4, рис. 18).

Таблица 4 – Влияние среды испытаний на объемный износ, морфологию частиц износа и механизмы изнашивания компонентов металл-металлических пар трения из медицинских материалов для транспедикулярных конструкций для стабилизации позвоночника

Среда испытаний	Объемный износ (ΔV) и механизмы изнашивания компонентов пары трения «стержень–диск»				Форма частиц износа	
«Ti6Al4V (стержень) – Ti6Al4V (диск)»						
	Стержень Ti6Al4V		Диск Ti6Al4V		Общий износ ΔV , мм ³	Форма
	ΔV , мм ³	Механизм	ΔV , мм ³	Механизм		
1*	5,3	абразивный, адгезионный	5,9	абразивный, адгезионный	11,2	глобулярная
2**	5,3		5,9		11,2	
3***	5,4	абразивный, адгезионный, усталостный	6,1	абразивный, адгезионный, усталостный	11,5	гранулярная, чешуйчатая
4****	5,8		6,4		12,2	
«TiNi (стержень) – Ti6Al4V (диск)»						
	Стержень TiNi		Диск Ti6Al4V		Общий износ ΔV , мм ³	Форма
1	0,02	абразивный	5,6	абразивный, адгезионный	5,6	глобулярная
2	0,025		5,8		5,8	
3	0,23	абразивный, адгезионный	5,8	абразивный, адгезионный, усталостный	6,0	гранулярная, чешуйчатая
4	2,6		6,0		8,6	
«CoCrMo (стержень) – Ti6Al4V (диск)»						
	Стержень CoCrMo		Диск Ti6Al4V		Общий износ ΔV , мм ³	Форма
1	0,01	абразивный	5,5	абразивный, адгезионный	5,5	глобулярная
2	0,02		5,9		5,9	
3	0,06	абразивный, адгезионный	5,6	абразивный, адгезионный, усталостный	5,7	гранулярная, чешуйчатая
4	0,18		5,8		6,0	
* 1 – бычья сыворотка; ** 2 – раствор бычьей сыворотки в 0,9%-ном NaCl; *** 3 – дистиллированная вода; **** 4 – условия сухого трения.						

Показано, что объемный износ титанового сплава Ti6Al4V в условиях сухого трения или в дистиллированной воде возрастает не более чем на 10% по сравнению с испытаниями в разбавленной бычьей сыворотке, в то время как износ сплава на основе TiNi возрастает в 12 и в 130 раз, а медицинского кобальтового сплава – в 7 и 18 раз, соответственно. Выявлено, что влияние фазово-структурного состояния на

износ исследуемых металлических материалов может отличаться при изменении среды испытаний. Значительное влияние выявлено для сплавов на основе TiNi. При испытаниях в разбавленной бычьей сыворотке наибольшую износостойкость TiNi-сплав имеет в аустенитном состоянии. Объемный износ TiNi-сплава незначительно изменяется в аустенитно-мартенситном состоянии и возрастает в 2,5 раза в мартенситном состоянии. Показано, что в условиях сухого трения наибольший износ сплав на основе TiNi имеет в аустенитном состоянии. Выделение богатых никелем частиц Ti_3Ni_4 размером 60...300 нм в результате старения в интервале температур 450...550°C приводит к снижению объемного износа на 22...40% в зависимости от дисперсности частиц Ti_3Ni_4 .

