

«УТВЕРЖДАЮ»

Зам. директора ИМЕТ РАН
д. ф.-м. н. Заболотный В.Т.

« 22 » 04 2014 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации – Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН) на диссертационную работу Пузя Артема Викторовича «Многофункциональные покрытия для сплавов медицинского назначения», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – «физическая химия»

Диссертационная работа А.В. Пузя выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии ДВО Российской академии наук.

Проблема совершенствования состояния поверхности металлов и сплавов медицинского назначения весьма актуальна в связи с необходимостью расширения области их практического использования и устранения имеющихся ограничений посредством нанесения покрытий. Для получения композиционных функциональных слоев на поверхности автор применил метод плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) в водных растворах электролитов – известный хорошо зарекомендовавший себя современный метод модификации поверхности. Основное внимание в работе уделено созданию биологически инертных и биологически активных слоев на поверхности титановых и магниевых сплавов. Обработка ПЭО-покрытий ультрадисперсным политетрафторэтиленом (УПТФЭ) придает поверхности дополнительные преимущества перед базовым оксидным слоем. Выводы и рекомендации, сделанные диссертантом в результате анализа полученных им экспериментальных данных по этому вопросу представляют значительный интерес для специалистов, работающих в области материаловедения, ориентированного на медицину. Это определяет

значимость полученных диссертантом результатов для физикохимии обработки материалов медицинского назначения.

Личное участие автора в получении результатов диссертации заключается в анализе литературных данных, проведении большей части экспериментальной работы, обсуждении и анализе результатов, формулировании выводов. В работе использованы современные, взаимодополняющие методы исследования, статистические подходы к обработке данных эксперимента. Значительный интерес представляют результаты, полученные при исследовании электрохимических и механических свойств поверхностных слоев. Постановка работы базируется на критическом анализе современного состояния проблемы. Использованные в работе представления и подходы обоснованы, их адекватность экспериментально подтверждена. Все это определяет достоверность результатов проведенных исследований, выводов и рекомендаций.

Автором получены новые научные результаты, среди которых можно выделить следующие основные.

1. Методом плазменного электролитического оксидирования в биполярном режиме на титане ВТ1-0 и сплаве магния МА8 получены кальций-фосфатные биоактивные покрытия, содержащие в своем составе гидроксиапатит при концентрационном отношении кальция к фосфору ($Ca / P = 1,6$), близком по величине его в костной ткани (1,67).
2. На никелиде титана с использованием метода ПЭО сформированы биоинертные защитные покрытия, существенно снижающие диффузию никеля из материала имплантата, что должно значительно уменьшать вредное влияние ионов никеля на организм.
3. Предложен способ создания ПЭО-покрытия для сплава магния МА8, существенно снижающего скорость растворения биорезорбируемого магниевого имплантата в коррозионно-активной биологической среде.

Развитые автором модельные представления позволяют адекватно прогнозировать электрохимическое и биомиметическое поведение сложных гетерогенных покрытий на металлах и сплавах.

Практическое значение работы определяется тем, что предложены оригинальные способы формирования покрытий на металлах и сплавах медицинского назначения, защищенные 4 патентами РФ.

Диссертация А.В. Пузя включает введение, пять глав, заключение и список использованной литературы.

Во введении раскрыта актуальность темы диссертации, представлены формулировки цели и задач, приведены положения, выносимые на защиту, отражена научная новизна.

Первая глава диссертационной работы представляет собой обширный литературный обзор современного состояния проблемы. Обзор хорошо структурирован, последовательно изложен. Из него логично следует постановка диссертационной работы.

Вторая глава включает описание экспериментально-методической базы работы. Применение автором широкого спектра физико-химических методов исследования свойств материалов, а также современного научного оборудования позволяет судить о достоверности и обоснованности результатов и выводов диссертационного исследования.

В третьей главе соискателем проведено исследование по формированию биоинертных покрытий на никелиде титана методом ПЭО, в том числе с последующей обработкой УПТФЭ. Показана высокая коррозионная стабильность композиционных полимерсодержащих слоев с использованием данных проведенных электрохимических исследований и дополнительно подтверждается результатами атомно-абсорбционного анализа. Проведена оценка механических и упругопластических свойств биоинертных покрытий. Термический анализ позволил установить, что покрытие на поверхности никелида титана не препятствует эффекту памяти

формы и не существенно смещает значения температуры фазового перехода аустенит↔мартенсит. Проведен широкий комплекс физико-химических исследований биоинертных ПЭО-покрытий для никелида титана.

Четвертая глава диссертации содержит результаты по формированию и исследованию биоактивных покрытий для крупнокристаллического и наноструктурированного титана ВТ1-0, не содержащих вредных легирующих добавок. Определен фазовый и химический состав ПЭО-покрытий. Проведены *in vitro* и *in vivo* эксперименты, подтверждающие высокую биологическую активность получаемых гидроксиапатит содержащих слоев. В результате проведенных в главе исследований обобщены данные, которые, безусловно, характеризуют научно-методологическое значение работы. В частности, получены новые фундаментальные знания о биологической активности поверхностных слоев, которая определяется суперпозицией специфических параметров: химическим составом, в частности значениями концентраций Са и Р, а также их отношением, морфологическими особенностями (шероховатостью) кальций-фосфатного покрытия.

