

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Федоренко Надежды Юрьевны

«Синтез и физико-химическое исследование нанопорошков и биокерамики с различной пористой структурой в системах $ZrO_2-Y_2O_3$, $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$, $ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3$ »

на соискание ученой степени кандидата химических наук

по специальности 02.00.04 – физическая химия

Диссертационная работа Н.Ю. Федоренко, посвящена разработке методов синтеза высокодисперсных систем на основе тетрагонального диоксида циркония и керамических материалов, перспективных для применения в качестве стоматологических имплантов и эндопротезов, выявлению закономерностей, связывающих метод и условия синтеза, характеристики порошков и свойства получаемой керамики. Особенно интересным аспектом исследований является использование комбинации допирующих компонентов (стабилизация оксидами иттрия и церия), направленное на создание биосовместимых материалов $t-ZrO_2$, обладающих необходимыми прочностными характеристиками и устойчивых к отрицательному действию агрессивных жидких сред.

Актуальность темы исследования не вызывает сомнений, поскольку, несмотря на огромное количество научных работ по получению керамики ZrO_2 , существует реальная проблема создания отечественной керамики для стоматологии и эндопротезирования, обладающей, с одной стороны, необходимыми механическими характеристиками (прочностью, трещиностойкостью, пригодностью использования при циклических механических нагрузках), а с другой стороны, нетоксичных для организма и не подвергающихся низкотемпературной деградации (в том числе изменениям фазового состава) в жидких средах, идентичных биологическим жидкостям. Предложенный автором подход получения стабилизированной иттрием и церием тетрагональной решетки ZrO_2 с высоким значением степени тетрагональности (c/a) позволяет реализовать в материалах механизм трансформационного упрочнения, как это и было показано в диссертации. Чрезвычайно актуальным является также вопрос подбора компонентов, позволяющих наиболее эффективно регулировать пористость композиционных керамических материалов, поскольку конкретные области применения диктуют необходимость формирования строго заданных величин и конфигураций пористости. Таким образом, решаемые в настоящей работе задачи актуальны как с фундаментальной, так и с практической точки зрения.

Для установления **степени обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в работе**, необходимо кратко проанализировать содержание диссертации.

Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов, заключения, списка литературы (225 ссылок) и четырех приложений. Объем диссертации составляет 150 страниц и включает в себя 50 рисунков и 25 таблиц. Структура диссертации является традиционной и соответствует требованиям, установленным ВАК России.

Во **введении** отмечается актуальность работы, отражена степень разработанности темы исследования, сформулированы цель и задачи исследования, описаны научная новизна и практическая значимость, сформулированы положения, выносимые на защиту, и показан личный вклад автора.

Глава 1 диссертации представляет собой литературный обзор, в котором представлены данные о структуре и свойствах ZrO_2 , особенности стабилизации его тетрагональной и кубической решеток различными катионами, раскрыта суть трансформационного упрочнения и ее связь со степенью тетрагональности ZrO_2 , описаны основные методы синтеза высокодисперсных порошков, включая стабилизированный диоксид циркония, отражены методы изготовления керамических материалов на их основе, рассмотрена роль порообразователей при получении материалов для имплантологии, обладающими свойствами, близкими к таковым для костной ткани, описаны области применения наноматериалов на основе ZrO_2 . На основе проведенного анализа автором делается вывод о перспективности направления исследований, намечены экспериментальные методики.

В методической **Главе 2** подробно описаны методики жидкофазного синтеза аэрогелей, ксерогелей и порошков состава $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ (золь-гель осаждение с последующей сверхкритической сушкой, соосаждение гидратированных оксидов из растворов солей, гидротермальная обработка геля), $ZrO_2-Y_2O_3$ (соосаждение гидратированных оксидов из растворов солей), $ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3$ (соосаждение гидратированных оксидов циркония и иттрия и последующее смешение с полученным отдельно гелем гидроксида алюминия). Описаны использованные методики синтеза использованных порообразующих и спекающих добавок $Al(OH)_3$ и $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, а также изготовление керамических материалов. *Второй раздел* данной главы посвящен описанию использованных методов исследования – ДТА, адсорбция индикаторов, СЭМ, ИК-спектроскопия, РФА, тепловая десорбция азота, методики определения плотности и пористости, определения модуля упругости и характера смачиваемости материала, оценки

биоинертности, цитотоксичности и биосовместимости полученных керамических материалов.