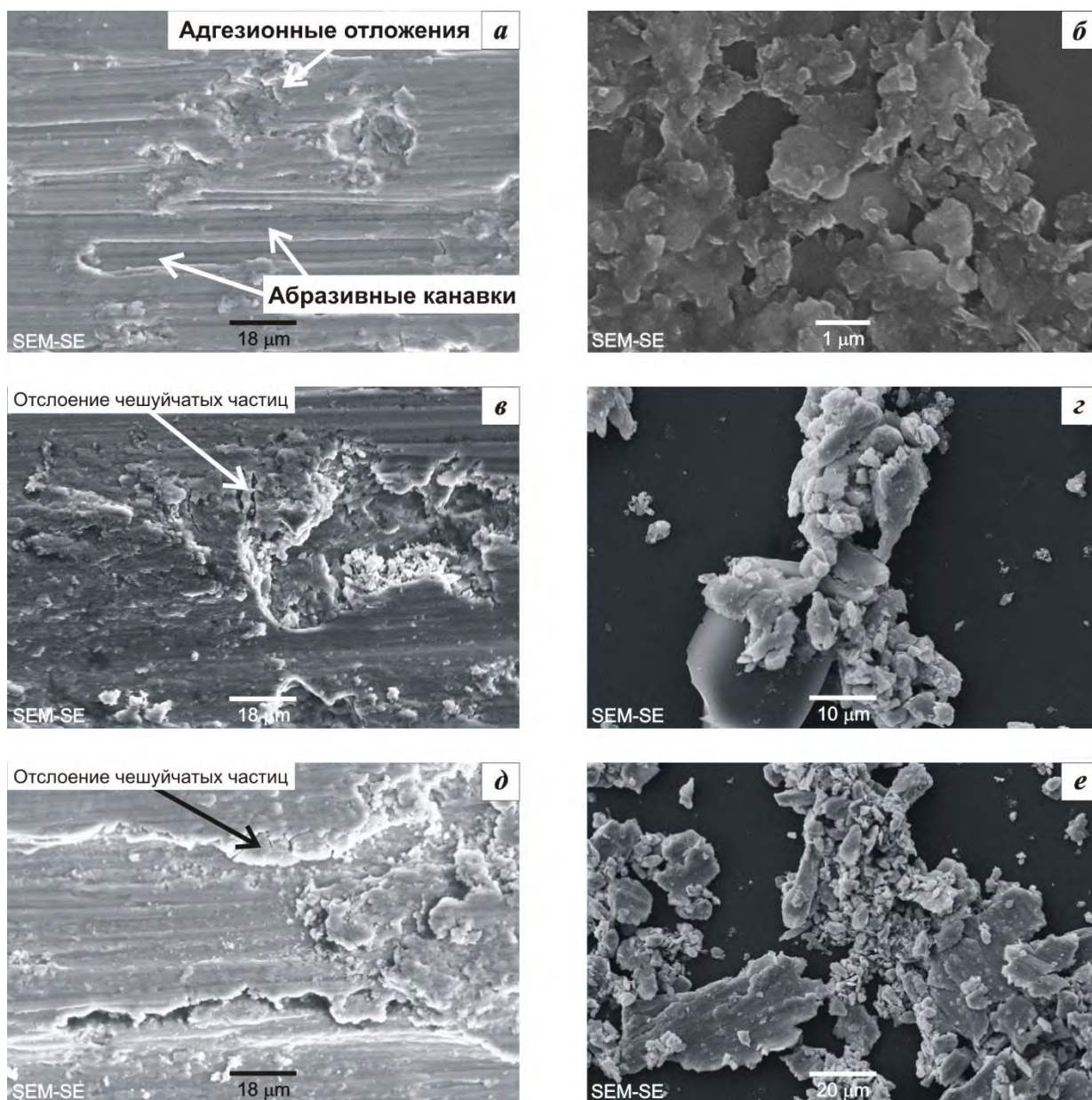


Рисунок 18 – Дорожки трения на поверхности стержня пары трения «Ti6Al4V (стержень) – Ti6Al4V (диск)» (а, в, д) и частицы износа (б, г, е) после триботехнических испытаний в различных средах: а, б – в условиях смазки в разбавленной бычьей сыворотке (20 г/л); в, г – в дистиллированной воде; д, е – в условиях сухого трения (РЭМ в режиме SE)

Меньшее влияние среды испытаний выявлено для титанового сплава Ti6Al4V. Проведение термоводородной обработки этого сплава, позволяющей преобразовать глобулярную морфологию частиц α -фазы размером 10 ± 2 мкм в пластинчатую с размером частиц $3,5 \pm 0,6$ и $1,0 \pm 0,1$ мкм, приводит к снижению объемного износа пары трения на 10...15% при испытаниях в разбавленной бычьей сыворотке и на 20...30% в условиях сухого трения, что свидетельствует о необходимости нанесения износостойких покрытий на компоненты из сплава Ti6Al4V для эксплуатации в скользящих блоках ТК.

Установлено, что механизмы изнашивания, а также морфология, размер и химический состав частиц износа при испытаниях металл-металлической пары трения «Ti6Al4V–Ti6Al4V» в разбавленной бычьей сыворотке с содержанием протеинов (белков) 20 г/л соответствуют тем, которые наблюдаются *in vivo*, в то время как проведение лабораторных триботехнических испытаний в дистиллированной воде и в условиях сухого трения приводит к значительному изменению механизмов изнашивания, что указывает на необходимость использования протеиновых растворов при проведении триботехнических испытаний ТК для стабилизации позвоночника.

Глава 6. Влияние поверхностной обработки на закономерности изнашивания титанового сплава Ti6Al4V и сплавов на основе никелида титана в металл-металлических парах трения для скользящих транспедикулярных конструкций

Изучено влияние нанесения износостойких покрытий на основе нитрида титана (TiN) и алмазоподобного углерода (DLC) на сплавы Ti6Al4V и TiNi, а также модифицирование их поверхности методами низкотемпературного вакуумного ионно-плазменного азотирования или ионной имплантации азота на износостойкость металл-металлических пар трения «Ti6Al4V–Ti6Al4V» и «TiNi–Ti6Al4V» для скользящих ТК.

Выявлено, что проведение низкотемпературного вакуумного ионно-плазменного азотирования компонентов из титанового сплава Ti6Al4V или ионной имплантации (азота) компонентов из Ti6Al4V или TiNi, приводящих к умеренному упрочнению поверхности до значений нанотвердости $H=7-7,7$ ГПа не позволяет существенно повысить износостойкость металл-металлических пар трения «Ti6Al4V–Ti6Al4V» и «TiNi–Ti6Al4V» (табл. 5, рис. 19).

