

УТВЕРЖДАЮ

Первый заместитель генерального директора
АО «Национальный институт авиационных технологий» (АО НИАТ)


В.В. Плихунов
2022 г.



ОТЗЫВ

ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ на диссертационную работу
Радюка Алексея Александровича **«Закономерности формирования
композиционных плазменных покрытий титан-гидроксиапатит»**,
представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по
специальность 2.6.5 (05.16.06) «Порошковая металлургия и композиционные
материалы».

Формирование прочных плазменных покрытий с большой пористостью, 30 - 50%, трудная задача для плазменного напыления. Создавая такие покрытия, в настоящее время в порошковой металлургии используется методика формирования пористости, при которой объемное тело из сферических частиц после холодного прессования спекается для повышения механических свойств. Для реализации такой пористой структуры в покрытии увеличивают размер напыляемых частиц, уменьшая их температуру и скорость подачи на подложку, что снижает их деформацию на подложке и повышает пористость вокруг них до 30%.

Поскольку полученные покрытия не спекают, то сдвиговая прочность такого покрытия не превышает 40 МПа. Такие пористые покрытия, полученные из титана и гидроксиапатита, используют для улучшения качества поверхности внутрикостных имплантатов. Аналогичные покрытия

используются на поверхности теплообменников при смене агрегатного состояния хладагента.

В обоих случаях применения таких пористых покрытий требуется более сложная геометрия пористого пространства. На внутрикостных имплантатах пористость должна обеспечивать качественное врастание и последующее функционирование новой костной ткани, а так же создавать прочное соединение имплантата с костной системой. Разработка такого трехмерного капиллярно-пористого (ТКП) покрытия ведется в ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова. ТКП состоит из гребней и впадин с высотой равной толщине покрытия.

В настоящее время актуальной задачей является выявление оптимальных режимов плазменного напыления ТКП покрытия.

Необходимо отметить, что задача усложняется при необходимости нанесения на покрытие ТКП Ti еще и биоактивного покрытия с химическим составом близким к химическому составу минеральной составляющей костной ткани. Таким веществом является гидроксиапатит (ГА), $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. Однако при напылении ГА покрытий возникает много проблем одной из которых является частичное разложение ГА при его плавлении в плазме, а также растворение этого покрытия в живом организме на имплантате.

В этой связи тема диссертации Радюка Алексея Александровича является актуальной, т.к. направлена на решение важной теоретической и практической задачи, а именно на разработку теоретических и технологических основ плазменного напыления с использованием дуговых разрядов титанового керамического покрытия с высокой прочностью и пористостью (30-50%).

Содержание диссертационной работы.

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, изложены цель и задачи работы, раскрыт принцип формирования титановых покрытий с новым типом пористой структуры в виде гребней и впадин.

Первая глава содержит анализ научно-технической литературы по теме диссертации. Объективно отмечены недостатки известных способов формирования пористой структуры титановых покрытий при плазменном напылении.

Выявлены недостатки получения биоактивных керамических покрытий, которые одновременно должны иметь пористую структуру, быть прочными и стабильными на поверхности внутрикостных имплантатов в живом организме.

Определены возможные пути получения композиционных покрытий титан-гидроксиапатит с новым типом пористой структуры, за счет формирования пористой структуры титанового покрытия с плотной, прочной и стабильной структурой поверхностного слоя гидроксиапатита. Глава завершается формулировкой цели и задач исследования.

Во **второй главе** описаны применяемые материалы и методики экспериментов. В работе использовано современное оборудование для исследований получаемых свойств покрытия. Сдвиговую прочность ТКП титанового покрытия относительно Ti подложки определяли на испытательной машине Instron 1115 (UK). Микротвердость ТКП титанового покрытия, Ti подложки и их границы определяли на микротвердомере ПМТ-3. Структурные исследования включали приготовление шлифов поперечных сечений покрытий, перпендикулярных подложке, оптическую микроскопию, Carl Zeiss Jenavert Interphako, определение O и N в титановых покрытиях на приборах марки CS-600, фирма LECO; растровую электронную микроскопию "LEO-1450VP", рентгеновский анализ фаз, размера кристаллитов, ртутную порометрию титановых покрытий на приборе Micromeritics auto - pore 920. Эти же методы исследования применяли к покрытиям ГА и ТКП Ti+ГА. Дополнительно установили значения сдвиговой прочности ТКП Ti+ГА покрытия относительно костной ткани (исследования in vivo). ГА покрытия исследовали как в состоянии после напыления, так и после термообработки, в том числе гидротермической.

