

ОТЗЫВ

ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА МИХЕЕВА РОМАНА СЕРГЕЕВИЧА

на диссертационную работу Насакиной Елены Олеговны на тему:

«РАЗРАБОТКА БИОСОВМЕСТИМЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА БАЗЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО НИКЕЛИДА ТИТАНА»,

представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.06 – «Порошковая металлургия и композиционные материалы» в диссертационный совет Д 002.060.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук»

Актуальность темы диссертации. Группа сплавов на основе никелида титана (NiTi) достаточно широко применяется в целом ряде областей человеческой деятельности, в том числе и в медицине, за счет уникального комплекса механических свойств (сверхэластичности, соблюдения закона запаздывания, эффекта памяти формы). Однако, в связи с наличием в объеме и на поверхности материала никеля, проявляющего высокую токсичность и канцерогенность, высока вероятность негативного, отрицательного воздействия на организм. Кроме того, коррозионные процессы в агрессивных (в т.ч. биологических) средах могут приводить к разрушению изделий из никелида титана, или снижению их физико-механических характеристик в результате изменения химического состава поверхности. Одним из перспективных направлений решения указанных проблем является создание композиционных материалов за счет получения слоев на поверхности никелида титана, обладающих не только высокой коррозионной стойкостью, но и препятствующих контакту никеля с окружающей средой, а также обеспечивающих повышение физико-механических характеристики. Причем, в качестве наиболее эффективного способа создания подобного композита с

учетом обеспечения требуемого уровня эксплуатационных свойств, предложено рассматривать технологический процесс формирования поверхностного слоя путем физического осаждения в вакууме (магнетронное распыление). Данный процесс обладает достаточной производительностью, и позволяет обеспечить получение композиционного материала с поверхностным слоем толщиной до 10-15 мкм и высокой адгезионной прочностью к основе за счет формирования дополнительного переходного слоя. Однако, существующие данные о влиянии покрытий на поверхности никелида титана, а также о технологических приемах при их получении противоречивы и недостаточны. В связи с этим результаты исследований, представленные в настоящей диссертационной работе и направленные на изучение влияния технологических параметров процесса магнетронного распыления и структурно-фазового состояния на эксплуатационные свойства: коррозионную стойкость, биосовместимость и механические свойства композиционных материалов на основе никелида титана, представляются вполне своевременными, важными и актуальными, как с научной, так и с практической точки зрения.

Достоверность и обоснованность полученных в диссертации результатов, выводов и рекомендаций обеспечивается применением современных взаимодополняющих друг друга аналитических методов исследований структурно-фазового состава и эксплуатационных свойств композиционных материалов: просвечивающая (трансмиссионная) электронная микроскопия; рентгеновская дифрактометрия; сканирующая электронная микроскопия с применением метода энергодисперсионного химического анализа; атомно-эмиссионная и электронная Оже-спектроскопия; определение коррозионной стойкости, биологической совместимости и механические испытания. Приведенные в работе результаты исследований, полученные с применением различных методик, достаточно хорошо согласуются между собой и не противоречат известным

научным представлениям и результатам. Полученные экспериментальные данные о структурно-фазовом состоянии и эксплуатационных свойствах композиционных материалов обсуждены на основе общепринятых положений современного композиционного материаловедения. Проведение исследований с применением различных методик и хорошая сходимость данных свидетельствуют о достоверности и надежности результатов, положений и выводов диссертации.

Содержание работы. Структура диссертационной работы соответствует рекомендациям ВАК. Работа включает введение, шесть глав, общие выводы, список цитируемой литературы из 203 наименований. Объем диссертации составляет 170 страниц машинописного текста, 34 рисунка, 11 таблиц.