Выявлено, что нанесение DLC-покрытия, характеризующегося значениями $H=20-23$ ГПа и показателем $H/E=0,16$ только на титановый компонент металл-металлических пар трения «Ti6Al4V–Ti6Al4V» и «TiNi–Ti6Al4V» позволяет существенно снизить в них объемный износ. Однако, низкая адгезионная прочность коммерчески применяемых DLC-покрытий (вторая критическая нагрузка при напылении на подложки из TiNi и Ti6Al4V составила $Lc2=9,5 \pm 0,3$ и $12,9 \pm 0,5$ Н, соответственно) ограничивает их применение только для компонентов, в которых

отсутствуют острые кромки. Установлено, что нанесение DLC-покрытия на оба компонента исследованных пар трения является неэффективным способом повышения их износостойкости вследствие преждевременного отслаивания данного покрытия (табл. 5, рис. 19).

Таблица 5 – Физико-механические характеристики и адгезионная прочность модифицированных слоев и покрытий на поверхности титанового сплава Ti6Al4V и сплава на основе TiNi

	H , ГПа	E , ГПа	H/E	$Lc1$, Н	$Lc2$, Н
Ti6Al4V	$5,3 \pm 0,08$	$128 \pm 1,6$	-	-	-
TiNi	$4,5 \pm 0,08$	$46 \pm 1,0$	-	-	-
Подложка из сплава на основе TiNi					
TiN-покрытие	$30 \pm 1,3$	370 ± 20	0,08	$3,8 \pm 0,2$	$20 \pm 0,6$
DLC-покрытие	$22 \pm 1,0$	131 ± 9	0,17	$2,5 \pm 0,2$	$9,5 \pm 0,3$
Ионная импл-я	$6,9 \pm 1,0$	132 ± 7	0,05	$8,5 \pm 1$	-
Подложка из титанового сплава Ti6Al4V					
TiN-покрытие	$29 \pm 1,3$	365 ± 18	0,08	$4,9 \pm 0,3$	$26,5 \pm 0,8$
DLC-покрытие	$21 \pm 1,0$	130 ± 8	0,16	$3,3 \pm 0,3$	$12,9 \pm 0,5$
Азотирование	$7,6 \pm 1,2$	154 ± 8	0,05	15 ± 2	-
Ионная импл-я	$7,1 \pm 1,0$	140 ± 7	0,05	9 ± 1	-

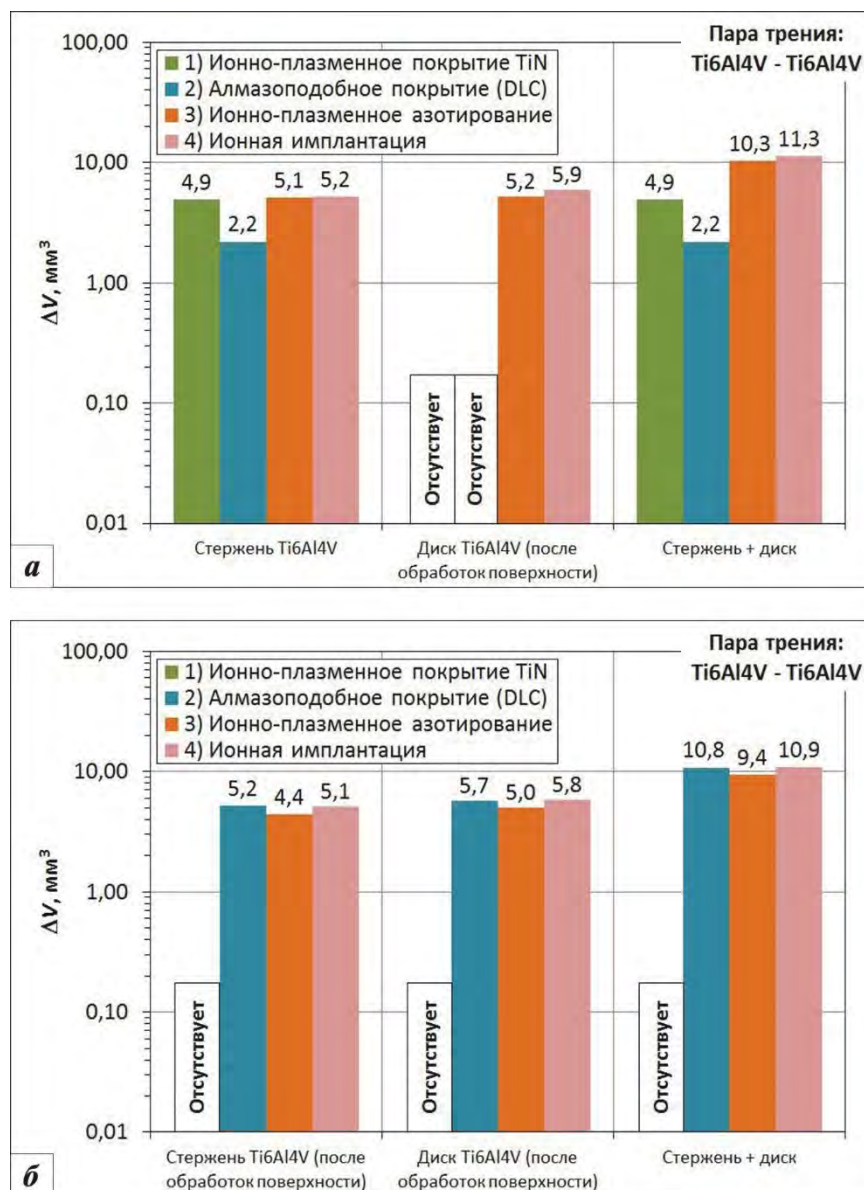
Выявлено, что напыление вакуумного ионно-плазменного покрытия на основе TiN, имеющего нанотвердость $H=29-30$ ГПа и отношение $H/E=0,08$, а также высокою адгезионную прочностью ($Lc2=20 \pm 0,6$ и $26,5 \pm 0,8$ Н при напылении на TiNi и Ti6Al4V подложки, соответственно) только на титановый или оба компонента позволяет уменьшить объемный износ в металл-металлических парах трения «Ti6Al4V–Ti6Al4V» и «TiNi–Ti6Al4V» до значений менее 6 мм^3 , что соответствует суммарному износу за 12 лет от одного скользящего блока крепления ТК LSZ-4D на грудном отделе позвоночника, не приводящему к клиническим осложнениям.

