

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Лукиной Елены Александровны «Материаловедческие проблемы надежности и биосовместимости перспективных конструкций из сплавов на основе титана для стабилизации позвоночника и способы их решения», представленную на соискание степени доктора технических наук по специальности 2.6.17. – Материаловедение (технические науки)

Актуальность темы

Развитие методов имплантации для стабилизации позвоночника сталкивается на данный момент с решением вопросов биологической и механической совместимости имплантов. Современная медицина предъявляет широкий спектр требований к материалам, из которых изготавливаются транспедикулярные конструкции (ТК): от необходимости подвижности конструкции до минимизации влияния растворенных компонентов сплава на окружающие ткани и органы пациента в целом. Для решения этих задач в качестве перспективного материала для изготовления ТК было предложено использовать титановые сплавы на основе никелида титана или псевдо- β -титановые сплавы. У этой группы материалов высокая упругая деформация за счет сниженного модуля упругости или реализация сверхупругости при сохранении высокой усталостной долговечности. При этом в литературе вопросы материаловедческих проблем, определяемых технологией производства, конструкцией и влиянием на вопросы надежности и биосовместимости, рассмотрены недостаточно подробно, что и определяет актуальность диссертационной работы.

Общая характеристика работы

Диссертация 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.

Автором выполнен большой объем экспериментальных исследований. В частности, проведен анализ закономерностей разрушения компонентов ТК, используемых для стабилизации позвоночника в условиях *in vivo*. Было исследовано влияние фазово-структурного состояния, а также условий испытания и геометрии элементов крепления на коррозионную стойкость балок на основе никелида титана. Так же рассмотрены закономерности формирования структуры функционально-градиентных покрытий на основе Ti-Zr-Nb-N на их физико-механические свойства и коррозионную стойкость. Выявлено влияние параметров лазерной обработки на структуру и коррозионную стойкость балок из сплава на основе никелида титана. Отдельно описаны закономерности изнашивания материалов для скользящих ТК в металл-металлических парах трения. Рассмотрено влияние обработки поверхности на закономерности изнашивания титанового сплава Ti6Al4V и сплавов на основе никелида титана в парах трения ТК. В последней главе

приведены практические рекомендации как по выбору методик испытаний узлов ТК, так и рекомендации по их изготовлению. Обоснован выбор исследуемых материалов, описаны экспериментальные установки. Представлены методики исследования структуры поверхностного слоя, а также методики рентгеноструктурного анализа, метода испытаний на фреттинг-коррозию, коррозионных и трибологических испытаний.

Автореферат полностью отражает содержание работы.

Научная новизна.

В результате проведенных исследований автором обосновано сформулирован и реализован комплексный подход к решению научной проблемы надежности и биосовместимости перспективных конструкций из сплавов на основе титана для стабилизации позвоночника.

На основе совокупности экспериментальных данных о закономерностях потери работоспособности компонентов 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 $1,9 \pm 0,1 \text{ мм}^3/\text{год}$, превышение которой вызывает локальные клинические осложнения в виде сером и свищей, требующих медикаментозного лечения или ревизии.

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 $M_{изг}=5 \text{ Н}\cdot\text{м}$, являющемся 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 обеспечения адекватности их результатов с наблюдаемыми *in vivo*.

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 Ti₄Ni₂O_x с 5,1±1,2 об.% ($d_{max}=10$ мкм) до 3,5±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±2,7 до 6,7±2,8 мА;
- 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.

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.

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.

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.

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.

Практическая значимость работы

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 $3,5\pm0,7$ 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 $1,9\pm0,1$ $mm^3/год$ 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.

Достоверность полученных 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.

Подтверждение опубликования основных результатов исследования.

Основные результаты диссертационного исследования достаточно полно представлены в публикациях в научных рецензируемых журналах, сборниках научных трудов и материалах конференций, в частности, выносимые на защиту результаты прошли апробацию на 25 научно-технической конференции, опубликованы в 33 печатных работах, в том числе в 25 статьях рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК и 10 включены в базы данных WoS и Scopus.

Замечания по диссертационной работе:

1. Насколько правомерно сравнивать износ транспедикулярных конструкций для стабилизации позвоночника с износом эндопротезов тазобедренного сустава?
2. По мнению оппонента качественное соотношение интенсивности пиков, приведенных на рис. 1.39, не соответствуют заявленным атомным процентам элементов.
3. В пункте 2.2 приведены итоговые данные по коррозии образцов сплава TiNi, но при этом нет ни одной иллюстрации с первичными поляризационными кривыми. В таблице 2.2 этого же раздела в ряде ячеек приведено по несколько значений величины, например, стационарного потенциала коррозии. Значит ли это, что данный опыт был проделан несколько раз? Тогда почему значения потенциала на одном и том же слитке так сильно отличаются друг от друга? Может ли это свидетельствовать о плохой воспроизводимости результатов?
4. Во второй главе в большом количестве случаев экспериментальные материалы представлены как в графическом виде, так и перечисляются в тексте работы. При этом обсуждение зависимостей в ряде случаев носит описательный характер без детального углубления в механизм процесса коррозии или влияния внешних факторов на этот процесс.
5. В тексте работы говорится, что «нитридные слои наносились путем напуска чистого азота на технологических определенных этапах напыления (рис. 3.1.)». При этом сам рисунок 3.1 никак не относится к расшифровке или иллюстрации схемы технологических этапов, а демонстрирует лишь общий вид установки и вид катода.

Сделанные замечания не снижают общей высокой оценки диссертационной работы.

Заключение

В целом представленная диссертационная работа Лукиной Е. А. выполнена на высоком научно-техническом уровне, является самостоятельной законченной научно квалификационной работой, в которой получены новые, научно обоснованные технические и технологические решения металловедческих проблем надежности и биосовместимости при использовании перспективных конструкций из сплавов на основе титана для стабилизации позвоночника.

По научному уровню и полученным результатам, содержанию и оформлению представленная диссертационная работа удовлетворяет всем требованиям п.п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденном Постановлением правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор Лукина Елена Александровна, заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.17 – Материаловедение (технические науки)

Официальный оппонент

Доктор технических наук (2.6.1. – Материаловедение и термическая обработка металлов и сплавов), профессор кафедры общей и теоретической физики ФГБОУ ВО Костромской государственный университет

Дьяков Илья Геннадьевич

Тел.: +7 961 007 73 72

E-mail: igdyakov@mail.ru

Адрес организации: 156005, ЦФО, Костромская область, г. Кострома, ул. Дзержинского, д. 17.

Подпись руки	
заверяю	
Начальник канцелярии	
Н.В. Кузнецова	