Глава 3 имеет семь разделов, в *первом и втором* из которых изучено влияние метода синтеза и условий термической обработки на характеристики ксерогелей, аэрогелей и порошков состава $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.03}(\text{CeO}_2)_{0.05}$. Показано, что замораживание гелей перед их сушкой и термической обработкой позволяет существенно уменьшить содержание воды в ксерогелях. Анализ полученных данных привел автора к выводу большей эффективности при формировании керамических материалов применения порошка, полученного в результате прокаливании ксерогеля при температуре 600°C .

В *третьем разделе Главы 3* установлено влияние на пористость и модуль Юнга времени вызревания геля в маточном растворе; показано, что оптимальное сочетание этих характеристик наблюдается для порошков, полученных на основе гелей, отделенных от маточного раствора без выдержки и подвергшихся низкотемпературной обработке. Для данного материала констатирована максимально высокая степень тетрагональности 1.44, что свидетельствует о большом содержании легкотрансформируемой тетрагональной фазы, способствующей торможению распространения трещины. Для полученных керамических материалов изучено влияние на фазовый состав таких характеристик жидкой среды, как pH, температура и длительность эксперимента.

Четвертый раздел Главы 3 посвящен изучению процессов синтеза в системе $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. Показано, что увеличение содержания Al_2O_3 приводит к систематическому уменьшению среднего размера кристаллитов и росту удельной площади поверхности для порошков, полученных в результате термической обработке при 800 и 1300°C .

На основе состава 80 мол.% $(\text{ZrO}_2)_{0.97}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.03}$ – 20 мол.% Al_2O_3 в *пятом разделе Главы 3* разработаны методы получения пористых керамических материалов, перспективных для эндопротезирования. Установлено, что в качестве порообразующей и спекающей добавки наиболее эффективен состав «10 масс.% $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ – 30 масс.% $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ».

В *шестом разделе Главы 3* выполнено изучение лиофильности и биоинертности полученных керамических образцов, результаты экспериментов позволили ожидать прочное сцепление клеток с поверхностью имплантата.

Седьмой раздел Главы 3 посвящен тестированию безопасности полученных образцов керамики на основе ZrO_2 в экспериментах *in vitro* и *in vivo*, которые показали отсутствие токсического влияния на жизнедеятельность клеток и негативного влияния имплантированного материала на животное, а также отсутствие фазовых превращений исходного тетрагонального диоксида циркония.

Резюмируя, можно сказать, что сформулированные в диссертации **положения, выводы и рекомендации являются полностью научно обоснованными**, базируются на объемном проанализированном и корректно обобщенном экспериментальном материале, полученном с привлечением современных физико-химических методов исследования.

Научная ценность и новизна работы заключается в разработке метода синтеза высокодисперсных порошков $ZrO_2-Y_2O_3$, $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$, $ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3$ в тетрагональной модификации, перспективных для получения керамических материалов, способных противостоять агрессивному воздействию жидкой среды за счет повышенной степени тетрагональности в соответствии с механизмом трансформационного упрочнения. Показано влияние метода и условий синтеза на дисперсность, фазовый состав, термическое поведение и текстурные характеристики полученных образцов. Автором разработана методика изготовления композиционного материала на основе $t-ZrO_2$ с заданной предполагаемой областью применения (эндопротезирование) пористостью (48%) и модулем Юнга (94 ГПа) с использованием экспериментально подобранной добавки «гидроксиапатит – карбонат аммония». Выявлено влияние условий метода синтеза исходных ксерогелей и порошков на свойства получаемой керамики, а также состава добавок на плотность и модуль упругости пористых материалов.

Практическая значимость работы заключается в том, что разработанные подходы могут быть применены в реальных производственных процессах для создания отечественных производств керамических материалов медицинского назначения. Так, перспективность полученной керамики на основе тетрагонального ZrO_2 в качестве материалов для стоматологических имплантов и эндопротезов подтверждена с применением в том числе и экспериментов с клетками живых организмов и животных.

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением комплекса современных физико-химических методов исследования, согласованностью полученных данных между собой и с известными данными других исследователей.