Третья глава содержит результаты исследования процесса напыления трех мерных капиллярно - пористых (ТКП) покрытий при напылении порошка титана или бронзы. Титановые покрытия предназначены для внутрикостных имплантатов, бронзовые для интенсификации теплообмена при смене агрегатного состояния хладагента. При дополнительном воздействии дугового разряда на Ti подложку происходит ее активация за счет нагрева и эрозии поверхности. В момент напыления ТКП Ti покрытия, температура образца повышается и в конце эксперимента достигает 600°C. Выявлено, что при увеличении времени воздействия дугового разряда на подложку от 0 до 9 секунд сдвиговая прочность покрытия относительно подложки повышается до 249,4 МПа.

В четвертой главе выполнены фундаментальные исследования по выявлению оптимальных технологических режимов плазменного напыления гидроксиапатита, при которых формируются прочные и стабильные покрытия.

Подробно выполнен фазовый анализ покрытий гидроксиапатита, изучена макроструктура и микроструктура покрытий, определены точные размеры кристаллитов исследуемого покрытия.

Дифференциальной сканирующей калориметрией показано, что напыление на титановую подложку при температуре 550°C формируется стабильная структура необходимая для длительного функционирования в живом организме на внутрикостных имплантатах.

Пятая глава содержит результаты исследования механических свойств композиционных покрытий титан-гидроксиапатит при сдвиге. В результате выполнения работы были получены высокие свойства на сдвиг, 96 МПа. Подробно выполнен анализ границы раздела покрытий гидроксиапатита и титановой подложки. Установлено, что напыление ГА на подложку из титанового сплава (ОТ4-1) при 550°C позволяет реализовать химическое взаимодействие (смачивание) между ними уже на стадии плазменного

напыления. Выявлено повышение микротвердости границы покрытий титан-гидроксиапатит до значений, рассчитанных по правилу смесей при напылении на подложку при 550°C (3,12 ГПа), что определяется протеканием диффузионных потоков непосредственно при плазменном напылении.

В **шестой главе** приведены данные по вживлению имплантатов с композиционными покрытиями титан- гидроксиапатит в организм животных. Установлено, что биоактивные покрытия гидроксиапатита снижают срок вживления до 6 месяцев, обладая при этом достаточно высокой сдвиговой прочностью.

Научная новизна.

Установлены механизмы повышения сдвиговой прочности ТКП Ti покрытия (до 249,4 МПа) от времени предварительного действия несамостоятельно дугового разряда на титановую подложку при ведении процесса напыления с дуговым разрядом на распыляемую проволоку.

Установлена возможность формирования монолитной структуры границы раздела между ТКП Ti покрытия и титановой подложкой с повышением микротвердости от 1,86 ГПа до 8,06 ГПа при пористости ТКП Ti покрытия 46%.

Установлено повышение стабильности ГА покрытия при повышении температуры титановой подложки от 20°C до 550°C. Исследование рентгенограмм выявило отсутствие гало, а размер кристаллитов увеличился от 20 до 36 нм. Так же обнаружено отсутствие локального теплового эффекта при температуре до 720°C.

Установлено повышение сдвиговой прочности композиционного ТКП «Ti - ГА покрытие» до 92,6 МПа при температуре ТКП Ti покрытия 550°C.

Экспериментальное значение микротвердости границы 3,07 ГПа соответствует расчетной подсчитанной по правилу смесей Ti и ГА. Прочность границы раздела, напыляемого ГА покрытия с Ti, определяется химическим взаимодействием уже на стадии напыления, о чем свидетельствуют взаимные диффузионные потоки Ti и Ca.

Степень обоснованности научных положений определяется тщательным проведением экспериментов с использованием промышленного оборудования для плазменного напыления, установлением доверительного интервала для средних значений и применением для исследования современных методов, таких как рентген, ОЖЕ – скопия, дифференциальная сканирующая калориметрия высокого разрешения.

