

Заключение диссертационного совета МГУ.02.09  
по диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Решение диссертационного совета от «17» декабря 2021 г. № 81

О присуждении Орлову Николаю Константиновичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Керамика на основе смешанных фосфатов кальция-калия-натрия как материал для создания резорбируемых имплантатов» по специальности 02.00.21 – «Химия твердого тела» принята к защите диссертационным советом МГУ.02.09 22 октября 2021 года, протокол № 71.

Соискатель Орлов Николай Константинович, 1994 года рождения, в 2017 году окончил Факультет наук о материалах Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», а в 2021 году окончил аспирантуру Факультета наук о материалах Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова».

В настоящее время соискатель не работает.

Диссертация выполнена на кафедре неорганической химии Химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова».

Научный руководитель – кандидат химических наук Путляев Валерий Иванович, доцент кафедры неорганической химии Химического факультета и доцент кафедры междисциплинарного материаловедения факультета наук о материалах МГУ имени М.В.Ломоносова.

Официальные оппоненты:

Успенская Ирина Александровна, доктор химических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», сотрудник лаборатории химической термодинамики кафедры физической химии Химического факультета;

Гавричев Константин Сергеевич, доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, заведующий лабораторией термического анализа

и калориметрии, главный научный сотрудник;

Фадеева Инна Вилоровна, кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки “Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН”, ведущий научный сотрудник

дали положительные отзывы на диссертацию.

Соискатель имеет 27 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации 16 работ, из них 7 статей, опубликованных, в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности.

1. Н.К. Орлов, А. К. Киселева, П. А. Милькин, П. В. Евдокимов, В. И. Путляев, Liu Yaxiong. Экспериментальное изучение высокотемпературной области системы  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{CaNaPO}_4 - \text{CaKPO}_4$  // Журнал физической химии. 2021. Т. 95, №7, с. 982-986, IF: 1.08 (РИНЦ).

2. N. Orlov, A. Kiseleva, P. Milkin, P. Evdokimov, V. Putlayev, J. Günster, M. Biesuz, V. M. Sglavo, A. Tyablikov. Sintering of mixed Ca-K-Na phosphates: Spark Plasma Sintering vs Flash-sintering // Open Ceramics. 2021. №5, 100072 (IF: -).

3. Н.К. Орлов, А.К. Киселева, П.А. Милькин, П.В. Евдокимов, В.И. Путляев и J. Günster. Возможности реакционного спекания при получении прочной макропористой керамики на основе замещенных фосфатов кальция // Неорганические материалы. 2020. Т. 56, №12, с. 1371-1379, IF: 1.276 (РИНЦ).

4. N. Orlov, P. Milkin, P. Evdokimov, A. Garshev, V. Putlayev, V. Grebenev, J. Günster. Phase equilibria in the system  $\text{CaNaPO}_4 - \text{CaKPO}_4$  and their influence on the formation of bioceramics based on mixed calcium potassium-sodium phosphates // Journal of the European Ceramic Society. 2019. Vol. 39, №16, p. 5410-5422 (IF: 5.3).

5. Н.К. Орлов, В.И. Путляев, П.В. Евдокимов, Т.В. Сафронова, А.В. Гаршев, П.А. Милькин. Разработка композитной биокерамики на основе анализа фазовых равновесий в системе  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{CaNaPO}_4 - \text{CaKPO}_4$  // Неорганические материалы. 2019. Т. 55, №5, с. 516-523, IF: 1.276 (РИНЦ).

6. Н.К. Орлов, А. К. Киселева, П. А. Милькин, П. В. Евдокимов, В. И. Путляев. Реакционное спекание биокерамики на основе замещенных фосфатов кальция  $\text{CaMPO}_4$  (M = Na, K) // Перспективные материалы. 2019. Т. 12, с. 52–63, IF: 1.276 (РИНЦ)..