Показано, что вследствие значительной зависимости износа сплавов на основе TiNi от среды испытаний, а также низкой адгезионной прочности напыляемых на данные сплавы износостойких покрытий, требуются дополнительные исследования по разработке элементов крепления, обеспечивающих создание режима гидродинамической смазки в случае использования компонентов из TiNi-сплавов. Установлено, что нанесение вакуумного ионно-плазменного покрытия на основе TiN на компоненты металл-металлической пары трения «Ti6Al4V–Ti6Al4V» позволяет существенно повысить их износостойкость, обеспечивая снижение

объемного износа скользящих блоков крепления ТК для стабилизации позвоночника ниже выявленных критических значений и, таким образом, повысить биосовместимость данных конструкций, изготовленных из сплава Ti6Al4V.

Рисунок 19 – Объемный износ (ΔV) компонентов металл-металлической пары трения «Ti6Al4V (стержень) – Ti6Al4V (диск)» после различных обработок только поверхности диска (а) и поверхностей стержня и диска (б):

1 – вакуумное ионно-плазменное покрытие TiN;
2 – алмазоподобное покрытие (DLC);
3 – низкотемпературное вакуумное ионно-плазменное азотирование;
4 – ионная имплантация азота



Глава 7. Практические рекомендации

На основании установленных закономерностей для *скользящих ТК* для стабилизации позвоночника рекомендовано напыление износостойкого покрытия на основе TiN методом вакуумной ионно-плазменной обработки с нанотвердостью не менее $H=29$ ГПа, параметром $H/E=0,08$ и адгезионной прочностью при не менее 26 Н (Lc2) на компоненты скользящих блоков крепления. Рекомендовано при проведении триботехнических испытаний материалов для скользящих ТК, а также скользящих блоков крепления использовать раствор бычьей (телячьей) сыворотки с содержанием протеинов (белка) 20 г/л для адекватного измерения объемного износа.

Рекомендовано использовать величину объемного износа, составляющую не более $1,9 \pm 0,1 \text{ мм}^3/\text{год}$ на один уровень позвоночника, в качестве критерия критического объемного износа в скользящих ТК из медицинского сплава Ti6Al4V, для предотвращения снижения биосовместимости сплава и возникновения локальных осложнений в виде сером и свищей.

С целью обеспечения высокой коррозионной стойкости и надежности *динамических ТК* рекомендован выбор химического состава сплава на основе никелида титана для изготовления балок, учитывающего соотношение основных компонентов сплава и примесного содержания кислорода, использование методов выплавки слитков и учета чистоты используемых шихтовых материалов, позволяющих обеспечить объемную долю и максимальный размер частиц соединений $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}_x$ не более $3,5 \pm 0,7 \text{ об.}\%$ и $d_{\text{max}} = 7 \text{ мкм}$, соответственно, что можно обеспечить применением вакуумной индукционной плавки или проведением высокотемпературного вакуумного отжига полуфабрикатов при температуре 900°C . Также с целью повышения стойкости балок из TiNi к коррозионно-механическому разрушению в узлах ТК рекомендовано напыление на поверхность балок функционально-градиентного покрытия химического состава Ti-18Zr-13Nb (ат.%) методом вакуумной ионно-плазменной обработки при токе дуги 90 А с последующим насыщением его азотом в течение 10 минут.

Для подавления развития механически усиленной щелевой коррозии балок из никелида титана в динамической ТК рекомендовано создание благоприятного напряженно-деформированного состояния в приповерхностном слое балок, которое будет препятствовать протеканию локальной пластической деформации на поверхности балок как при их первоначальном закреплении, так и при последующем приложении функциональных нагрузок. В частности, это рекомендовано достичь за счет использования специально разработанных клипс или вставок для транспедикулярных винтов, геометрия поверхности которых увеличивает площадь контакта балок и элементов крепления.

