

«УТВЕРЖДАЮ»
Заместитель директора
по научной работе
ИМЕТ РАН
А.С. Анохин
«07» декабря 2020 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Чупрунова Константина Олеговича
«Разработка метода получения наноструктурных сферических порошковых материалов на
основе гидроксилapatита с регулируемым фазовым составом и показателями
дисперсности»,
представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук
по специальности 05.16.09 – материаловедение (металлургия)

Области материаловедения, связанные с разработкой и использованием биологически совместимых материалов, активно развиваются, при этом требований по показателям механических свойств, микроструктуре, фазовому составу становятся всё более комплексными, что приводит к необходимости более тонкого управления свойствами используемых для их создания порошковых материалов. Одним из наиболее перспективных материалов в этой области является гидроксилapatит, являющийся одним из основных компонентов костной ткани, что наделяет его высоким уровнем биосовместимости. К материалам на основе гидроксилapatита обычно предъявляются требования по содержанию примесей, механическим свойствам, биорезорбируемости, способностью к остеоинтеграции. При этом таким важным параметрам порошковых материалов, как средний размер частиц, их морфология и распределение по размерам до сих пор уделяется недостаточно внимания. Это связано со сложностью регулирования этих параметров на стадии получения существующими методами.

В связи с этим, диссертационное исследование Чупрунова К.О., **целью** которого явилось разработка метода получения наноструктурных сферических порошковых материалов на основе гидроксилapatита с регулируемым фазовым составом и показателями дисперсности, является **актуальной**, как с прикладной, так и с фундаментальной точки зрения. В качестве объектов исследования в работе изучали образцы порошков гидроксилapatита, полученные комбинированным методом химического осаждения и последующей гидротермальной обработки, и образцы гранул на основе порошка гидроксилapatита, полученные распылением суспензии порошка гидроксилapatита.

Для достижения указанной цели соискателем был выполнен большой объем экспериментальных работ по синтезу и исследованию структурных, морфологических и токсичных свойств исследуемых материалов. В исследованиях был задействован комплекс различных экспериментальных методов, таких как рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, инфракрасная микроскопия, рамановская микроскопия, метод лазерной дифракции, термогравиметрия, анализ величины удельной поверхности и пористости, оценка токсичности материала.

На основе выполненных экспериментов и анализа их результатов, соискателем получен ряд новые научные результаты, среди которых наибольший интерес представляют следующие:

1. Предложена оригинальная методика получения однофазных порошков гидроксилapatита, основанная на сочетании стадий химического осаждения, гидротермальной обработки и распылительной сушки, обеспечивающая получение частиц сферической формы с заданным распределением по размерам.
2. Установлен характер влияния состава исходных компонентов и условий синтеза на фазовый состав гидроксилapatита в ходе синтеза с использованием методов химического осаждения и гидротермальной обработки.
3. Выявлен характер влияния условий получения порошков гидроксилapatита на их морфологию и распределение частиц по размерам.

Основные положения и выводы диссертационной работы являются **обоснованными и достоверными**, что обеспечивается: применением современных технологических способов получения исследованных образцов с воспроизводимыми свойствами; применением апробированных и взаимодополняющих методов исследования образцов; непротиворечивостью результатов, полученных на большом количестве предварительно аттестованных образцов; удовлетворительным количественным и качественным описанием установленных экспериментальных закономерностей и зависимостей в рамках используемых физических механизмов и моделей.

Диссертация Чупрунова К.О. состоит из введения, 5 глав, основных результатов, выводов и списка литературы из 134 наименований. Основная часть работы изложена на 137 страницах, содержит 64 рисунка и 19 таблиц. Все главы диссертации взаимосвязаны, представленный материал логично изложен и структурирован. Автореферат диссертации **полностью отражает** содержание и структуру диссертации, а также полученные в работе результаты.

Полученные в работе подходы по получению наноструктурных сферических порошковых материалов на основе гидроксилapatита могут быть востребованы научными и

производственными коллективами, специализирующимися на разработке и производстве керамических материалов: ООО «Минерал» (г. Александров), ООО «Завод технической керамики» (г. Апрелевка).

Однако, работа не лишена недостатков, по которым можно сделать следующие **замечания**:

1. Автор указывает определенные интервалы гранулометрического состава 5 – 25 мкм, 25 – 45 мкм и 40 – 125 мкм для различного применения, однако отсутствует достаточное обоснование для таких интервалов. Следует это пояснить.
2. В работе как в процессе синтеза, так и в процессе гранулирования отсутствует обоснование выбора параметров синтеза и гранулирования.
3. В автореферате диссертации указано, что фазовый состав полученных образцов определялся методом рентгенофазового анализа на приборе Дифрей 401 с использованием CrK_α излучения, в тексте диссертации дополнительно также указан прибор Rigaku Ultima 4 с использованием CuK_α излучения. Однако, все приведённые в тексте диссертации дифрактограммы получены только с использованием CrK_α излучения. Известно, что при определении соотношения фаз порошковых материалов по таким дифрактограммам погрешность их определения может достигать 10 масс.%. Следовало указать эту информацию в тексте работы, а также привести рентгенограммы (с их анализом), полученные на Rigaku Ultima 4, для которых погрешность определения фазовых соотношений при стандартных условиях съёмки не превышает 1-2%.
4. При анализе ИК-спектров гидроксиапатитов помимо колебаний фосфатной группы, также отслеживаются и колебания гидроксильной группы в гидроксиапатите (как правило, пик таких колебаний наблюдается при 3570 см^{-1}). Его наличие, интенсивность, а также возможные расщепления являются важными характеристиками структуры гидроксиапатита. Несмотря на то, что на некоторых приведённых автором спектрах пик гидроксильной группы присутствует, в тексте диссертации он не обсуждён.
5. В таблице 3.5 приведены данные энергодисперсионного анализа образцов. Не приведены погрешности определения значений в таблице. Не ясно, как, при столь различных данных по атомному содержанию основных элементов, автором получено для всех образцов соотношения $\text{Ca/P} = 1,67$. Кроме того, для корректного представления результатов энергодисперсионного анализа следует приводить микрофотографию с указанием области, для которой проводился анализ. Также следует отметить, что для достоверного определения содержания основных элементов, а также возможных малых примесей (в том числе таких элементов, как железо и титан), и с целью точного определения соотношения Ca/P следует использовать другие методы,

такие как метод атомно-абсорбционной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.

6. В работе отсутствует исследование полученных материалов методом просвечивающей электронной микроскопии, что позволило бы детально исследовать морфологию и структуру полученных образцов.
7. Часть текста в разделе 4.6, связанную с основами понятия биосовместимость, следовало перенести в литературный обзор; в данном разделе следовало привести только полученные авторами результаты. На графиках интенсивности люминесценции не приведены погрешности определения показателей.
8. Следует также отметить, что анализ цитотоксичности образцов следует проводить согласно ГОСТ ISO 10993-5-2011 Изделия медицинские. Оценка биологического действия медицинских изделий. Часть 5. Исследования на цитотоксичность: методы *in vitro*. В данной работе исследования проводились по методикам, отличным от ГОСТИрованных.
9. Результаты раздела 4.7 диссертации не отражены в автореферате. Недостаточно обоснован выбор биополимера для эксперимента, отсутствуют сведения о соотношениях наполнитель/полимер, как оптимальных, так и о диапазоне исследованных авторами, отсутствуют микрофотографии прутка, результаты фазового анализа и др. Отсутствуют сведения о границе раздела биополимер-гидроксиапатит. Не ясно, насколько равномерно распределён гидроксиапатит по объёму полимера, как автор работы боролся с процессами седиментации частиц в полимерной матрице? Заявление автора о преимуществах сфероидизированных частиц в данной области применения носит декларативный характер, не подтверждено результатами исследований (например, РЭМ).
10. Сведения раздела 5 диссертации, за исключением раздела 5.3, следовало изложить в литературном обзоре.

Отмеченные недостатки не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы Чупрунова К.О. Представленные в диссертации результаты и выводы прошли апробацию на четырех международных конференциях. На основе проведенных исследований опубликовано семнадцать статей в рецензируемых научных изданиях, входящих как в международные реферативные базы данных и системы цитирования Web of Science и Scopus, так и в базу данных ВАК.

Заключение. В целом диссертация Чупрунова К.О. является законченной научно-квалификационной работой на востребованную для науки и практики тему. Полученные соискателем в работе новые научные результаты развивают научные и технологические

подходы к получению сферических порошковых материалов на основе гидроксипатита и имеют большое значение для развития аддитивных технологий и биосовместимых материалов.

По своему объему, научной новизне и достоверности результатов, обоснованности выводов, диссертация «Разработка метода получения наноструктурных сферических порошковых материалов на основе гидроксипатита с регулируемым фазовым составом и показателями дисперсности» соответствует требованиям «Положения о присуждении учёных степеней в Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС», а ее автор Чупрунов Константин Олегович заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.09 – материаловедение (металлургия).

Доклад по диссертационной работе Чупрунова К.О. был заслушан и обсужден на заседании секции ученого совета «Неорганическая химия и керамические материалы» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института Metallургии и материаловедения имени А.А. Байкова Российской академии наук (Протокол №4 от 19 ноября 2020 года).

Старший научный сотрудник, лаборатория композиционных керамических материалов №20, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН)

Кандидат технических наук



Фомин А.С.

Адрес и телефон: 119334, г. Москва, Ленинский пр-кт, 49, ИМЕТ РАН,
телефон: +7 499 135-2060; электронная почта: imet@imet.ac.ru