7. Н.К. Орлов, В. И. Путляев, П. В. Евдокимов, Т. В. Сафронова, Е. С. Климашина, П. А. Милькин. Резорбция кальцийфосфатной биокерамики  $\text{Ca}_{3-x}\text{M}_{2x}(\text{PO}_4)_2$  (M=Na, K) в модельных растворах // Неорганические материалы. 2018. Т. 54. №5, с. 523–531, IF: 1.276 (РИНЦ).

На диссертацию и автореферат поступило 8 дополнительных отзывов, все

положительные.

Выбор официальных оппонентов обосновывался тем, что Успенская Ирина Александровна, Гавричев Константин Сергеевич и Фадеева Инна Вилоровна имеют высокую компетенцию в области химии твердого тела; основная часть публикаций официальных оппонентов близка по своей направленности к рассматриваемой диссертации и посвящена термическому анализу материалов, разработке материалов для костной имплантации на основе фосфатов кальция.

Диссертационный совет отмечает, что представленная диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований:

1. На основании комплекса физико-химических методов представлен вариант фазовой диаграммы квазибинарного разреза  $\text{CaNaPO}_4$  -  $\text{CaKPO}_4$ . Показано, что промежуточное соединение представляет собой глазеритоподобную фазу переменного состава  $\beta\text{-CaK}_y\text{Na}_{1-y}\text{PO}_4$  с широкой областью гомогенности, возникающую при упорядочении высокотемпературного твердого раствора  $\alpha\text{-Ca}(\text{K}, \text{Na})\text{PO}_4$ .

2. Построены изотермические сечения (при  $500^\circ\text{C}$  и  $1200^\circ\text{C}$ ) трехкомпонентной фазовой диаграммы  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  -  $\text{CaNaPO}_4$  -  $\text{CaKPO}_4$ . В фазовых равновесиях в высокотемпературной области участвуют фазы «Х» ( $\text{Ca}_8\text{K}_2(\text{PO}_4)_6$ ), «А» ( $\text{Ca}_5\text{Na}_2(\text{PO}_4)_4$ ),  $\beta\text{-CaK}_y\text{Na}_{1-y}\text{PO}_4$  («С») и  $\beta\text{-ТКФ}$  ( $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ). Установлено, что в низкотемпературной области фазовые поля определяются фазами  $\beta\text{-CaNaPO}_4$ ,  $\beta\text{-CaK}_y\text{Na}_{1-y}\text{PO}_4$ ,  $\beta\text{-CaKPO}_4$  и  $\beta\text{-ТКФ}$ . Фазовые переходы  $\beta \rightarrow \alpha$  в  $\text{CaMPO}_4$  являются переходами первого рода и характеризуются увеличением мольного объема в случае  $\text{CaKPO}_4$ ,  $\text{CaNaPO}_4$  и близким к нулю в случае  $\beta\text{-CaK}_{0,6}\text{Na}_{0,4}\text{PO}_4$ .

3. Впервые проведенное исследование спекания модельной плотной керамики состава  $\text{CaK}_{0,6}\text{Na}_{0,4}\text{PO}_4$  при помощи комплекса различных приемов - в изо-термическом и двухстадийном режимах, методом реакционного спекания и электрополевыми методами, показало, что плохое уплотнение керамики на основе смешанно-катионных фосфатов кальция-натрия-калия связано со значительным вкладом рекристаллизации в процесс спекания. Моделирование уплотнения керамики с использованием подхода обобщенной кривой спекания позволило дать оценку эффективной энергии активации процесса уплотнения и предположить затрудненный массоперенос ортофосфатного аниона при спекании керамики на основе  $\text{CaK}_{0,6}\text{Na}_{0,4}\text{PO}_4$ .

4. Показано, что прочностные характеристики керамических материалов на основе составов двухкомпонентной системы  $\text{CaNaPO}_4$  -  $\text{CaKPO}_4$ , а также на основе одно- и многофазных составов трехкомпонентной системы  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  -  $\text{CaNaPO}_4$  -  $\text{CaKPO}_4$

определяются в значительной мере характером фазовых переходов в соединениях  $\text{CaMPO}_4$ . Значительный объемный эффект превращения  $\beta \rightarrow \alpha$  в  $\text{CaNaPO}_4$  вызывает микрорастрескивание керамики, содержащей эту фазу.

