

## ОТЗЫВ

официального оппонента Седельниковой Марии Борисовны на диссертационную работу Никитиной Юлии Олеговны «Формирование микроструктуры и свойства керамики на основе церий-замещенных фосфатов кальция», предоставленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.14 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

**Актуальность темы диссертации.** Использование биокерамики на основе фосфатов кальция приобрело клиническое признание во многих областях травматологии, реконструктивной хирургии, стоматологии. Наиболее перспективным для создания биоматериалов и покрытий является гидроксипатит, поскольку отношение кальция к фосфору в его составе наиболее близко к таковому в человеческой кости. Однако, для ускорения процессов остеосинтеза и остеointegrации применяют ортофосфаты кальция с более высокой растворимостью, такие как трикальцийфосфат, брушит, монетит, в чистом виде, либо в комбинации с ГА. В структуре ГА возможен широкий ряд изоморфных замещений, что позволяет синтезировать кальцийфосфатные биоматериалы с особыми свойствами (антибактериальными, противогрибковыми, остеогенными, и т.д.). Введение в структуру ГА ионов редкоземельных элементов дает возможность получить уникальные биоматериалы для лечения и диагностики различных заболеваний.

В связи с этим, тема диссертационной работы Никитиной Ю. О., посвященная синтезу и исследованию гидроксипатита (ГА) и трикальцийфосфата (ТКФ), частично замещенных ионами Се, а также керамических материалов на их основе с особыми функциональными свойствами, является актуальной.

**Анализ содержания диссертации.** Работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 226 наименований. Диссертация содержит 153 страницы, в том числе 11 таблиц и 62 рисунка.

Во **введении** обсуждается актуальность темы исследования диссертационной работы, сформулированы цель и задачи, представлены научная новизна, практическая значимости результатов работы, приведены основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** представлен литературный обзор по теме исследования. В нем приведен анализ литературных источников, где рассмотрены структуры ГА и ТКФ, представлено описание основных типов замещений в структурах ГА и ТКФ, охарактеризованы формы замещений редкоземельными элементами и их использование в медицине.

Во **второй главе** приведено описание технологии синтеза порошков церий-замещенных ГА и ТКФ и керамики на их основе. Охарактеризованы методы исследования структуры, фазового и химического составов исследуемых объектов, а также термических, механических и биологических испытаний *in vitro*. Представлены методы определения люминесцентных свойств Се-содержащих материалов, а также валентности Се.

**Третья глава** посвящена исследованию порошков Се-замещенных гидроксиапатитов и керамики на их основе. Проанализировано влияние температуры термообработки и состава газовой среды на структуру и фазовый состав Се-замещенных гидроксиапатитов. Исследованы свойства керамики на основе Се-ГА, такие как относительная плотность, открытая пористость, прочность при изгибе, микротвердость, в зависимости от содержания церия и температуры обжига. Изучены люминесцентные свойства порошков и керамики на основе Се-ГА, а также установлены валентность и координационное окружение ионов Се в Се-ГА материалах.

В **четвертой главе** диссертации описаны результаты исследования порошков Се-замещенных трикальцийфосфатов (Се-ТКФ) и керамики на их основе. Изучены структурно-морфологические особенности и термическая стабильность материалов на основе Се-ТКФ. Выявлены закономерности изменения свойств керамики на основе порошков Се-ТКФ в зависимости от температуры обжига и содержания церия.

В **пятой главе** описаны результаты биологических исследований *in vitro* церий-содержащих фосфатов кальция. Приведены результаты испытаний растворимости Се-содержащей керамики в SBF растворе. Исследованы цитотоксичность и цитосовместимость образцов Се-содержащей керамики, а также их антибактериальная активность относительно грамположительных и грамотрицательных штаммов бактерий.

**Достоверность** материалов, изложенных в диссертации Никитиной Ю.О., подтверждается большим количеством экспериментальных результатов, полученных на аттестованном современном оборудовании, и согласованностью с результатами, полученными и опубликованными другими авторами в области создания материалов для восстановления и регенерации костной ткани.

**Обоснованность научных положений и выводов**, сформулированных в диссертационной работе Никитиной Ю.О., подкреплена обсуждением полученных результатов на 9 международных и всероссийских конференциях и семинарах. Результаты диссертационной работы Никитиной Ю.О. представлены в 18 публикациях, включая 2 статьи в периодических журналах, входящих в перечень изданий, рекомендованных ВАК.

**Научная новизна** диссертационной работы Никитиной Ю.О. связана с тем, что на основе выполненных экспериментальных исследований выявлены закономерности



фазообразования Се-замещенных ГА и ТКФ в зависимости от температуры и среды термической обработки. Установлены закономерности влияния содержания Се на микроструктуру и свойства образцов ГА- и ТКФ-керамики, полученных в окислительной и восстановительной средах. Выявлена зависимость люминесцентных свойств Се-ГА и Се-ТКФ от условий термообработки и концентрации Се. Установлено влияние условий обжига на валентность Се и относительное содержание ионов Се(III) и Се(IV) в керамике на основе ГА и ТКФ. Установлено влияние содержания Се на растворимость керамических материалов, их цитосовместимость и антибактериальные свойства.