На основании установленных закономерностей разработаны методики испытаний сборных узлов «TiNi-балка – транспедикулярный винт» динамических ТК с балками из сплавов на основе TiNi. Рекомендуется использовать две методики. *Первая* методика для оценки стойкости балок к коррозионно-механическому разрушению на этапе их первоначального закрепления в винтах предполагает выдерживание сборных узлов в 0,9%-ном растворе NaCl в течение 6 месяцев при температуре 37°C . Во *второй* методике оценивается коррозионная стойкость балок в условиях воздействия циклических функциональных нагрузок, для чего необходимо обеспечить нагружение сборных узлов динамических ТК по схеме трехточечного изгиба с изгибающим моментом $M_{\text{изг}} = 12 \text{ Н}\cdot\text{м}$, являющимся максимальным при функциональных нагрузках в поясничном отделе позвоночника, с частотой нагружения 1 Гц, количеством циклов 3600 при значении потенциостатического электрического потенциала, подаваемого на рабочий электрод, которым является сборный узел, 200 мВ (н.к.э.). Испытания следует проводить в растворе бычьей (телячьей) сыворотки в 0,9%-ном NaCl.

ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. На основе экспериментального изучения закономерностей потери работоспособности компонентов транспедикулярных конструкций в условиях эксплуатации *in vivo* установлено, что для динамических конструкций с балками из никелида титана основной материаловедческой проблемой является развитие механически усиленной щелевой коррозии балок, приводящей к образованию коррозионных очагов с оксидными продуктами коррозии в местах их соприкосновения с винтами, которые являются источниками трещин, что приводит в 3% случаев к преждевременному разрушению балок. Установлено повышение содержания ионов никеля в крови пациентов спустя 1–7 дней после имплантации в 2–6 раз без проявленных клинических осложнений с последующим снижением до нормальных значений в течение 6 месяцев, а также нормальное содержание ионов никеля в тканях вокруг конструкции.

2. Экспериментальное изучение закономерностей потери работоспособности скользящих конструкций из титанового сплава Ti6Al4V показало, что основной проблемой является повышенный износ ее компонентов, вызывающий снижение биосовместимости материала в данных условиях эксплуатации. Установлено, что общий объемный износ конструкции составляет 12,5 мм³/год, из которых 5 мм³/год приходится на балки и 7,5 мм³/год на блоки крепления. Выявлен неравномерный износ компонентов конструкции по ее длине и впервые установлена критическая величина объемного износа медицинского титанового сплава Ti6Al4V, составляющая $1,9 \pm 0,1$ мм³/год на один уровень позвоночника, превышение которой приводит к снижению биосовместимости данного материала для конструкций для стабилизации позвоночника, проявляющаяся возникновении клинически проявляющихся локальных осложнений в виде сером и/или свищей в 20% случаев.

3. На основании сравнительного анализа повреждений динамических и скользящих ТК в условиях эксплуатации *in vivo* и технических испытаний *in vitro* установлены следующие закономерности, а также выявлены условия и сформулированы требования к проведению испытаний для определения стойкости их компонентов к коррозионно-механическому разрушению и износу, позволяющих оценивать надежность и биосовместимость конструкций:

- показано, что в процессе испытаний существенное влияние на интенсивность коррозионного процесса, развивающегося на поверхности балок из сплава на основе никелида титана оказывает величина изгибающего момента $M_{изг}$ и длительность нахождения в 0,9%-ном растворе NaCl при их испытаниях в сборных узлах динамических ТК на стойкость к фреттинг-коррозии и методом длительного выдерживания в 0,9%-ном растворе NaCl, соответственно. Установлено, что при $M_{изг}=5$ Н·м, являющегося средним значением, возникающем при большинстве функциональных движений в поясничном отделе позвоночника, компоненты из TiNi обладают высокой коррозионной стойкостью, что выражается в низких значениях тока

фреттинг-коррозии, отсутствии повреждений поверхности TiNi-балок после испытаний и повышения содержания ионов Ni в коррозионной среде. Увеличение $M_{изг}$ до 9...12 Н·м, являющихся максимальными при функциональных нагрузках, приводит к возрастанию тока фреттинг-коррозии в несколько раз и появлению выраженных коррозионных очагов в месте контакта балок из TiNi с винтами. Установлено, что возрастание частоты нагружения с 1 до 3 Гц, а также количества циклов испытаний до 10^6 при низких значениях $M_{изг}$ не оказывает существенного влияния на интенсивность коррозионного процесса. Выявлено, что усталостные испытания в 0,9%-ном растворе NaCl сборных узлов (балка из никелида титана, зафиксированная в титановом транспедикулярном винте) не приводят к изменению усталостной долговечности по сравнению с испытаниями на воздухе, в то время как предварительное выдерживание сборных узлов в этой среде в течение 6 мес. может приводить к снижению количества циклов до разрушения. Выявлена схожая с наблюдаемой *in vivo* и характерная для механически усиленной щелевой коррозии морфология коррозионных повреждений на поверхности TiNi балок после коррозионных испытаний *in vitro* методом длительного выдерживания сборок «TiNi-балка – транспедикулярный винт» в 0,9%-ном растворе NaCl и испытаний на стойкость к фреттинг-коррозии;

