

Утверждаю
Зам. директора ИОНХ РАН
Д.х.н. А.А. Сидоров

В Диссертационный совет Д 002.060.04
при ФГБУН ИМЕТ РАН



ОТЗЫВ

ведущей организации

на диссертацию Петраковой Наталии Валерьевны на тему «Влияние условий синтеза и спекания нанопорошков гидроксиапатита на формирование микроструктуры и свойств керамики», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальностям 05.17.11 – технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Диссертация Н.В. Петраковой посвящена развитию основ технологии керамики из нанопорошков гидроксиапатита и установлению технологических параметров высокопрочной керамики.

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и общих выводов, а также списка литературы. Во *введении* обосновывается актуальность работы, ее основные цели, научная новизна и значимость. В *первой главе* дан литературный обзор публикаций об уровне разработок материалов на основе гидроксилапатита для костной хирургии, работ по свойствам фосфатов кальция и, в частности, гидросилапатита. Изложены основы технологии и свойств керамических материалов. Обоснованы нерешенные задачи технологии и сформулирована цель работы. Во *второй главе* содержится описание использованных методов синтеза, результаты исследования свойств полученных материалов, методы обработки полученных материалов и перечень основных методов исследования и использованных приборов. *Третья глава* посвящена описанию результатов изучения изменения параметров получаемых материалов от условий синтеза и обработки. *Четвертая глава* содержит данные по влиянию основных факторов формирования микроструктуры керамики и связанных с ней механических свойств.

Диссертация изложена на 143 страницах, она содержит 47 рисунков и 10 таблиц. Библиографический список содержит 153 литературных ссылки.

Актуальность диссертации определяется одним из критических направлений, утвержденных правительством РФ – «Нанотехнологии и технологии создания наноматериалов». Современный уровень развития наук о материалах для медицины позволяет решать задачи, связанные с протезированием и заменой костной ткани на импланты. В настоящее время используются, в зависимости от поставленной задачи, различные материалы имплантов – металлы и сплавы, полимеры и керамики, а также композитные материалы на их основе. Несомненным достоинством материалов на основе гидроксиапатита является их совместимость с биологическими тканями организма, поскольку он является компонентом костной ткани. Применяемые сейчас материалы из гидроксиапатита имеют недостаточные прочностные характеристики, что требует совершенствования технологий. Одним из наиболее перспективных методов увеличения керамик прочности является получение их из наноразмерных порошков, что позволяет не только увеличить плотность, но и значительно усилить «сцепление» зерен керамики.

Задачи, решаемые в диссертационной работе Н.В. Петраковой:

- установление влияния условий получения методами осаждения и механохимической активации на дисперсность и морфологию частиц;
- исследование процессов уплотнения при гидростатическом прессовании и с использованием одноосного нагружения и выявление влияния размерного фактора и давления на плотность получаемых изделий;
- установление влияния условий спекания на микроструктуру и механические свойства, а также параметров микроструктуры на прочностные характеристики.

Научная новизна заключается в установлении оптимальных параметров синтеза из водных растворов для получения гидроксилапатита с определенными морфологией и размером частиц. Показано, что в этом методе получения процесс идет через образование в маточном растворе β -трикальцийфосфата. Впервые выявлены закономерности влияния условий синтеза гидроксилапатита при механохимической активации. Выявлены характер изменения размеров частиц и параметров кристаллической решетки как при изменении температуры синтеза, так

и в течение старения осадка. Выработана методика уплотнения и упрочнения нанокристаллических порошков при спекании, которая позволяет значительно (в разы) увеличить некоторые прочностные показатели.

Достоверность результатов и выводов основывается на применении комплекса методов, включая экспериментальные исследования и использование современных модельных представлений.

К наиболее значимым результатам следует отнести:

1. Выявление механизма фазовых превращений в процессе синтеза методами осаждения из водных растворов и механохимической активации.
2. Определение влияния параметров синтеза и условий обработки на гранулометрический состав и параметры кристаллической решетки.
3. Определение приоритетных технологических условий для получения высокопрочной керамики из гидроксиапатита.

Практическая значимость диссертации Н.В. Петраковой обоснована установлением технологических условий синтеза нанодисперсных порошков гидроксиапатита методом механохимической активации, который характеризуется производительностью, простотой применяемой аппаратуры и снижением влияния метода на некоторые получаемые свойства, что выгодно отличает его от традиционных методов. Диссертантом рекомендованы технологические условия получения плотной гидроксиапатитной керамики с повышенной до 170 МПа прочностью за счет контроля дисперсности и морфологии частиц. По результатам работы получен патент РФ на изобретение RUS 2367633 05.12.2007.

