

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Гончаренка Антона Володимировича

«Кристалізація та структурні перетворення у фосфатах кальцію з метастабільними та іонозаміщеними фазами»,

представлену на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 — фізика твердого тіла

1. Актуальність теми.

Дисертаційна робота Гончаренко А. В. присвячена встановленню фізичних закономірностей і механізмів формування вихідного складу та структури, вивченню процесу кристалізації рівноважних і метастабільних фаз, визначенню термічних фазових переходів і особливостей ущільнення фосфатів кальцію з відношенням $1.0 \leq \text{Ca/P} < 1.67$, а також визначенню оптимальних умов отримання перспективних біоматеріалів на їхній основі. В останні шістьдесят років матеріали на основі фосфатів кальцію привертають значну увагу. Найчастіше такі матеріали згадують у контексті їх біомедичного застосування, у чому поєднуються інтереси науковців з фізики твердого тіла та практиків медиків. Оскільки основна неорганічна складова твердих тканин людини структурно та хімічно дуже наближена до одного з фосфатів кальцію — гідроксиапатиту, синтетичні гідроксиапатит та деякі інші фосфати кальцію активно застосовують для виготовлення замінників кісткової тканини з унікальними біоактивними властивостями. У промисловості ці сполуки відомі значно довше, а їх різноманіття значно ширше. Їх виготовляють у таких формах, як кераміка, харчові добавки, ліки, засоби для чищення зубів, стабілізатори для пластмас і люмінесцентні люмінофори в хімії твердого тіла. Фосфати кальцію, що мають високу розчинність, наприклад трикальційфосфат, дикальційфосфат дигідрат, дикальційфосфат ангідрит і пірофосфат кальцію дигідрат, відіграють певну роль у процесах очищення стічних вод.

Дослідження процесів кристалізації багатофазних систем на основі цих сполук та фазових перетворень в них дуже важливо при промисловій очистці та пом'якшенні води (наприклад, в опалювальних котлах та системах з водяним охолодженням), де відкладення цих солей на поверхнях теплообмінника може призвести до втрати енергоефективності системи, перегріву та в кінцевому підсумку відмови теплообмінника. Актуальність цієї роботи продиктовано як природним ходом розвитку фізики твердого тіла, так і потребами інженерної та медичної практики.

Актуальність теми роботи також підтверджується тим, що вона пов'язана з виконанням наукових досліджень на кафедрі фізики твердого тіла Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна МОН України в рамках державних програм, в яких автор приймав безпосередню участь як виконавець: «Фізичні процеси та властивості в новостворених аморфних і нанокристалічних біоактивних матеріалах» (№ держреєстрації 0109U001432, 2012–2015 рр.) та «Кристалізація та характеристики кісткових цементів на основі метастабільного α -трикальційфосфату» (№ держреєстрації 0117U004871 2017–2020 рр.).

2. Ступінь обґрунтованості та достовірності наукових положень, висновків і рекомендацій.

Ступінь обґрунтованості наукових положень та висновків, що сформульовані в дисертаційній роботі Гончаренка А. В. не викликає сумнівів. Вона базується на аналізі значної кількості зарубіжних та вітчизняних літературних джерел, продуманій постановці мети та задач дослідження, застосуванні сучасних методів досліджень, розумному співставленні результатів, отриманих різними методами та їх критичному аналізі у порівнянні з результатами, що були раніше отримані іншими дослідниками в цій області, точному формулюванні отриманих висновків. Дисертаційна робота являє собою закінчену працю. Вона поєднує всебічний огляд літератури за проблемою з результатами та оригінальними

експериментальними методами, що мають перспективи подальшого впровадження. Згідно з викладеним вище обґрунтованість наукових положень та висновків результатів дослідження, що сформульовані в дисертаційній роботі, не підлягають сумніву.

