

Отзыв
официального оппонента
на диссертацию Петраковой Наталии Валерьевны
«Влияние условий синтеза и спекания нанопорошков гидроксиапатита на формирование микроструктуры и свойств керамики», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Создание неорганических материалов медицинского назначения – важнейшая задача, решение которой направлено на повышение качества жизни населения нашей страны в области предоставления медицинских услуг. Спектр материалов, разрабатываемых в настоящее время для костных имплантатов, достаточно широк. Существующие методики лечения, базирующиеся на различных подходах (включая компенсирующий и регенеративный), требуют разработки, совершенствования и создания технологий как биорезорбируемых, так и устойчивых к биорезорбции материалов. Важнейшим основанием для постановки и выполнения исследований, направленных на создание новых материалов или материалов известного фазового состава с улучшенными характеристиками является существовавшая ранее и проявляющаяся в настоящее время проблема импортозамещения и технологической независимости нашей страны. Обоснованность применения керамических материалов на основе гидроксиапатита (ГА) в качестве материала имплантата для замещения (компенсации) утраченных костных тканей обосновано давно и не подлежит сомнению из-за его сходства с фазовым и химическим составом минеральной составляющей костной ткани и, как следствие, биологической совместимости с организмом человека. И если большая часть аспектов получения порошка ГА с использованием направленного химического синтеза решена, то проблема разработки устойчиво воспроизводимой технологии керамики на основе синтетического, преимущественно наноразмерного, порошка ГА требует решения. Глубокого фундаментального объяснения и понимания требуют процессы спекания порошковых систем (компактных порошковых заготовок) на основе наноразмерных, но тем не менее агрегированных частиц, получение которых обеспечивается применением методов тонкого неорганического синтеза.

Целью работы Петраковой Н.В. являлось развитие физико-химических основ технологии керамики из нанопорошков гидроксиапатита и установление технологических параметров получения высокопрочной ГА-керамики.

В результате выполнения работы автором был получен ряд новых научных результатов, среди которых в качестве наиболее значимых можно отметить следующие:

- Установлены температурные параметры синтеза из водных растворов нитрата кальция и гидрофосфата аммония, позволяющие регулировать размер частиц ГА от 14 до 40 нм, морфологию от изометрической до игольчатой. Установлено, что формирование апатитовой фазы при старении осадка в маточном растворе происходит через образование фазы витлокита или в его присутствии.

- Выявлены закономерности влияния условий механохимического синтеза ГА из смеси оксида кальция и гидрофосфата аммония и последующего его старения в маточном растворе на формирование фазового состава и морфологию продуктов. Установлено образование низко закристаллизованного гидроксиапатита с промежуточным термически неустойчивым соединением (аммоний кальций фосфат гидрат) на стадии добавления воды в смесь. Продолжительность старения оказывает незначительное влияние на размеры и морфологию частиц ГА.

- Установлено влияние условий получения порошков на их характеристики. Установлено изменение морфологии частиц порошков от игольчатой до ограниченной гексагональной. Установлено увеличение размеров частиц в диапазоне размеров от нанометрового (15 нм) до субмикронного (320 нм). Подтверждено снижение уровня решеточных деформаций с ростом температуры прокаливания порошков от 400 до 1000°C.

- Показано, что зависимость усадки и прочности керамики от температуры термообработки порошков является немонотонной; максимум прочности достигается для керамики, изготовленной из порошков, термообработанных при температуре 700 °С, что связано с повышением устойчивости к рекристаллизации при спекании.

4. Интенсификация процессов уплотнения и упрочнения нанокристаллических порошков ГА при спекании может быть достигнута при использовании дополнительного гидростатического прессования (увеличение относительной плотности прессовок на 10-13 %), горячим прессованием при пониженных температурах (снижение до 200 °С) или обжигом в вакууме. При этом достигается однородная мелкокристаллическая структура (размер кристаллов 80-150 нм), повышается плотность керамики в среднем на 20%, увеличивается прочность при изгибе в 2-3 раза (до 170 МПа) и микротвердость в 4-5 раз (до 5,6 ГПа).

Практическая значимость результатов не вызывает сомнения, поскольку по результатам работы установлены технологические условия синтеза нанодисперсных порошков ГА методом, характеризующимся высокой производительностью, простотой аппаратного обеспечения и меньшим влиянием технологических факторов, по сравнению с традиционно применяемыми методами. Рекомендованы технологические

условия для получения плотной ГА-керамики с мелкозернистой однородной микроструктурой и повышенной до 170 МПа прочностью при изгибе, которые могут быть использованы в качестве имплантатов, устойчивых к биорезорбции в организме человека.

Научные положения, выводы и рекомендации диссертации обоснованы и достоверны, поскольку они базируются на анализе новейших мировых достижений в данной области, значительным объемом эксперимента с достижением крайних значений варьируемых внешних параметров, применении современных взаимодополняющих методов исследования и статистических методов обработки результатов. Работа прошла достаточную апробацию и обсуждение в периодической литературе и в докладах на конференциях.

Структура работы

Диссертационная работа изложена на 143 страницах и содержит введение, обзор литературы, экспериментальную часть, результаты исследований, заключение и общие выводы, а также список литературы со 153 наименованиями. Работа содержит 47 рисунков и 10 таблиц.