- выявлено значительное влияние среды испытаний на механизмы изнашивания и морфологию частиц износа и объемный износ металл-металлических пар трения «Ti6Al4V–Ti6Al4V», «TiNi–Ti6Al4V» и «CoCrMo–Ti6Al4V» в различных фазово-структурных состояниях. Установлено значительное влияние среды испытаний на механизмы изнашивания и объемный износ изученных материалов. Выявлено, что основными механизмами изнашивания титанового сплава Ti6Al4V в условиях протеиновой смазки и *in vivo* являются абразивный и адгезионный с образованием преимущественно глобулярных частиц износа, а для сплавов TiNi и CoCrMo – только абразивный механизм. Показано, что при испытаниях в дистиллированной воде и в условиях сухого трения добавляется механизм усталостного изнашивания для сплава Ti6Al4V и адгезионный для сплавов TiNi и CoCrMo, а частицы износа имеют гранульную и чешуйчатую форму. Показано, что объемный износ титанового сплава Ti6Al4V в условиях сухого трения или в дистиллированной воде возрастает не более, чем на 10% по сравнению с испытаниями в протеиновом растворе, в то время как износ сплава на основе TiNi возрастает в 12 и в 130 раз, а CoCrMo – в 7 и 18 раз, соответственно. Обоснована необходимость использования протеиновых растворов при проведении триботехнических испытаний материалов и компонентов ТК для обеспечения адекватности их результатов с наблюдаемыми *in vivo*.

4. Показано, что уменьшение объемной доли и максимального размера (d_{max}) частиц соединений $Ti_4Ni_2O_x$ с $5,1 \pm 1,2$ об.% ($d_{max}=10$ мкм) до $3,5 \pm 0,7$ об.%

($d_{\max}=7$ мкм) в материале балок динамических ТК, изготовленных из двойных сплавов на основе никелида титана, приводит: а) к повышению потенциала питтингообразования с 552 ± 70 до 854 ± 123 мВ; б) снижению тока фреттинг-коррозии с $11\pm 2,7$ до $6,7\pm 2,8$ мкА; в) снижению содержания ионов Ni в испытательной коррозионной среде (0,9%-ном NaCl) с 84 ± 6 до 64 ± 5 мкг/л, а площади коррозионных очагов – на 30% после испытаний стойкости балок из этого материала в сборных узлах ТК методом длительного выдерживания в коррозионной среде. Установлено, что выделение наночастиц Ti_3Ni_4 размером 60...300 нм при низкотемпературном старении в интервале температур 450...550°C, не оказывает существенного влияния на коррозионную стойкость балок из никелида титана.

5. Изучены возможности применения вакуумной ионно-плазменной обработки для создания функционально-градиентных покрытий на основе системы Ti–Zr–Nb–N с различной архитектурой. Установлено, что варьирование тока дуги и продолжительности насыщения азотом позволяет управлять фазовым и химическим составом покрытий. Формирующиеся покрытия на основе тройной системы Ti–Zr–Nb химического состава Ti-18Zr-13Nb (ат.%) имеют фазовый состав, состоящий из β , α и мартенситной α'' фаз. Показано, что уменьшение тока дуги с 110 до 90 А при напылении приводит к увеличению количества β -фазы с одновременным уменьшением содержания α и α'' фаз, что сопровождается снижением модуля упругости и нанотвердости поверхностных слоев с $E=90$ ГПа и $H=5,4$ ГПа при $I_d=110$ А до $E=72$ ГПа и $H=4,3$ ГПа при напылении при $I_d=90$ А, приближаясь к характеристикам основного материала. Выявлено, что последующее насыщение азотом в течение 10 мин позволяет сформировать функционально-градиентное покрытие состава с переменным содержанием азота со схожим механическим поведением с подложкой из сплава на основе никелида титана при величине упругого восстановления 48%, модуле упругости $E=85$ ГПа и $H=6,5$ ГПа на поверхности, обеспечивающее повышение стойкости к коррозионно-механическому разрушению и снижающее выход ионов никеля при сохранении целостности покрытия (отсутствие растрескивания) до 3% деформации возникающей при максимальном изгибающем моменте 12 Н·м.

6. Исследовано влияние нанесения покрытий на основе TiN, алмазоподобного углерода, а также модифицирования путем насыщения поверхностных слоев сплавов на основе титана азотом. Показано, что формирование при помощи вакуумной ионно-плазменной обработки покрытия на основе TiN с нанотвердостью $H=29$ ГПа, параметром $H/E=0,08$ и адгезионной прочностью при не менее 26 Н (Lc2) в металл-металлической паре трения «Ti6Al4V–Ti6Al4V» при напылении на один или оба компонента, повышает износостойкость медицинского сплава Ti6Al4V, что обеспечивает снижение объемного износа компонентов скользящей транспедикулярной конструкции ниже критической величины, что повышает биосовместимость сплава в условиях эксплуатации.