Пятая глава посвящена новым имплантационным биорезорбируемым материалам, с применением которых не нужно проводить повторных хирургических операций для извлечения выполнивших свою функцию имплантатов. Они со временем просто растворятся. Согласно полученным экспериментальным данным, сформированные на поверхности магниевого сплава покрытия, с одной стороны, должны ускорять рост костной ткани на поверхности имплантата, с другой стороны существенно снижают коррозию магниевого сплава. Следовательно, разработанный способ поверхностной обработки обозначил реальную перспективу создания биodeградируемых магниевых имплантатов, который выводит имплантационную хирургию на качественно новый уровень.

Диссертация представляет собой логически завершенную работу. Результаты проведенных исследований представлены четырьмя выводами, которые достаточно аргументированы и экспериментально обоснованы.

Диссертантом в соавторстве опубликовано 25 печатных работ, из них 8 статей в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК: «Коррозия: материалы, защита», «Materials and Manufacturing Processes», «Вестник ДВО РАН» и «Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces». Материалы диссертации апробированы участием в 9 международных конференциях. Автореферат диссертации в полной мере отражает основное содержание работы. Экспериментально полученные результаты полностью соответствуют цели работы, заключающейся в исследовании особенностей формирования с использованием метода ПЭО на металлах и сплавах медицинского назначения оксидных и композиционных слоев, расширяющих область практического применения материалов в имплантационной хирургии, а также изучении физико-химических характеристик и биомиметических свойств полученных покрытий.

Замечания.

1. Для оценки эффективности биологически активного антикоррозионного покрытия на магниевом сплаве желательно проведение экспериментов *in vivo*. К сожалению, таких экспериментов в работе не сделано.

2. Желательно было бы более детально исследовать влияние кратности обработки политетрафторэтиленом на коррозию магниевого сплава, а также обсудить механизм влияния введения гидроксиапатита в состав ПЭО-покрытий на биомиметическое поведение.

3. Данные энергодисперсионного анализа состава должны обязательно сопровождаться оценкой погрешности определений.

Сделанные замечания носят рекомендательный характер, могут быть учтены автором в дальнейших исследованиях и не снижают общего положительного мнения о работе.

Заключение

Работа Пузя А.В. является завершенным научным исследованием, выполненном на высоком теоретическом и экспериментальном уровне. Диссертация написана логично, хорошим литературным языком, содержит адекватное количество иллюстративного материала. Содержание автореферата соответствует содержанию диссертации.

Полученные результаты могут быть использованы специалистами, работающими в области физической химии и защиты материалов, и рекомендованы к использованию в организациях и научных центрах, занимающихся разработкой и внедрением методов защиты металлов и сплавов медицинского назначения, таких как Институт физики прочности и материаловедения СО РАН (г. Томск), Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (г. Москва), Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук, Сибирский государственный медицинский университет Министерства здравоохранения Российской Федерации (г. Томск), Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН (г. Екатеринбург), Всероссийский научно-исследовательский проектный институт медицинских инструментов (г. Казань), Тихоокеанский Государственный Медицинский Университет (г. Владивосток).

Результаты работы могут быть рекомендованы также для включения в учебные курсы, посвященные способам защиты металлов и сплавов медицинского назначения от воздействия агрессивной биологической среды, в МГУ им. М.В.Ломоносова (факультет наук о материалах и химический факультет – спецкурсы кафедры химической технологии и новых материалов), кафедры биотехнологии Факультета биотехнологии и

промышленной экологии (ИМСЭН-ИФХ) РХТУ им. Д.И. Менделеева, кафедры физических проблем материаловедения НИЯУ МИФИ, кафедры защиты металлов и технологии поверхности НИТУ МИСИС.

Диссертацию Пузя А.В. можно характеризовать как научно-квалификационную работу, в которой на основании выполненных автором физико-химических исследований решены важные задачи в области создания композиционных защитных покрытий для нужд имплантационной хирургии, в том числе для создания биологически инертных и биологически активных покрытий на титановых имплантатах, а также антикоррозионных биоактивных покрытий на магниевых сплавах. Диссертация отвечает всем требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК РФ, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а её автор, Пузь Артем Викторович, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – "физическая химия".

Отзыв на диссертацию и автореферат обсужден и одобрен на заседании секции «Неорганическая химия и керамические материалы» Ученого совета ИМЕТ РАН 17 апреля 2014 года, протокол № 2.

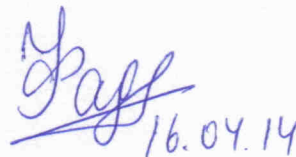
Председатель секции Ученого совета ИМЕТ РАН
член-корр. РАН



16.04.14

Баринов
Сергей
Миронович

Ученый секретарь секции Ученого совета ИМЕТ РАН
к.х.н.



16.04.14

Фадеева
Инна
Вилоровна



Почтовый адрес: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 49, ИМЕТ РАН

Иск С.М. Баринова,
Фадеевой И.В. удостоверяю.
Бар. с.р. Пузь (Корошкин Г.А.)