**Практическая значимость** подтверждается тем, что разработаны составы и технология получения керамических материалов на основе Се-содержащих фосфатов кальция. Проведены биологические испытания разработанных керамических материалов, показавшие возможность их использования для восстановления костной ткани. Разработан способ получения порошков Се(III)-содержащих фосфатов кальция, обладающих значительным уровнем люминесценции при УФ-облучении. Разработаны лабораторные регламенты получения биосовместимой керамики на основе Се-содержащих ГА и ТКФ. Подана заявка на патент.

Диссертация соответствует паспорту специальности 2.6.14 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов. Автореферат диссертации полностью соответствует содержанию диссертации.

**Замечания по диссертационной работе следующие.**

1. В работе методом ЭДА определены очень малые концентрации Се в составах Се-замещенного ГА – 0,02 и 0,03 ат. % (Рис. 13, стр. 58). Позволяет ли чувствительность данного метода определять такое малое содержание элементов?
2. С чем связано повышение открытой пористости всех керамических образцов на основе Се –ГА при повышении температуры обжига до 1250 °С (рис. 19 б)? При этом относительная плотность керамических образцов остается неизменной (рис. 19 а).
3. В тексте диссертации указано: «Особенно интенсивно разупрочнение происходит для состава ГА-3 в температурном интервале 1250-1350 °С» (стр. 65). Однако, данное утверждение не совсем корректно, поскольку как раз при температуре 1250 °С, для состава ГА-3 характерно максимальное значение прочности при изгибе среди всех образцов керамики на основе Се –ГА (рис 19 в).
4. В работе не приведены данные об изменении относительной плотности, пористости и прочности при изгибе в зависимости от температуры обжига и содержания Се, для образцов керамики на основе Се –ГА, полученных методом горячего прессования в углеродной пресс-форме. Вывод о повышении плотности образцов керамики (стр. 67)

сделан, видимо, на основании микрофотографий, представленных на рис. 21. А вывод о повышении прочностных характеристик (стр. 68) сделан только на основании увеличения микротвердости образцов (рис. 22). Ни тот, ни другой выводы не являются достаточно обоснованными.

5. Графики, представленные на рис. 42 построены по трем точкам, но имеют вид плавных кривых, что не совсем корректно.

6. Образцы керамики на основе Се-ТКФ (ТКФ-2), обожженные при температуре 1300 °С, как в окислительной среде, так и в углеродной засыпке, имеют максимальную интенсивность люминесцентного свечения (рис. 47). Однако, для данного типа керамики характерно снижение прочностных свойств при повышении температуры обжига до 1300 °С, связанное с полиморфным переходом  $\beta$ -ТКФ  $\rightarrow$   $\alpha$ -ТКФ (80 мас. %  $\alpha$ -ТКФ при обжиге в окислительной среде и 40 мас. %  $\alpha$ -ТКФ при обжиге в углеродной засыпке). Как разрешить это противоречие?

7. Разработаны составы и технология получения биоматериалов на основе Се – содержащих фосфатов кальция. Но конкретные рекомендации для применения представлены только в лабораторных регламентах. Возможно, их следовало бы привести и в выводах по работе.

8. В работе присутствуют некоторые ошибки и не соответствия. Например, на рис. 10 подпись ГА-0,5 – не соответствует подрисуночной подписи; на стр. 73 ссылка на рис. 30 не соответствует номеру рисунка; на рис. 54 в подрисуночной подписи литера (ж) фигурирует дважды, и т.д.

### Заключение


Диссертационная работа Никитиной Юлии Олеговны «Формирование микроструктуры и свойства керамики на основе церий-замещенных фосфатов кальция», предоставленная на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.14 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов, является научно-квалификационной работой, в которой изложено решение задачи разработки и исследования биоматериалов на основе Се-содержащих фосфатов кальция, обладающих особыми функциональными свойствами (антибактериальными, люминесцентными) и перспективными для использования при восстановлении костной ткани. Все вышеуказанные замечания не снижают общей положительной оценки диссертации. Работа Никитиной Ю.О. является законченным научным исследованием, выполнена на актуальную тему и содержит новые результаты, значимые для науки и производства. Полученные результаты соответствуют поставленной цели и задачам. По содержанию и объему исследований, новизне, научной и практической значимости



диссертационная работа соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 и удовлетворяет требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям (п. II. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней»), а ее автор Никитина Ю.О. заслуживает присуждения степени кандидата технических наук по специальности 2.6.14 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Согласна на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и дальнейшую их обработку.

Доктор технических наук, старший научный сотрудник лаборатории физики наноструктурных биокomпозитов ИФПМ СО РАН

 Седелникова Мария Борисовна

Подпись Седелниковой М.Б. заверяю  
Ученый секретарь ИФПМ СО РАН,  
кандидат физико-математических наук

 Матольгина Наталья Юрьевна

Седелникова Мария Борисовна, доктор технических наук (05.17.11 – технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов), доцент, старший научный сотрудник лаборатории физики наноструктурных биокomпозитов.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ИФПМ СО РАН)  
Адрес: 634055, г. Томск, просп. Академический, 2/4  
Телефон: +7 (3822) 49-18-81, Факс: +7 (3822) 49-25-76.  
E-mail: root@ispms.tomsk.ru, Вебсайт: <http://www.ispms.ru>

Отзыв составлен 24.10.2022 г.