Материал, представленный в диссертации, прошёл широкое обсуждение на всероссийских и международных конференциях. Количество статей и перечень научных журналов, в которых опубликованы основные результаты работы, соответствуют требованиям ВАК Российской Федерации, предъявляемым к докторским диссертациям.

Автореферат и публикации отражают основное содержание диссертационной работы. В тексте автореферата и диссертации в случае заимствования присутствуют корректные ссылки на использованные источники (в том числе и на соавторов); отмечены работы, выполненные совместно с коллегами.

При общей положительной оценке у оппонента возникли по диссертации Н.Ю. Федоренко следующие **вопросы и замечания**:

1. На рис. 29 на рентгенограмме (в) присутствуют малоинтенсивные рефлексы моноклинной фазы ZrO_2 , однако в тексте обсуждается образование твердого раствора с тетрагональной структурой. Не вполне ясно, проводилось ли уточнение параметров решетки получаемых фаз с применением метода Ритвельда.

2. Следует отметить присутствующую в работе путаницу в данных СЭМ (рис. 34, 40, 41), возможно, вызванную погрешностями оператора микроскопа. Например, на рис. 40а в соответствии с наложенной масштабной риской (10 нм) присутствуют частицы размером 0.5-1 нм, что невозможно для данного прибора. Аналогичный вопрос возникает и при анализе рис. 34. На рис. 41 присутствуют масштабные риски 250 и 100 мкм (250 μm , 100 μm), однако в обсуждении агрегатов ZrO_2 идет речь о нанометровом диапазоне.

3. В случае получения высокопрочной керамики для подтверждения данной характеристики, вероятно, недостаточно определения модуля упругости, желательно определить также значения прочности при изгибе и сжатии.

4. Чем автор может объяснить полученную уникально высокую степень тетрагональности ZrO_2 (~1.44), в то время как в работах других исследователей удалось достичь лишь значений 1.035–1.045?

В работе присутствует некоторое количество опечаток, неудачных выражений (например, «15–17 МП·м^{1/2}», стр. 25; «ксероегелей», стр. 76; «натрата иттрия», стр. 52; и др.), погрешностей в оформлении рисунков (например, плохое качество рис. 29 и 36), что несколько затрудняло восприятие материала, но, в общем, свойственно для объемных текстов.

Высказанные замечания не имеют принципиального значения, носят рекомендательный характер и не ставят под сомнение достоверность полученных экспериментальных данных, научную значимость и корректность сделанных выводов.

Таким образом, в рамках диссертации поставлена и решена важная и актуальная научная задача, получены научные результаты, способствующие развитию физической химии и материаловедения: разработаны методы получения нанокристаллических однофазных оксидов $ZrO_2-Y_2O_3$, $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$, $ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3$ в тетрагональной модификации, а также керамических материалов на их основе, обладающих заданной для применения в качестве стоматологических имплантов и эндопротезов пористостью и механическими свойствами; выявлены закономерности, связывающие базовые характеристики продуктов с методом и условиями их синтеза, с качественным и количественным составом порообразующих добавок. Полученные автором результаты

создают предпосылки для получения практически востребованных неорганических конструкционных материалов медицинского назначения с улучшенными характеристиками.

Диссертация соответствует п. 3. «Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях»; п. 10. Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции»; п.11. «Физико-химические основы процессов химической технологии» **паспорта специальности 02.00.04 – физическая химия.**

На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертационная работа «Синтез и физико-химическое исследование нанопорошков и биокерамики с различной пористой структурой в системах $ZrO_2-Y_2O_3$, $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$, $ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3$ » по актуальности темы, научной новизне и практической значимости полученных результатов **соответствует критериям, установленным в п. 9-14 Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г № 842 (в ред. 2018 г).** Автор работы, Федоренко Надежда Юрьевна, заслуживает присуждения ей искомой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент,
доктор химических наук (02.00.01 – неорганическая химия),
главный научный сотрудник
Лаборатории химии легких элементов и кластеров
ФГБУН Института общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова Российской академии наук


Симоненко Елизавета Петровна

119991, г. Москва, Ленинский пр-кт, 31

Тел. +7 (495) 954-41-26,

e-mail: ep_simonenko@mail.ru

