

ОТЗЫВ

официального оппонента Сурменево́й Мари́и Алекса́ндровны
на диссертацию Поповой Анастасии Александровны
«Получение детонационных биосовместимых покрытий
на титановые импланты из порошковых механокомпозитов состава:
гидроксиапатит кальция – никелид титана»,
представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук
по специальности 05.16.06 – порошковая металлургия и
композиционные материалы

Актуальность темы исследования. При применении материалов для медицинских имплантатов существует ряд необходимых условий на соответствие определенным требованиям, среди основных – биосовместимость поверхности. В тоже время, имплантат должен обладать значительной механической прочностью.

В настоящее время в медицинском материаловедении получили интенсивное развитие два направления: формирование наноструктурного состояния материала для повышения механических свойств и биосовместимого покрытия на металлических конструкциях для улучшения их функционально-эксплуатационных характеристик. В России для производства имплантатов, как правило, используется технически чистый титан ВТ1-0 и титановые сплавы ВТ 6, ВТ 16 и др.

Для повышения стабильности фиксации инженерной конструкции в костном ложе за счет улучшения биомеханических свойств границы между костной тканью и имплантатом наносят биокерамические покрытия. В качестве биоактивного материала для покрытий служит, главным образом, гидроксиапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Формирование покрытий на титане и его сплавах осуществляется различными методами. Несмотря на то, что модификация поверхностей имплантатов широко исследуется во всем мире, количество стабильных и технологически оправданных технологий для улучшения биосовместимости путем получения покрытий с пористой структурой и необходимой прочностью ограничено.

Поэтому работа Поповой Анастасии Александровны «Получение детонационных биосовместимых покрытий на титановые импланты из порошковых механокомпозитов состава: гидроксиапатит кальция – никелид титана» является актуальной, имеет научную новизну и практическое применение.

Структура и объем работы. Текст диссертации состоит из введения, четырех глав, выводов к главам и общих выводов, списка цитируемой литературы, включающего 148 наименований, и приложения. Работа изложена на 132 страницах, включая 53 рисунка и 25 таблиц.

Содержание диссертации. Во введении обоснована актуальность исследований, определены цель и задачи исследования, указаны научная новизна, практическая значимость, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, и приведена структура диссертации.

В первой главе представлен литературный обзор ряда методов, позволяющих наносить биосовместимые покрытия на поверхность металлических имплантатов. Дается обоснование выбора титана в качестве подложки для формирования биосовместимого покрытия. Особое внимание уделено покрытиям на основе фосфатов кальция. Показано, что керамика на основе фосфатов кальция обладает рядом привлекательных свойств. Приведены требования, предъявляемые к покрытиям медицинского назначения. Представлен аналитический обзор литературы, в котором рассмотрены основы и указаны преимущества метода детонационно-газового напыления по сравнению с традиционными методами получения кальций-фосфатных покрытий. Проанализированы используемые ранее режимы нанесения детонационно-газовых покрытий. В результате анализа литературы показана перспективность получения новых композитных материалов на основе гидроксиапатита детонационно-газовым способом. Анализ рассмотренного материала позволил автору сформулировать цель и задачи исследования.

Вторая глава посвящена описанию основных материалов исследований, определены стандартные методики исследования, дано описание оборудования для получения композита и нанесения покрытий. В качестве исходных материалов использовались порошки гидроксиапатита и никелида титана. Приведено описание процедуры подготовки поверхности титановой основы перед нанесением покрытия.

Третья глава посвящена получению покрытий на основе чистого гидроксиапатита и на основе композитной системы «гидроксиапатит-никелид титана» на поверхности титана методом детонационно-газового напыления. Предварительно получен механокомпозит различного состава, проанализирован его фазовый состав и морфология, выявлено влияние времени механоактивации на размер области когерентного рассеяния (ОКР) и уровень микронапряжений в полученном композите. Приведено описание исследований по влиянию режимов нанесения на толщину покрытия. В качестве параметров, характеризующих режимы, выбраны соотношение газов в детонационно-газовой установке, расстояние от среза ствола до подложки, количество циклов. Определены экспериментальные значения скорости частиц в газовом потоке в зависимости от режимов напыления. Приведена схема получения композитных детонационных покрытий на титановые имплантаты.