При виконанні поставленої мети досліджень були обґрунтовано застосовані взаємодоповнюючі експериментальні методи синтезу та дослідження зразків. Це широкий спектр методів фізики твердого тіла: декілька методик рентгенівської дифрактометрії, ІЧ-спектрометрії, растрової електронної мікроскопії, атомно-абсорбційної спектроскопії, колориметрії та рентгенівського мікроаналізу, диференціального термічного аналізу та мас-спектрометрії, а також використовували методи розрахунку кінетичних і енергетичних характеристик. Серед сучасних експериментальних методів синтезу зразків слід виділити наступні: 1) хімічне осадження аморфних фосфатів кальцію, що характеризувалися відношенням $1.0 \leq \text{Ca/P} < 1.67$, з водних розчинів; 2) твердофазний та мікрохвильовий синтези кальцій-дефіцитного гідроксиапатиту.

Розрахунки експонент Аврамі, енергій активації кристалізації та росту зерен поліморфних модифікацій пірофосфатів кальцію виконані добре відомими методами фізики твердого тіла та базувалися на фундаментальних основах фізики твердого тіла. Застосування незалежних експериментальних та аналітичних методів, результати яких взаємно доповнюють одне одного, забезпечило достовірність отриманих результатів.

3. Основні наукові результати дисертації, їх новизна.

Основні нові наукові результати дисертант виклав у п'яти пунктах. Я з ним повністю згоден. Відзначу окремі, на мій погляд, найяскравіші з них.

3. Вперше досліджено механізми та визначено характеристики кристалізації α' -ПФК, а також фазового переходу α' -ПФК \rightarrow β -ПФК і росту зерен у цих фазах. Енергія активації кристалізації α' -ПФК

165 ± 1 кДж/моль, фазового перетворення α' -ПФК → β -ПФК — 525 ± 13 кДж/моль для стадії зародкоутворення та 190 ± 6 кДж/моль — для росту β -ПФК. Енергії активації росту зерен α' -ПФК — 90 ± 3 кДж/моль, а β -ПФК — 180 ± 4 кДж/моль. Ґрунтуючись на значеннях енергій активації та експонент Аврамі, механізми перетворень визначено як переважно поверхневу дифузію за середніх температур і комбіновану поверхнево-об'ємну — за високих.

4. Утворення високотемпературних фаз за середніх температур, яке пов'язано з правилом ступенів Оствальда, а водночас формування двох фаз α' -ПФК і β -ПФК із здавалося б одного попередника — із формуванням перед кристалізацією двох типів кластерів у рентгено-аморфному мінералі, водному фосфаті кальцію і магнію, відомому як монетит.

5. Ґрунтуючись на отриманих наукових результатах, визначено оптимальні умови отримання перспективних біоматеріалів із фосфатів кальцію з метастабільними фазами ПФК і ТКФ, а також градієнтних іонозаміщених керамік на основі КДГА.

4. Практична значимість результатів для науки та використання.

Отримані результати становлять цінність для фундаментальної науки та практичного використання. Вони доповнюють фундаментальні знання щодо процесів кристалізації аморфних сполук, природи фаз, що кристалізувалися, та фазових переходів під дією термічного впливу в системах з метастабільними та іонозаміщеними фосфатами кальцію. Підхід, запропонований для синтезу градієнтних натрій-заміщених фосфатів кальцію під дією мікрохвильового опромінення може бути використаний при розробці новітньої технології отримання матеріалів із перспективними властивостями.

5. Повнота викладення результатів досліджень в опублікованих працях.

Основні положення та результати дисертаційної роботи достатньо повно опубліковані в 26 наукових працях, у тому числі в 6 статтях у провідних спеціалізованих зарубіжних виданнях із проблеми, які індексуються наукометричними базами даних Scopus і Web of Science. В цілому, рівень і кількість публікацій та апробація матеріалів дисертації на міжнародних і вітчизняних конференціях повністю відповідають вимогам ДАК МОН України.