Значение полученных результатов для науки определяется разработкой композиционных покрытий с новым типом пористости в виде гребней и впадин, установлением закономерностей формирования пористости от угла соударения напыляемых частиц титана с подложкой и формированием равновесной структуры при напылении гидроксиапатита на предварительно подогретую поверхность титана.

Практическая значимость. Покрытия разрабатывались для конкретных объектов в инженерной практике, а именно для внутрикостных имплантатов и покрытий теплообмена при смене агрегатного состояния хладагента и в настоящее время реализованы при производстве тазобедренных имплантатах в рамках выполнения хоздоговорных работ.

На разработанный способ напыления композиционного покрытия гидроксиапатит – титан получен Российский патент RU(11) 2623944(13) C1 (опубликовано: 29.06.2017 Бюл. № 19), а сам способ реализован на роботизированной установке для напыления внутрикостных имплантатов.

Результаты диссертационной работы опубликованы 33 работы, из них 10 статей в журналах, включенных в Перечень ВАК при Минобрнауки рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, (в том числе 8 статей в журналах, переводные версии которых индексируются Web of Science и Скопус), 3 статьи в зарубежных изданиях, индексируемых Web of Science и Скопус, 11 публикаций в сборниках материалов международных и всероссийских научных и научно-практических конференций.

Диссертация изложена технически грамотным языком, оформлена в соответствие со стандартными требованиями. Автореферат диссертации соответствует ее содержанию. Диссертация состоит из введения, 6 глав, общих выводов, библиографического списка из 126 источников и приложений. Работа изложена на 158 страницах машинописного текста, содержит 29 таблицы и 59 рисунков.

Рекомендации по использованию результатов диссертационной работы. Актуальность работы и положительные результаты проведенного исследования определяют целесообразность их расширенного внедрения на отечественных машиностроительных предприятиях, поскольку технический прогресс в современных условиях в значительной степени определяется успехами в создании новых высокопрочных покрытий с новым типом пористости. Предложенные и обоснованные в диссертации новые технологические решения открывают новые возможности для развития плазменного напыления в качестве перспективного научного направления.

По диссертационной работе имеются следующие замечания

1. В диссертации нет обоснования фракционного состава напыляемого порошка гидроксиапатита, размера частиц.
2. В диссертации в основном использован иностранный порошок гидроксиапатита, не определена возможность замены на порошок отечественного производства.
3. Разработанным конечным вариантом композиционного покрытия является композиция «гидроксиапатит – трехмерное капиллярно пористое титановое» Однако исследование границы раздела покрытия гидроксиапатита с титаном выполнено на плоской титановой подложке.

Данные замечания не носят принципиального характера и не снижают общей положительной оценки диссертации Радюка А.А., выполненной на высоком научном уровне с использованием современных методов и средств исследования.

Заключение

Несмотря на имеющиеся замечания, представленная диссертация является законченной научно-квалификационной работой, выполненной на актуальную тему и обладающей внутренним единством, и соответствует специальности 2.6.5 (05.16.06) «Порошковая металлургия и композиционные материалы».

Диссертационная работа Радюка Алексея Александровича отвечает требованиям ВАК при Минобрнауки в части п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013, является научным исследованием, в котором изложены научно обоснованные технические и технологические решения проблемы получения прочных покрытий с новым типом пористой структуры на внутрикостных имплантатах, а также на изделиях, работающих при теплообмене при смене агрегатного состояния хладагента. Представленная к защите диссертация полностью отвечает требованиям ВАК при Минобрнауки РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее соискатель Радюк Алексей Александрович заслуживает присуждения ученой степени кандидатских технических наук специальности 2.6.5 (05.16.06) «Порошковая металлургия и композиционные материалы».

Отзыв на диссертацию и автореферат обсужден и одобрен на расширенном заседании «Национальный институт авиационных технологий» (АО НИАТ) 1 марта 2022 г., протокол №2

Начальник отдела «Вакуумных покрытий и модифицирования поверхности» АО НИАТ,
кандидат технических наук по специальности
05.16.06 «Порошковая металлургия и
композиционные материалы»
р.т. 8(495)311-06-72
san@niat.ru



Анастасия Николаевна Смирнова