

ОТЗЫВ

Официального оппонента

на диссертационную работу Радюка Алексея Александровича

«Закономерности формирования композиционных плазменных покрытий титан-гидроксиапатит»,

представленную на соискание учёной степени

кандидата технических наук по специальности 2.6.5 (05.16.06) – Порошковая металлургия и композиционные материалы

Титан и его сплавы являются основными материалами для замены поврежденных участков костной ткани, работающих под нагрузкой. Для прочного сцепления поверхности имплантата с костной тканью используются два основных подхода: (1) создание высокой открытой пористости для обеспечения прочной механической связи имплантата с костной тканью и (2) введение биоактивных компонентов, которые способствуют ускоренной остеоинтеграции. В настоящей работе предложен комбинированный подход, состоящий в том, что в высокопористое титановое покрытие вводится гидроксиапатит (ГА) в процессе плазменного напыления. Разработка и получение композиционного покрытия Ti-ГА с использованием плазменной роботизированной установки является **актуальной и важной научной и практической задачей** для современной биомедицины. Разработанная технология реализована при напылении Ti-ГА покрытий на тазобедренные имплантаты в рамках хоздоговора с ООО Медикал, г. Новосибирск и ООО «Эндосервис» г. Королев.

Актуальность диссертационной работы также подтверждается ее выполнением в рамках государственного задания Минобрнауки России и грантов Российского научного фонда.

Целью диссертационной работы Радюка А.А. является разработка, исследование и установление общих закономерностей формирования плазменным напылением композиционных металл – керамических покрытий с новым типом пористой структуры.

Автором были установлены основные закономерности процесса напыления трехмерного капиллярно-пористого титанового покрытия, выявлены основные закономерности процесса плазменного напыления ГА при изменении температуры титановой подложки в интервале 20-600 °С и определены значения сдвиговой прочности композиционного покрытия Ti - ГА.

Работа выполнена на высоком техническом уровне с применением современного оборудования и аттестованных методик исследования, поэтому достоверность и обоснованность полученных в диссертации результатов и выводов, сделанных на их основе, не вызывает сомнения.

Результаты работы Радюка А.А. нашли отражение в 33 публикациях, из них 10 статей опубликованы в журналах из перечня ВАК, а 11 статей опубликованы в журналах, индексируемых в «Scopus» и «Web of Science». Работа докладывалась на многочисленных международных конференциях и симпозиумах. Получен РИД, способный к правовой охране (патент Ru 2 623 944 C1 “Способ получения композиционного пористого биоактивного покрытия”).

Диссертационная работа Радюка А.А. состоит из введения, 6 глав, заключения, списка использованных источников из 126 наименований и 1 приложения. Диссертация изложена на 158 страницах, содержит 29 таблиц, 59 рисунков.

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы, сформулирована цель диссертационной работы, поставлены задачи исследования, показаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов, а также изложены положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** представлен обзор литературы по тематике исследования. Рассмотрены виды имплантатов и плазменных покрытий. Особое внимание уделено методам изучения химического и фазового состава плазменных ГА покрытий, а также методы их последующей химической и термической обработки. Автор также рассматривает методы биологических исследований покрытий *in vitro* и *in vivo*. Анализ литературных источников показал перспективность разработки трехмерных капиллярно – пористых покрытий из титана в виде гребней и впадин с пористостью до 50-70%.

Во **второй главе** представлена информация об используемых в диссертационной работе материалах, методиках исследования и оборудовании. Объектом исследования являются титановые покрытия и керамические биоактивные покрытия на основе гидроксиапатита для внутрикостных имплантатов. Для напыления покрытий использовали две стандартные универсальные плазменные установки УПУ 3-д Ржевского завода Электромеханика с дуговым плазмотроном постоянного тока. Механические испытания включали в себя определение адгезии, сдвиговой прочности и микротвердости. Модельные сдвиговые испытания проводили с использованием пластмассы марки MultiFast фирмы Struers. Выбор этого материала определяется тем, что его сдвиговая прочность соответствует средней сдвиговой прочности костной ткани. Структурные исследования проводили методами оптической микроскопии, растровой электронной микроскопии, компьютерной рентгеновской микротомографии, рентгеновской дифрактометрии, дифференциальной количественной калориметрии, Эже-электронной спектроскопии. Также проводили количественный гистологический анализ костной ткани на границе с покрытием. Образцы с покрытиями были исследованы в экспериментах *in vivo* на собаках в Волгоградском научном медицинском центре.