Не смотря на общее положительное впечатление можно отметить следующие недостатки диссертационной работы:

1. В тексте диссертации и автореферата изменение параметров кристаллической решетки в зависимости от условий синтеза описано как следствие возможного влияния вхождения карбонат-ионов на структуру гидроксилапатита. Однако в следующем абзаце это предположение уже принимается как факт (стр.10 Автореферата, 1 и 2 абзац).

2. Точность определения удельной поверхности, приведенной в табл. 2 и 3 автореферата (табл. 3.1, 3.2. диссертации) явно завышена.
3. Значительный наклон на кривых ТГ (рис.3.1.13), присутствующий даже после прокаливания до 1000°C и позволяющий предположить постоянное разложение вещества, никак не объяснен. Такой вид кривых говорит о постоянной потере массы. Более правдоподобным объяснением является эффект «всплывания» за счет расширения газа и соответствующего увеличения скорости потока газа, что можно учесть при изучении вещества сравнения.
4. Существует значительное различие в размерах частиц, оцененных методами БЭТ и рентгеновской дифракции по Шерреру (от 2 до 3 раз). Было бы весьма желательно дать этому разумное объяснение.
5. Необходимо отметить ряд неточностей в оформлении диссертации и автореферата:
 - 5.1. Используются 2 различные единицы измерения температуры – градусы Цельсия и Кельвины.
 - 5.2. Используются 2 различные единицы измерения длины для наноразмеров – Ангстремы и нанометры.
 - 5.3. На рис.1б автореферата и рис.3.1.8б диссертации не указано, какая кривая относится к каким условиям кристаллизации. Можно только догадываться, что цвету кривых на рис.1а соответствует цвет рис. 1б.
 - 5.4. В подрисуночной подписи и на рисунке 1.4.1 некоторые обозначения даны неверно. В подписи это β -Ca₃P и Ca₄P, а на рисунке β -C₃P и C₄P.

Отмеченные недостатки не носят принципиального характера, не ставят под сомнение достоверность и обоснованность выводов и основных положений диссертации, и не отражаются на ее положительной оценке.

Основные результаты опубликованы в 9 статьях в изданиях, включенных в Перечень ВАК РФ, включая статьи в журналах «Материаловедение», «Российские нанотехнологии», «Перспективные материалы» и Журнал неорганической химии.

Помимо этого, список трудов диссертанта включает российский патент на изобретение. Результаты, полученные в ходе выполнения диссертационной работы, неоднократно докладывались и обсуждались на российских и международных конференциях. Автореферат диссертации полно отражает ее содержание.

Диссертационная работа Н.В. Петраковой является научно-квалификационной работой, в которой изложены научно-обоснованные технологические решения получения гидроксиапатита с заданными характеристиками, имеющие существенное значение для получения современных имплантационных материалов.

Полученные в результате выполнения диссертационной работы Петраковой Н.В. результаты могут быть использованы в научной и научно-педагогической деятельности следующих организаций: ИОНХ РАН, ФНМ МГУ, ИХС РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева, ИНХ СО РАН, Томского политехнического университета и др. Практические результаты и рекомендации полезны для оптимизации технологии в организациях, занимающихся производством гидроксиапатита и других имплантационных материалов для медицинских применений.

Диссертация Н.В. Петраковой является целостным комплексным исследованием, в котором рассмотрены важные аспекты технологии керамики из нанопорошков гидроксиапатита. Учитывая актуальность, достоверность и новизну основных результатов, их научную и практическую значимость, а также объем выполненных автором исследований, считаем, что диссертация «Влияние условий синтеза и спекания нанопорошков гидроксиапатита на формирование микроструктуры и свойств керамики» удовлетворяет изложенным в п.9 Положения о присуждении ученых степеней (в ред. Постановления Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842) требованиям, предъявляемым ВАК Российской Федерации к кандидатским диссертациям, а ее автор, Н.В. Петракова, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов по п. 1.2 Паспорта специальности «Керамические и огнеупорные материалы и изделия на их основе. Получение исходных материалов, в том числе порошков с требуемой структурой (химическим и фазовым составом, формой частиц, размером,

распределением по размеру); смешивание компонентов; формование заготовок; процессы обжига и спекания; послеобжиговая обработка для придания требуемых свойств».

Отзыв заслужен, обсужден и одобрен на заседании Секции ученого совета ИОНХ РАН «Синтез и изучение новых неорганических веществ и материалов», протокол № 4 от 23 апреля 2014 г.

В.н.с. лаборатории термического анализа и калориметрии ИОНХ РАН,

д.х.н.



В.Н. Гуськов