Во **введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цель, научная новизна и практическая ценность полученных в работе результатов. Автор сформулировал цель как «создание новых слоистых биосовместимых композиционных материалов на основе наноструктурированного сплава NiTi с эффектом памяти формы и сверхэластичностью и поверхностным слоем из тантала или титана для изделий медицинского назначения типа "стент" со значительно повышенным комплексом эксплуатационных характеристик». Для ее достижения был сформулирован ряд задач исследования. Автор сконцентрировался на разработке технологии получения многослойных композиционных материалов функционального назначения различного состава с помощью модифицированного метода магнетронного распыления в вакууме при высокой степени адгезионного сцепления между компонентами с определением оптимальных технологических параметров процесса; проведении исследований по получению композиционного материала для медицинских изделий типа «стент» на основе наноструктурированного никелида титана с поверхностными слоями из тантала или титана,

обладающих повышенной биосовместимостью и коррозионной стойкостью; исследовании эксплуатационных свойств полученного биосовместимого композита и материала основы: коррозионной стойкости в средах, моделирующих физиологическое, биологическое воздействие на организм, характеристик прочности и пластичности, а также получении опытных образцов изделий из разработанных материалов с определением оптимальной комплексной технологии их изготовления, включая проведение клинических испытаний.

В первой главе выполнен достаточно подробный обзор научно-технической литературы по теме диссертационной работы. В литературном обзоре приведены данные о физико-химических, механических и биологических свойствах никелида титана в различном состоянии, обеспечивающих его применение в медицине, и способах их улучшения. Уделено внимание механизмам коррозионного процесса, протекающего при контакте никелида титана с различными жидкими средами. Рассмотрено влияние на коррозионную стойкость и биосовместимость никелида титана термической обработки, легирования, методов улучшения естественной защитной поверхности сплава (полировка, анодирование, химическая пассивация и т.д.) и создания новой за счет нанесения покрытий (керамические, металлические, полимерные) и формирования поверхностных слоев (ионная имплантация). Автор выполнил литературный обзор с применением практически всех известных к моменту представления диссертации литературных источников.

Вторая глава отражает составы материалов, применяемые в работе технологические процессы их обработки, а также методы исследований. В качестве подложек применялись наноструктурированный и микроструктурный никелид титана состава 55,91 мас. % Ni – 44,03 мас.% Ti, а также стекло, титан, медь, сталь, в виде пластин, проволок и лент. В качестве мишеней для создания поверхностных слоев методом

магнетронного распыления применялись химически чистые тантал, титан, медь, олово, серебро. Для исследования автором привлечены различные взаимодополняющие друг друга методики изучения структурно-фазового состава и эксплуатационных свойств композиционных материалов на основе никелида титана.

Третья глава раскрывает технологический процесс получения композиционных материалов методом магнетронного распыления и результаты исследования их структуры. На основе полученных результатов установлены зависимости влияния технологических параметров процесса магнетронного распыления (давление рабочего газа, время напыления, напряжение смещения на подложке, дистанция напыления, мощность напыления), а также природы и степени предварительной обработки поверхности подложки на строение композиционных материалов. К достоинствам этой главы следует отнести количественные зависимости толщины получаемых поверхностного и переходного слоев от технологических параметров процесса магнетронного распыления. Это позволило установить оптимальные значения технологических параметров для получения биосовместимых композиционных материалов на основе никелида титана с поверхностным слоем из тантала или титана: мощность распыления - 70% от максимально возможной, отрицательное напряжение смещения на подложке - 500 В, время напыления - 30 мин, дистанция напыления - 15 см.

Четвертая глава содержит результаты долгосрочного (в течении 2 лет) исследования коррозионной стойкости микро- и наноструктурированного никелида титана, а также композиционных материалов на его основе с поверхностными слоями из тантала или титана. Раскрыто влияние предварительной обработки (механической, термической) и структурно-фазового состояния подложки из никелида титана, а также параметров агрессивной среды и длительности пребывания в ней на

коррозионную стойкость композиционных материалов. Определенный интерес представляет установленный автором факт выхода ионов титана (не считающегося вредным для человека) наравне с ионами никеля (токсичного для организма) из наноструктурированного никелида титана, помещенного в нейтральную или кислую среду, что по мнению автора связано с особенностями структурно-фазового состояния наноструктурированного никелида титана. Показано, что применение наноструктурированного никелида титана в сравнении с микроструктурным состоянием является перспективным, но формирование поверхностного слоя из коррозионностойкого, биосовместимого материала является необходимым.