Третья глава посвящена исследованию структуры и механических свойств плазменных титановых покрытий. На основе результатов изучения распределение гребней и впадин в покрытии рассчитаны значения пористости, определены значения микротвердости в поперечном сечении образцов. Обсуждаются механизмы формирования титановых покрытий. Также в третьей главе представлены результаты исследования теплопроводности покрытий, полученных методом плазменного напыления на нержавеющей трубках с использованием порошка бронзы (Cu-9%Al-2%Mn). Изучены морфологические параметры и пористость покрытий. Показано, что разработанные бронзовые покрытия увеличивают теплоотдачу более чем в 3,5 раза при смене агрегатного состояния реагента.

В **четвертой главе** описываются эксперименты по напылению покрытий ГА. Наблюдается образование слоистой микроструктуры, связанной с формированием кристаллической и аморфной фазы. Изучен фазовый состав покрытий и определены отношения Ca/P в зависимости от дистанции напыления и температуры подложки. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии установлены температуры фазовых превращений при нагреве покрытий ГА. Показано, что после плазменного напыления содержание ГА в покрытии снижается до 76.4%, что связано с разложением ГА, однако гидротермическая обработка в парах воды при 650 °C приводит к восстановлению состава до 94.2% ГА.

В **пятой главе** описываются структура и свойства композиционного покрытия Ti-ГА, полученного путем последовательного плазменного напыления титана и ГА. В зависимости от толщины покрытия определены максимальные значения сдвиговой прочности. Методом Оже-электронной спектроскопии изучено распределение элементов вблизи границы раздела покрытие/подложка.

В **шестой главе** представлены результаты исследования изменения состава тканей вокруг поверхности имплантата от времени вживления, а также определения прочности сцепления имплантатов с покрытиями с костной тканью после экспериментов *in vitro* на собаках. Установлено, что сдвиговая прочность заметно возрастает через 16 недель, после чего наблюдается снижение прочности.

Таким образом, основным результатом работы является разработка роботизированной установки нанесения двухслойного покрытия ГА+Ti, обеспечивающего максимальную сдвиговую прочность. Также достигнуто повышение прочности на сдвиг титанового покрытия с пористостью 46% за счет технологических приемов предварительной обработки титановой подложки.

В выводах обобщены научные и практические результаты, которые содержат наиболее интересные и важные результаты, обнаруженные в ходе выполнения диссертационной работы.

Аннотация полностью отражает содержание диссертации. Работа написана понятным научным языком и хорошо оформлена. Основное содержание диссертации соответствует паспорту специальности 2.6.5 Порошковая металлургия и композиционные материалы.

По структуре работы Радюка А.А. можно сделать следующие замечания:

- 1) Учитывая, что диссертант защищается по специальности 2.6.5 «Порошковая металлургия и композиционные материалы», результаты биологических исследований следовало бы не включать в текст работы в качестве самостоятельного раздела, а представить, как акты испытаний полученных материалов.
- 2) Раздел по бронзовым покрытиям для улучшения теплообмена выпадает из общей концепции работы. Кроме того, так как исследования теплообмена были проведены в институте Теплофизики РАН, эти результаты также лучше было представить в виде актов испытаний образцов, полученных диссертантом.
- 3) Представляется излишним описание в главе 6 керамических покрытий, полученных методом микродугового оксидирования, которые не являются предметом исследования данной работы.
- 4) Имеются расхождения в значениях сдвиговой прочности имплантатов с покрытиями в тексте диссертации, таблице 29 и рисунке 11 аннотации.
- 5) Текст диссертации и аннотации содержит большое количество грамматических и лексических опечаток и неточностей, что затрудняет восприятие результатов.

Однако сделанные замечания не снижают высокую научную и практическую значимость работы.

Заключение

Представленная диссертационная работа «Закономерности формирования композиционных плазменных покрытий титан-гидроксиапатит» представляет собой законченное научное исследование, которое по объему выполненных исследований, достоверности, научной и практической значимости результатов, удовлетворяет требованиям ВАК о порядке присуждения ученых степеней, а ее автор, Радюк Алексей Александрович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.5 - Порошковая металлургия и композиционные материалы.

Согласен на включение в аттестационное дело и дальнейшую обработку персональных данных, необходимых для процедуры защиты Радюка А.А.

Официальный оппонент:

Главный научный сотрудник
Научно-учебного центра СВС «МИСиС-ИСМАН»,
Заведующий научно-исследовательской лабораторией
«Неорганические наноматериалы»,
Профессор кафедры Порошковой металлургии и функциональных покрытий
Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего
образования "Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС"

доктор физико-математических наук



Штанский Дмитрий Владимирович

14 марта 2022 г.

Адрес: 119049, Москва, Ленинский проспект, д.4, стр. 1;

Телефон: 8-499-2366629

Адрес электронной почты: shtansky@shs.misis.ru

Подпись Штанского Дмитрия Владимировича заверяю

Проректор по безопасности и

общим вопросам НИТУ «МИСиС»



И.М. Исаев