Во введении обоснована актуальность работы, определена ее цель, дана формулировка научной новизны и практической ценности результатов. В литературном обзоре (глава 1) отражены основные тенденции в разработке и достигнутых результатах по созданию керамических материалов на основе гидроксиапатита для костной хирургии, изложены основы технологии и свойства плотной ГА-керамики, отмечена перспективность нанокристаллической керамики для достижения высокого уровня механических свойств. Во второй главе содержится описание использованных в работе материалов, технологии получения порошков и керамики, оборудование и методики исследования и обработки данных; использован достаточно полный для традиционных исследований биоматериалов набор методик. В третьей главе описаны результаты исследований по влиянию метода и условий синтеза на характеристики нанопорошков гидроксиапатита. Автором проведен расчет и анализ изменения характеристик нанопорошков гидроксиапатита в зависимости от таких условий синтеза как выбор метода осаждения или механохимической активации, изменение температуры реакционной среды, времени старения в маточном растворе, температуры прокаливания порошков после синтеза. На основании проведенных исследований отмечено, что метод синтеза ГА с использованием механохимической активации является более простым и воспроизводимым методом получения наноразмерных порошков ГА (со средним размером частиц около 20 нм) в сравнении с осаждением из растворов, при этом влияние внешних и внутренних факторов значительно снижено.

Четвертая глава посвящена изучению влияния основных факторов на формирование микроструктуры и механических свойств керамики. В ней представлены результаты исследования микроструктуры, плотности, прочности при изгибе, микротвердости материалов, и других свойств ГА керамики в зависимости от метода получения исходных порошков, их дисперсности, температуры обработки, плотности прессовки, давления прессования, температуры, среды обжига и приложения давления при обжиге. Автором прослежено изменение показателей свойств материала на каждом этапе технологического цикла получения керамики от использования порошка до конечной микроструктуры. Достигнуто повышение прочности ГА керамики в результате использования различных приемов: использования более высокодисперсных порошков (до 60 нм) по сравнению с более крупными (от 0,3 мкм); повышения давления прессования от 40 до 100 МПа, использования дополнительной гидростатической допрессовки при прессовании заготовок. В свою очередь это привело к повышению плотности прессовок на 12 %, плотности керамики на 15-20 %, и повышению прочности керамики в 2-3 раза (до 170 МПа), соответственно, по сравнению с известной из литературы показателями прочности до 50-70 МПа. Кроме этого, применение обжига в вакууме и горячего прессования также положительно сказывается на свойствах керамики: обжиг в вакууме позволил получить почти безпористую керамику с прочностью при изгибе до 155 МПа, а горячим прессованием удалось получить материал со средним размером кристаллов 80-120 нм, что почти соответствует наноразмерному состоянию.

В заключении и общих выводах отражены основные результаты исследования и отмечены предлагаемые технологические решения для получения высокопрочной керамики.

Замечания, вопросы.

- ✓ Текст диссертации и публикации по теме диссертации дают полное представление о сути выполненной работы. Однако, текст диссертации выглядел бы более совершенным, если бы содержал раздел «Постановка исследования», который обычно размещают после обзора литературы и до описания методик получения образцов материалов и методов исследования. В данном разделе можно было бы четко обозначить используемую научную гипотезу, положенную в основу работы, и обосновать целесообразность выбора объектов исследования. Цели и задачи исследования описаны во введении, а вот объекты исследования всплывают только при описании результатов.
- ✓ При описании практической значимости (стр.3 автореферата) говорится о том, что разработанный в рамках диссертационной работы метод синтеза ГА используется в

экспериментальном производстве на базе ИМЕТ РАН. Диссертация не содержит какого-то документа о том, что разработанная технология применяется где-то на производстве, хотя и сообщается, что «метод используется в экспериментальном производстве на базе ИМЕТ РАН». При этом текст диссертации не содержит какого-либо документа (акта о выпущенной опытной партии, выписки из регламента и т.п.), подтверждающего данную информацию.

- ✓ Диссертация в виде приложений не содержит и актов, подтверждающих использование разработанных материалов или испытаний, подтверждающих их биологическую совместимость.
- ✓ При подготовке порошков автором был применен оригинальный подход к снижению степени дезагрегации полученных порошков. Однако, никакого акцента автор не сделала, чтобы подчеркнуть преимущество данного приема или его равноценность обычно применяемой дезагрегации с использованием высокоэнергетического оборудования.
- ✓ Способствовал ли выбранный подход к снижению степени агрегированности исходных порошков получению материала с достаточно высокой плотностью и прочностью, но обладающей микропористостью, необходимой для комфортного существования костных клеток на поверхности разработанного материала как случае имплантирования, так и в случае культивирования клеток?
- ✓ На стр. 82. представлены данные термического анализа порошков, предназначенных для получения керамики на основе ГА. Однако, разъяснения относительно значений общей потери массы, достигающей 15%, представляются не полными.
- ✓ Просьба прокомментировать рисунок на стр. стр. 90 – данные РФА. Хотелось бы уточнить, как влияет фазовый состав порошка, предназначенного для получения керамики, в том случае, когда в его составе были обнаружены фосфаты кальция с соотношением Са/Р меньшим 1,67 или смешанный фосфат кальция аммония. Были ли в ходе выполнения работы получены бифазные керамические материалы, содержащие как ГА, так и трикальцийфосфат (ТКФ). Существует ли возможность и условия для формирования карбонат-ГА или нестехиметрического ГА при синтезе? При использовании механо-химической активации?, то такой вариант многовероятен.
- ✓ Просьба дать более развернутое, чем это дано в тексте диссертации на стр. 74., объяснение установленного факта уменьшения размера частиц ГА при увеличении времени старения осадка в маточном.