В четвертом разделе представлены результаты исследований морфологии, микроструктуры, фазового состава, физико-механических характеристик чистых кальций-фосфатных покрытий и покрытий,

полученных с использованием механокомпозита системы «гидроксиапатит-никелид титана» различного состава, на титановой основе. Рассчитана пористость покрытий. Результаты исследований позволили автору сформулировать выводы о влиянии соотношения компонентов в механокомпозите на адгезионную прочность напыленного покрытия. Проведенное исследование *in vivo* позволило сделать вывод, что чистые кальций-фосфатные покрытия, полученные детонационно-газовым методом, обладают биосовместимостью.

Завершают работу Выводы. Текст автореферата соответствует содержанию диссертации.

Научная новизна, обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации. В работе получен ряд новых научных результатов.

1. Экспериментально установлена зависимость величины микронапряжений и изменений размеров ОКР механокомпозита от процентного массового содержания никелида титана и времени механоактивации смеси компонентов.

2. Разработана методика детонационно-газового напыления покрытий на основе чистого гидроксиапатита и композитной системы «гидроксиапатит-никелид титана» на титановую основу. Установлена зависимость скорости частиц в детонационной струе от состава напыляемого композита и соотношения рабочих газов.

3. Установлено влияние соотношения компонентов в композите на адгезионную прочность нанесенного покрытия.

Достоверность полученных в работе результатов обоснована применением комплекса современных методов исследований.

Положения, выносимые на защиту, основные результаты и выводы по диссертации **обоснованы**. Задачи, поставленные в работе, выполнены.

Материалы диссертации прошли **апробацию** на научных конференциях различного уровня и опубликованы в рецензируемых российских научных журналах.

Практическая значимость работы заключается в следующем.

Автором получен композит системы «гидроксиапатит-никелид титана» для дальнейшего нанесения на титановую основу.

Разработана схема детонационно-газового напыления порошкового композита на поверхность имплантата.

Получены кальций-фосфатные композитные покрытия из порошковых механокомпозитов системы «гидроксиапатит-никелид титана» с адгезионной прочностью до 75 МПа.

Результаты диссертационной работы позволяют рекомендовать детонационно-газовый метод нанесения покрытия, а также состав механокомпозита для дальнейшего изучения и применения в реконструктивной хирургии.

По работе **Поповой Анастасии Александровны** имеются следующие замечания:

1. Работа написана и защищается на русском языке. В тексте присутствуют небрежности и орфографические ошибки. Диссертация оформлена не по ГОСТу, например, автор путает использование дефиса и тире, в ряде случаев используется десятичная точка вместо десятичной запятой и т.д., таблицы и рисунки оформлены не единообразно. В работе приведены рисунки и таблицы, которые можно было заменить двумя-тремя предложениями. В случае внутритекстового оформления рисунков, рисунок должен следовать после его первого упоминания в тексте. На пример, рисунок 3.3 идет раньше, чем его первое упоминание в тексте. В тексте диссертации присутствуют утверждения, которые не подтверждаются опубликованными авторитетными источниками. В частности, первый абзац главы 1 не содержит ссылок. Список литературы состоит из работ преимущественно отечественных авторов, при этом отсутствуют источники, изданные за последние 3 – 5 лет. Существуют только пять источников, относящиеся к 2012 – 2013 годам. Остальные источники были опубликованы ранее 2008 года.

Следовало включить в работу сравнение экспериментальных результатов исследования для покрытий со свойствами покрытий, полученных с использованием других методов другими авторами. Это позволило бы в большей степени оценить положительные стороны используемого в работе метода получения покрытия.

2. В тексте диссертации и автореферата имеются ряд неудачных выражений и терминологических неточностей. Так, формулировка цели диссертационного исследования представляется не очень удачной. Например, «из кальций-фосфатных интерметаллидных механокомпозитов». Далее в первой задаче автор пишет «установить закономерности влияния...изменение кристаллитов». Возможно автор имел в виду «размер кристаллитов».

3. Поскольку значительная часть работы посвящена механокомпозиту системы «гидроксиапатит – никелид титана», следовало бы включить в аналитический обзор краткий анализ работ в исследуемой области, сообщающих получение, исследование и модифицирование никелида титана.