7. На основании математического моделирования и экспериментальных исследований установлено значительное влияние образования областей локальной пластической деформации на поверхности балок из никелида титана в местах их

закрепления в транспедикулярных винтах при испытаниях в сборных узлах динамических транспедикулярных конструкций с использованием элементов крепления разной геометрии. Показана возможность подавления развития механически усиленной щелевой коррозии можно путем создания благоприятного напряженно-деформированного состояния в приповерхностном слое балок при их закреплении в ТК, которое будет препятствовать протеканию локальной пластической деформации на поверхности балок как при их первоначальном закреплении, так и при последующем приложении функциональных нагрузок. В частности, это достигается использованием специально разработанных клипс или вставок для транспедикулярных винтов, геометрия поверхности которых увеличивает площадь контакта балок и элементов крепления.

8. Изучены закономерности формирования поверхностной структуры при лазерной обработке с целью нанесения маркировки на балки из никелида титана и выявлено ее влияние на коррозионную стойкость. Показано, что лазерная обработка при мощности излучения не превышающей 6 Вт и частоте модуляции 170 кГц позволяет сформировать оксидный слой TiO_2 толщиной 40–52 нм, обеспечивающий удовлетворительную цветовую насыщенность обработанной поверхности при толщине оплавленного слоя, не превышающей 2 мкм и шероховатости R_a не более 0,3 мкм, и сохранить высокую коррозионную стойкость материала в агрессивной биологической среде. Выявлено, что при мощности лазерного излучения более 6 Вт происходит значительное насыщение оплавленного слоя кислородом и дальнейшее возрастание шероховатости, что снижает коррозионную стойкость имплантатов.

9. Разработаны рекомендации по испытаниям скользящих транспедикулярных конструкций для устранения сколиотической деформации у детей с незавершенным ростом, включающие требования к среде триботехнических испытаний и предельного объемного износа конструкции из медицинского Ti6Al4V сплава на один уровень позвоночника, обеспечивающие оценку биологической совместимости конструкции и ее надежности.

10. Разработаны рекомендации по проектированию, технологии обработки и испытаниям, позволяющие обеспечить высокий уровень надежности и биосовместимости динамических транспедикулярных конструкций. Рекомендации внедрены ООО «КИМПФ» при разработке эксплуатационной, конструкторской и технологической документации медицинского изделия «Аппарат динамический для исправления сколиотической деформации позвоночника по ТУ 9438-005-49340894-16», которое прошло успешные технические и клинические испытания, зарегистрировано в Росздравнадзором РФ (регистрационное удостоверение № РЗН 2016/5147 от 26.10.2017 г.), серийно производится ООО «КИМПФ» и успешно применяется в клинической практике медицинских учреждений РФ.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ РАБОТЫ

Список публикаций в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК и Scopus

1. Ильин А.А., Скворцова С.В., **Лукина Е.А.**, Карпов В.Н., Поляков О.А. Низкотемпературное ионное азотирование имплантатов из титанового сплава VT20 в различных структурных состояниях // *Металлы*. 2005. №2. С. 38–45.
Ilyin A.A., Skvortsova S.V., **Lukina E.A.**, Karpov V.N., Polyakov O.A. Low-temperature ion nitriding of implants made of VT20 Ti alloy in different structural states // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2005. Vol. 2005. No. 2. P. 126–131.
2. Ильин А.А., Скворцова С.В., Петров Л.М., **Лукина Е.А.**, Чернышова А.А. Влияние фазового состава и структуры на взаимодействие титановых сплавов с азотом при низкотемпературном ионном азотировании // *Металлы*. 2006. №5. С. 40–46.
Ilyin A.A., Skvortsova S.V., Petrov L.M., **Lukina E.A.**, Chernyshova A.A. Effect of the phase composition and structure of titanium alloys on their interaction with nitrogen during low-temperature ion nitriding // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2006. Vol. 2006. No. 5. P. 400–405.
3. Ильин А.А., Скворцова С.В., Петров Л.М., Чернышова Ю.В., **Лукина Е.А.** Исследование влияния вакуумной ионно-плазменной обработки на характеристики электрохимической коррозии имплантатов из титановых сплавов // *Металлы*. 2007. №5. С. 97–103.
Ilyin A.A., Skvortsova S.V., Petrov L.M., Chernyshova Yu.V., **Lukina E.A.** Effect of vacuum ion-plasma treatment on the electrochemical corrosion characteristics of titanium alloys implants // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2007. Vol. 2007. No. 5. P. 423–427.
4. Скворцова С.В., **Лукина Е.А.**, Карпов В.Н., Петров Л.М., Чернышова Ю.В. Коррозионная стойкость титановых сплавов, подвергнутых вакуумной ионно-плазменной обработке // *Технология легких сплавов*. 2008. №3. С. 116–123.
5. Мамонов А.М., Спектор В.С., **Лукина Е.А.**, Сарычев С.М. Применение вакуумного ионно-плазменного азотирования для повышения износостойкости медицинских имплантатов // *Титан*. 2010. №2(28). С. 23–30.
6. **Лукина Е.А.**, Александров А.А., Шафоростов А.А., Спектор В.С. Формирование наноструктурных градиентных износостойких слоев на поверхности титановых сплавов разных классов при вакуумном ионно-плазменном азотировании // *Перспективные материалы*. 2010. №9. С. 151–155.
7. Мамонов А.М., Скворцова С.В., Спектор В.С., Нейман А.П., **Лукина Е.А.**, Митропольская Н.Г. Принципы построения комплексных технологических процессов производства имплантатов из титановых сплавов, включающих вакуумные ионно-плазменные технологии // *Титан*. 2012. №3(37). С. 45–50.
8. Спектор В.С., **Лукина Е.А.**, Сарычев С.М., Митропольская Н.Г., Сафарян А.И. Структурные особенности и функциональные свойства нитридных покрытий деталей из титановых сплавов в изделиях медицинского назначения // *Титан*. 2013. №3(41). С. 20–24.
9. Kollerov M., **Lukina E.**, Gusev D., Mason P., Wagstaff P. Influence of the structure on the strain-controlled fatigue of nitinol // *Materials Science Forum (ESOMAT 2012)*. 2013. Vols. 738-739. P. 316–320.
10. Kollerov M., **Lukina E.**, Gusev D., Mason P., Wagstaff P. Impact of material structure