Пятая глава посвящена исследованию механических свойств композиционных материалов на основе наноструктурированного никелида титана с поверхностными слоями из тантала или титана. Показано, что наличие слоев из тантала и титана на поверхности никелида титана увеличивает значения прочности (предела текучести и временного сопротивления) и пластичности при испытаниях на статическое растяжение. Автором с привлечением фрактографических методов исследованы закономерности разрушения полученных композиционных материалов. Выявлен высокий уровень адгезионной связи основы и поверхностного слоя, связанный по мнению автора с наличием между ними переходного слоя.

Шестая глава представляет результаты исследования биосовместимости наноструктурированного никелида титана и композиционных материалов на его основе с поверхностными слоями из тантала и титана. Показано, что образцы композиционных материалов обладают более выраженными свойствами биосовместимости, по сравнению с контрольными образцами из наноструктурированного никелида титана, что связано с особенностями строения поверхности образцов.

В заключении приведены **основные результаты и выводы** диссертационной работы.

Значимость работы для науки и практики. Результаты проведенных исследований внедрены в технологический процесс изготовления имплантатов нового поколения (стендов), которые прошли клинические испытания и подтвердили полную применимость изготовления из них изделий при восстановлении пораженных органов человеческого организма с использованием эндоваскулярных операций в различных медицинских центрах г. Москвы и других городов России. Кроме того, с применением данных имплантатов в Федеральном государственном бюджетном учреждении «Российском онкологическом научном центре им. Н.Н. Блохина РАМН» проводится 15-20 успешных рентгенохирургических операций в год.

Считаю, что основную **научную новизну** представленной работы составляют следующие **положения**:

1. Значительное увеличение срока службы изделий (примерно в три раза) и повышение на 17-26% показателей прочности, пластичности и микротвердости при нанесении на поверхность основы из наноструктурированного никелида титана слоя тантала или титана толщиной 1 мкм.
2. Определение влияния технологических параметров режима процесса магнетронного распыления на структурно-фазовый состав поверхностных слоев из тантала в композиционных материалах на основе наноструктурированного никелида титана.
3. Повышение стойкости никелида титана к действию агрессивных сред, моделирующих физиологические жидкости человеческого организма, за счет его наноструктурирования: уменьшения диаметра зерен до 30-70 нм. Обнаружение у наноструктурированного никелида титана выхода в агрессивную окружающую среду с рН от 1,56 до 7 наравне с ионами никеля (токсичного для организма) ионов титана (не токсичного для организма).
4. Применение метода магнетронного распыления позволяет формировать слоистые композиционные материалы системы «оксидный слой

– поверхностный слой – переходный слой – основа». Высокие эксплуатационные свойства этих материалов обеспечиваются суммарной толщиной поверхностных слоев от 50 нм до 7 мкм и достаточным уровнем адгезионной связи между компонентами, обладающих в комплексе обычно противоположными свойствами.

После каждой из глав результатов работы, за исключением главы 6, представлены частные выводы, которые полностью отражают их сущность. Заключение и общие выводы также **обоснованы и достоверны**. Полученные результаты работы соответствуют поставленной цели и задачам. Содержание автореферата отвечает содержанию диссертации. Тема диссертации соответствует заявленной специальности. Диссертация представляет собой законченную работу в целом. Основные результаты работы опубликованы в научных изданиях, причем 7 статей были опубликованы в журналах, рекомендованных для публикаций ВАК. Результаты представлялись на 35 научных конференциях и семинарах апробации. В то же время, по качеству оформления, языку и стилю автореферата и диссертации, можно высказать ряд **замечаний**:

1. Не совсем удачно оформлена диссертационная работа:

а) в обзорной главе 1, посвященной эксплуатационным характеристикам никелида титана и способам их улучшения, не достаточно иллюстративного материала (всего 2 рисунка и 3 таблицы). В тексте представлены данные, по которым желательно для наглядности построить графические зависимости;

б) на рис. 2 (стр. 22) обозначения осей координат приведены на иностранном языке;

в) на представленных в работе графических зависимостях: рис. 4 (стр.76), рис. 7 (стр. 83), рис. 11 (стр. 87), рис. 23 (стр. 110) и рис. 25 (стр. 113), отсутствуют погрешности за исключением рис. 34 (стр. 137).

г) отсутствуют выводы по главе 6, посвященной исследованию

биосовместимости композиционных материалов.