4. На мой взгляд, недостаточно подробно описана в главе 2 методика экспериментов. В разделах 2.8.2 – 2.8.5 не даны параметры, при которых проведены те или иные исследования: при каких параметрах получены дифрактограммы, изображения в растровом электронном микроскопе. Не приведены параметры шероховатости, микрорельефа и структуры, которые описаны далее в диссертации. Из экспериментальной части также не совсем понятно, каким образом проходило приготовление шлифов.

5. Содержание главы 3 вызывает ряд вопросов. Первое, не ясно, для чего автор проводит механоактивацию порошков гидроксиапатита и никелида титана. Возможно обычное перемешивание данных порошков будет достаточно для получения покрытий системы «гидроксиапатит-никелид титана». Использование терминов «размер кристаллитов» и «размер области когерентного рассеяния» как синонимы научно не корректно.

В разделе 3.1 при анализе структуры полученного механокомпозита явно не хватает значений параметров решетки, что смогло бы подтвердить рассуждения о структурно-напряженном состоянии материала.

В разделе 3.2 достаточно подробно описана методика нанесения кальций-фосфатного покрытия детонационно-газовым способом. Становится ясно, что основным критерием для выбора соотношения газов в детонационно-газовой установке, расстояния от срезов ствола до подложки, количества циклов является толщина покрытия. Автору следовало бы привести критерии, на основании которых был сделан вывод о рекомендуемой толщине покрытия.

Ряд терминов, используемых в диссертационной работе и автореферате, являются некорректными. Так, автор использует термин «размер кристаллитов в решетке композита», вывод 2 к главе 3. На странице 65 написано «размер кристаллитов решетки механокомпозита».

6. Содержание главы 4 вызывает также ряд вопросов. Первое, некорректно делать вывод, что «покрытие состоит из частиц гидроксиапатита и интерметаллида», основываясь на изображениях, полученных с использованием растрового электронного микроскопа, представленных на рисунке 4.1. Второе, в середине раздела появляется непронумерованный подзаголовок «Формирование поверхностного рельефа основы из титана ВТ-1.0 методами механической и химической обработок». В разделе 4 насчитывается два рисунка 4.10 и два рисунка 4.11, а в тексте упоминается рисунок 13 б, который отсутствует в работе.

Заключение. Результаты работы опубликованы в 40 печатных работах, в том числе в 7 статьях в рецензируемых журналах из перечня ВАК РФ. Получен 1 патент Российской Федерации.

Диссертация Поповой А.А. является законченным научно-исследовательским трудом, выполненным автором самостоятельно. В работе приведены научные результаты, позволяющие их квалифицировать как решение научно-практической задачи, имеющей существенное значение для медицинского материаловедения. Полученные автором результаты достоверны, выводы обоснованы.

Считаю, что по объему полученных экспериментальных результатов, уровню их обсуждения и обоснованности выводов, по практической значимости и научной новизне диссертационная работа Поповой Анастасии Александровны отвечает требованиям, предъявляемым к диссертациям Положения ВАК РФ о присуждении ученых степеней (п. 9.) и

характеризуется как научно-квалификационная работа, в которой изложены научно обоснованные технические решения и представлены результаты, позволяющие получить газо-детонационные биосовместимые покрытия на титановых имплантатах из порошковых механокомпозитов системы «гидроксипатит-никелид титана», а ее автор – **Попова Анастасия Александровна**, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.06 – порошковая металлургия и композиционные материалы.

Официальный оппонент,
кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник Центра технологий
Физико-технического института Национального
исследовательского Томского политехнического
университета

24 марта 2016

М.А. Сурменова

Подпись Сурмёновой М.А. удостоверяю
Ученый секретарь
Национального исследовательского
Томского политехнического университета



О.А. Ананьева

Сурменова Мария Александровна, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Центра технологий кафедры экспериментальной физики Физико-технического института Национального исследовательского Томского политехнического университета (<http://tpu.ru/>), город Томск, проспект Ленина 43, ауд. 118, телефон: 8 (3822)701777 вн.тел: 1553, эл.адрес: feja-mari@yandex.ru, surmenevamaria@tpu.ru.