- on the fatigue behaviour of NiTi leading to a modified Coffin-Manson equation // Materials Science and Engineering: A. 2013. Vol. 585. P. 356–362.
11. **Lukina E.**, Kollerov M., Meswania J., Wertheim D., Mason P., Wagstaff P., Laka A., Noordeen H., Weng Yoon W., Blunn G. Analysis of retrieved growth guidance sliding LSZ-4D devices for early onset scoliosis and investigation of the use of nitinol rods for this system // Spine. 2015. Vol. 40. No. 1. P. 17–24.
 12. **Lukina E.**, Laka A., Kollerov M., Sampiev M., Mason P., Wagstaff P., Noordeen H., Weng Yoon W., Blunn G. Metal concentrations in the blood and tissues after implantation of titanium growth guidance sliding instrumentation // The Spine Journal. 2016. Vol. 16. P. 380–388.
 13. **Лукина Е.А.**, Коллеров М.Ю., Панин П.В., Хон А.А. Исследование износостойкости сплава на основе никелида титана для медицинских имплантатов // Титан. 2016. №3(53). С. 35–42.
 14. **Lukina E.**, Kollerov M., Meswania J., Khon A., Panin P., Blunn G.W. Fretting corrosion behavior of nitinol spinal rods in conjunction with titanium pedicle screws // Materials Science and Engineering: C. 2017. Vol. 72. P. 601–610.
 15. **Lukina E.**, Kollerov M., Meswania J., Panin P., Khon A., Blunn G. The influence of TiN and DLC deposition on the wear resistance of Nitinol – Ti6Al4V combination for the medical application // Materials Today: Proceedings (SMA 2016). 2017. No. 4. P. 4675–4679.
 16. **Lukina E.A.** The influence of anodic oxidation on NiTi/Ti6Al4V fretting corrosion behavior // Journal of Physics: Conference Series (RSMC 2019). 2019. Vol. 1396. Art. 012030.
 17. **Лукина Е.А.** Исследование износа и концентрации металлических ионов в организме при применении имплантируемых конструкций из титанового сплава Ti6Al4V для лечения детских сколиозов // Титан. 2022. №1(74). С. 47–53.
 18. Коллеров М.Ю., **Лукина Е.А.**, Снегирёв А.О., Алсаева О.С. Влияние исходной структуры полуфабриката и режимов старения на температуры восстановления формы сплавов на основе никелида титана // Титан. 2023. №2(78). С. 18–24.
 19. **Лукина Е.А.**, Коллеров М.Ю., Гусев Д.Е. Исследование влияния структуры сплавов на основе никелида титана коррозионную стойкость в биологической среде // Metallurg. 2023. №11. С. 54–65.
Lukina E.A., Kollerov M.Yu., Gusev D.E. Study of titanium nickelide based alloy structure effect on biological environment corrosion resistance // Metallurgist. 2024. Vol. 67. Nos. 11-12. P. 1655–1668.
 20. Коллеров М.Ю., Гусев Д.Е., Алсаева О.С., **Лукина Е.А.** Влияние ступенчатого старения на структуру и температуры мартенситного превращения сплава Ti – 55,6 масс. % Ni // Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallrov. 2025. №8(842). С. 19–28.
 21. **Лукина Е.А.**, Сарычев С.М., Шалин А.В. Влияние параметров лазерной маркировки на структуру и коррозионную стойкость имплантатов из сплава на основе никелида титана // Электрометаллургия. 2025. №8. С. 29–39.
 22. **Лукина Е.А.**, Сарычев С.М., Коллеров М.Ю. Структура и свойства покрытий на основе TiZrNb для повышения коррозионной стойкости имплантатов из никелида титана // Metallurg. 2025. №8. С. 63–71.