2. В тексте диссертации в подглаве 2.1.1 (стр. 57), посвященной получению нанотруктурированного никелида титана, в качестве технологического параметра процессов проката и ротационнойковки приведена температура слитков. Остальные параметры (степень обжатия, количество проходов и т.д.) не указаны.

3. В диссертационной работе при исследовании биологической совместимости разработанных композиционных материалов из методов *in vivo* и *in vitro* применяется только стандартные тест-системы *in vitro* (стр.69). Поскольку представленные в приложениях 1 и 2 диссертационной работы результаты внедрения свидетельствуют о том, что в настоящее время с применением медицинских изделий типа «стент», изготовленных из разработанного композиционного материала, успешно проводятся 15-20 рентгенохирургических операции в год, было бы желательно в главе 6, посвященной исследованию биосовместимости композиционных материалов, отразить результаты исследований биологической совместимости материалов методом *in vivo*.

4. Из текста диссертации не совсем понятна необходимость применения для определения характера влияния технологических параметров процесса магнетронного распыления на строение композиционного материала в качестве подложек наряду с изучаемым в работе никелидом титана других материалов (стекло, диоксид кремния, нержавеющая сталь).

5. Перспективным представляется проведение исследований механических свойств композиционных материалов не только в условиях статического нагружения, но и при динамических нагрузках.

6. Среди результатов испытаний механических свойств (предела текучести, временного сопротивления на разрыв и пластичности) материалов, представленных в табл. 10 (стр. 129), отсутствуют данные для

композиционного материала на основе наноструктурированного никелида титана с поверхностным слоем из титана.

7. Результаты исследования коррозионной стойкости, представленные в главе 4 (стр. 102), получены в статических условиях. Хотя, в реальных условиях изделия медицинского назначения типа «стент» подвергаются воздействию агрессивной среды в динамических условиях.

Однако, сделанные замечания не изменяют общей безусловно положительной оценки результатов диссертационной работы и не снижают ее научной и практической ценности. Диссертация Насакиной Е.О. представляет собой законченное исследование, которое характеризуется обоснованностью полученных результатов, выводов и предложений по практической ценности. Автореферат соответствует тексту диссертации. Материалы диссертации полностью отражены в 7 статьях, опубликованных в рецензируемых российских научных журналах, рекомендованных ВАК, а также в 3 статьях в иностранных журналах. Результаты работы докладывались на международных и российских конференциях. Следует также отметить, что представленная работа соответствует паспорту специальности 05.16.06 – порошковая металлургия и композиционные материалы в пунктах 3 (теоретические и экспериментальные исследования и физических и химических процессов нанесения покрытий в контролируемой среде и вакууме, разработка технологии и оборудования), 5 (изучение структуры и свойств порошковых, композиционных полуфабрикатов и изделий, покрытий и модифицированных слоев на полуфабрикатах и изделиях, полученных методом порошковой металлургии или другими способами), 6 (разработка новых и совершенствование существующих технологических процессов производства, контроля и сертификации полуфабрикатов и изделий различного назначения из порошковых и

композиционных материалов, а также материалов и изделий с покрытиями и модифицированными слоями).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ:

В целом рассматриваемая диссертация является законченной научно-исследовательской работой, содержащей новые научные и технические решения, совокупность которых можно квалифицировать как решение задачи, имеющей существенное значение для имплантологии, и, в частности, для изготовления медицинских изделий типа «стент» со значительных комплексом эксплуатационных характеристик, и соответствует требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842. Таким образом, рассматриваемая работа отвечает требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Насакина Елена Олеговна заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.06 – «Порошковая металлургия и композиционные материалы».

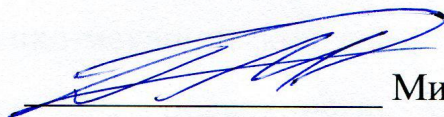
Официальный оппонент:

доцент кафедры технологии сварки и диагностики
ФГБОУ ВПО
"Московский государственный
технический университет имени Н.Э.
Баумана",

кандидат технических наук.

Адрес: 105005, г. Москва, 2-я Бауманская
ул., д. 5, стр. 1, Тел. 8-910-439-12-06

E-mail: mikheev.roman@mail.ru



Михеев Р.С.

подпись кандидата технических наук Михеева Романа Сергеевича удостоверяю