5. Дана расчетная оценка конгруэнтной растворимости  $\beta\text{-CaK}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{PO}_4$  на основе термодинамического подхода Глассера-Дженкинса. Впервые проведено исследование кинетики растворения смешанных фосфатов кальция-калия-натрия при  $\text{pH} = 5$  и  $6$  (в растворах лимонной кислоты) и  $\text{pH}=7.4$  (трис-буфер) для моделирования процесса резорбции *in vitro*.

Практическая значимость работы Орлова Н.К. заключается в том, что:

1. Определены условия изготовления фосфатных керамических материалов с относительной плотностью 90% классическим изотермическим спеканием при температуре  $1200^\circ\text{C}$ .

2. Показано, что прототипы остеокондуктивных имплантатов с архитектурой Кельвина могут быть изготовлены с использованием технологии стереолитографической 3D-печати методами классического изотермического, реакционного, а также быстрого (flash) спекания.

3. Разработанные материалы обладают достаточным уровнем резорбции и могут быть рекомендованы для дальнейших медико-биологических исследований в качестве резорбируемых остеозамещающих внутрикостных имплантатов.

Результаты, полученные в работе, могут быть использованы для разработки новых резорбируемых остеокондуктивных керамических имплантатов на основе замещенных фосфатов кальция.

Диссертация представляет собой самостоятельное законченное исследование, обладающее внутренним единством. Положения, выносимые на защиту, свидетельствуют о существенном личном вкладе автора в научные представления в области химии твердого тела и содержат новые научные результаты:

1. Фазовые отношения в двухкомпонентной системе  $\text{CaNaPO}_4 - \text{CaKPO}_4$ , а также в трехкомпонентной системе  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{CaNaPO}_4 - \text{CaKPO}_4$  (в изотермических сечениях при температурах  $500^\circ\text{C}$  и  $1200^\circ\text{C}$ ); условия синтеза порошков и керамики смешанных фосфатов кальция-калия-натрия определенного фазового состава. Характеристики фазовых переходов в соединениях  $\text{CaNaPO}_4$ ,  $\text{CaKPO}_4$ ,  $\text{CaK}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{PO}_4$ .

2. Условия получения плотной керамики смешанного фосфата кальция и щелочных металлов  $\text{CaK}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{PO}_4$  методами классического, реакционного, электроискрового и быстрого спекания. Возможность изготовления макропористой керамики методом реакционного спекания и комбинацией методов классического и быстрого спекания.

3. Изменение прочности и трещиностойкости керамических материалов системы  $\text{CaNaPO}_4 - \text{CaKPO}_4$  в зависимости от состава. Прочностные свойства керамики на основе замещенных фосфатов кальция и щелочных металлов системы  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{CaNaPO}_4 - \text{CaKPO}_4$ .

4. Термодинамическая оценка растворимости  $\beta\text{-CaK}_{0,6}\text{Na}_{0,4}\text{PO}_4$ . Результаты исследования резорбируемости керамических материалов на основе замещенных фосфатов кальция и щелочных металлов из системы  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{CaNaPO}_4 - \text{CaKPO}_4$  в средах с различными значениями pH.

На заседании 17 декабря 2021 года диссертационный совет МГУ.02.09 принял решение присудить Орлову Н.К. ученую степень кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – «Химия твердого тела».

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 23 человек, из них 11 докторов наук по специальности 02.00.21 – «Химия твердого тела», участвовавших в заседании, из 30 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 23, против – 0, недействительных бюллетеней – 0.

Зам. председателя диссертационного совета

д.х.н., профессор

Ученый секретарь

диссертационного совета, к.х.н.

17 декабря 2021 года



Гудилин Е.А.

Еремина Е.А.