Автореферат є ідентичним за змістом з основними положеннями дисертації і вірно відображає основні її наукові результати. Отримані результати відповідають сучасним уявленням щодо фізичних процесів, які відбуваються при синтезі, кристалізації метастабільних фаз, структурних перетворень та іонних заміщень у фосфатах кальцію.

Серед наукових праць, опублікованих за темою дисертації немає публікацій ідентичних за змістом. Дисертаційна робота не містить ознак академічного плагіату.

6. Зауваження до тексту, та змісту дисертації.

Робота в цілому справляє добре враження. Вона оформлена на високому технічному рівні, добре вичитана, але все ж не позбавлена низки недоліків. Наведу лише деякі малочисельні зауваження.

1. Автор роботи допускає неточність, або неухважність. У вступній частині у нього «гідроксилапатит» зустрічається не один раз, а далі всюди «гідроксиапатит».
2. У методичній частині вказується, що відносна кількість аморфної фази та кристалічної визначали за допомогою використання програмного пакету TOPAS 4.2. По перше це викликало непорозуміння, тому що для точних розрахунків потрібен структурний фактор, який для аморфної фази не зрозуміло що таке теоретично. А по друге в тексті самої дисертації ніде

не має даних про такі розрахунки и результати такі не наводяться. Навіщо тоді було писати про незрозуміле.

3. На сторінці 44 розділу 1 є посилання на рис.1.14, але в реальності такого рисунку не існує.

4. На рисунку 2.4 наведено схему рентгенівської з'йомки, як сказано з фокусуванням по Бреггу- Брентано. На рисунку ніякого фокусування не має. Такий рисунок широко поширений в літературі. Та й навіщо про фокусування взагалі згадується.

5. І останнє. Складно визначитись, це є зауваженням, або перевагою роботи. Висновки до розділу 2 відносяться до методів синтезу. Великий відсоток експериментальних досліджень був виконаний поза межами України. Це добре, чи погано?

Усі висловлені зауваження не носять принциповий характер. Вони не торкаються загальної високої оцінки дисертації та не впливають на загальне позитивне враження від отриманих у дисертаційній роботі нових і важливих експериментальних результатів та їх обговорення.

ВИСНОВОК

Дисертаційна робота Гончаренка Антона Володимировича «Кристалізація та структурні перетворення у фосфатах кальцію з метастабільними та іонозаміщеними фазами» за своїм змістом відповідає паспорту спеціальності 01.04.07 — фізика твердого тіла. Дисертація є завершеною науково-дослідною роботою, яка розв'язує важливе наукове завдання, суть якої полягає у встановленні закономірностей формування вихідного складу та структури, кристалізації рівноважних і метастабільних фаз, термічних фазових переходів і особливостей ущільнення фосфатів кальцію з відношенням $1.0 \leq \text{Ca/P} < 1.67$, а також умов отримання перспективних біоматеріалів на їхній основі.

Дисертаційна робота відповідає вимогам п.п. 9, 10, 11, 12 та 13 «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою

Кабінету Міністрів України №567 від 24 липня 2013р. (зі змінами, внесеними згідно з Постановами КМУ №656 від 19 серпня 2015р., №1159 від 30 грудня 2015р., №567 від 27 липня 2016р., №943 від 20.11.2019р. та №607 від 15.07.2020р.) щодо кандидатських дисертацій, а здобувач Гончаренко А. В. заслуговує присудження йому наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 — фізика твердого тіла.

Офіційний опонент
завідувач кафедри фізики металів та напівпровідників
Національного технічного університету
«Харківський політехнічний інститут»
доктор фізико-математичних наук, професор

Сергій МАЛИХІН

Особистий підпис проф. Малихіна С. В.
ЗАСВІДЧУЮ:

вчений секретар Національного
технічного університету
«Харківський політехнічний
інститут»



Олександр ЗАКОВОРОТНИЙ

15.04.21

*Відгук отримав 16.04.21.
Учений секретар спеціалізованої
вченої ради Д 64.051.03
Олена Шурінова*