

**«УТВЕРЖДАЮ»**

Первый заместитель  
генерального директора  
Акционерного Общества  
«Обнинское научно-  
производственное предприятие  
«Технология» имени А.Г.  
Ромашина»

«\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2024 г.  
А.И. Опарин



## ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу  
Оболкиной Татьяны Олеговны

«Разработка биоинертных композиционных материалов в системе  $ZrO_2-Y_2O_3 - Al_2O_3$ », представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.14 - Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Известно, что керамические композиционные материалы на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (3мол%) с добавкой оксида алюминия до 20 масс % обладают высокими механическими свойствами, химической стабильностью, коррозионной стойкостью и биоэнергетностью, что важно для применения в качестве медицинских изделий (эндопротезов крупных суставов, дентальных имплантов, вкладок и др.)

Но эти материалы массово не применяются для изделий медицинского назначения, так как для изготовления заготовок сложной формы в производстве требуются высокоэффективные способы формования, высокие температуры спекания (1550-1650)<sup>о</sup> С и длительная механическая обработка заготовок для получения точных размеров конечных изделий. Для решения

этой задачи требуется снижение температуры спекания керамических изделий из материалов в системе  $ZrO_2 - Y_2O_3 - Al_2O_3$ .

В настоящее время для получения изделий сложной формы в качестве метода формования, позволяющего сократить трудоемкость изготовления заготовок, применяются аддитивные технологии, которые включают в себя создание компьютерной модели будущей керамической детали и получение самого изделия путем послойного добавления светочувствительной суспензии, состоящей из порошков и фотополимерной смолы на 3Д-принтере. Одним из перспективных способов аддитивной технологии является послойный синтез методом цифровой светодиодной проекции (ЦСП). В процессах ЦСП глубина отверждения (полимеризации) и избыточная ширины отверждения зависят от светопоглощающей способности материала, которую можно улучшить путем применения добавок, придающих выраженную окраску материалу.

С этой точки зрения **цель диссертационной работы Оболкиной Т.О.** - создание композитов на основе  $ZrO_2 - 3,0$  мол.%  $Y_2O_3$ , содержащих от 5 до 20 масс.%  $Al_2O_3$  (ATZ), и изучение влияния добавок на основе оксидов марганца, железа и кобальта на физико-механические свойства, цитотоксичность и цитосовместимость, а также процессы формообразования изделий с заданной геометрией методом цифровой светодиодной проекции (ЦСП) представляется в настоящее время актуальной и перспективной.

### **Новизна исследований и полученных результатов**

В качестве новых результатов в работе Татьяны Олеговны Оболкиной можно отметить, что установлено влияние содержания оксидов переходных металлов ( $MnO$ ,  $Fe_2O_3$  и  $CoO$ ) на фазовый состав, микроструктуру, механические свойства композиционных ATZ-материалов.

Введение добавок на основе  $MnO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CoO$  в материалы ATZ приводит к повышению физико-механических свойств керамики, по сравнению материалами без добавок.

Также интерес представляет установление закономерности того, что введение добавок на основе оксидов марганца, кобальта вызывает повышение интенсивности абсорбции света за счет окрашивания порошков и приводит к уменьшению толщины слоя, формирующегося при воздействии УФ-излучения, в 2 раза. Введение добавок на основе оксидов кобальта и марганца в исходные порошки приводит к повышению микротвердости изделий, полученных с применением ЦСП и последующей термической обработкой, по сравнению с материалами без добавок.

В диссертации Татьяной Олеговной установлена цитосовместимость керамических ATZ-материалов, содержащих MnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CoO, полученных формованием с использованием методов как одноосного прессования, так и ЦСП с последующим обжигом. Показано, что материалы с добавками CoO и MnO обладают наиболее выраженными матричными свойствами в отношении остеобластов клеточной линии MG-63.

**Практическая значимость** представленных результатов состоит в том, что предложена технологическая схема получения порошков ATZ с содержанием Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от 5 до 20 масс.% и удельной поверхностью до 64 м<sup>2</sup>/г, в которой используются осаждение из водных растворов, помол в планетарной мельнице и термическая обработка.

Разработан способ получения цитосовместимых керамических ATZ материалов, содержащих MnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или CoO, полученных при пониженной температуре обжига (1350-1450 °С) с прочностью при изгибе 854±34 МПа, микротвердостью 11,1±0,5 ГПа после обжига при 1450 °С.

Разработаны составы композиционных ATZ материалов, содержащих CoO и MnO, для получения изделий с использованием метода ЦСП сложной геометрической формы.

Практическая значимость и новизна выполненной работы подтверждена 4 патентами РФ на изобретения.

**Обоснованность и достоверность результатов диссертационной работы**

Достоверность результатов обеспечивается комплексным подходом к решению поставленных задач, использованием апробированных методов и методик исследования. Основные результаты диссертационной работы изложены в 15 статьях в рецензируемых научных журналах, из них 6 — в журналах, рекомендованных ВАК, также получено 4 патента РФ на изобретение.

Все основные результаты и положения, полученные в диссертационной работе, опубликованы в докладах научных конференций различного уровня.

### **Структура и объем работы.**

Диссертационная работа по содержанию и структуре полностью отвечает научно-квалификационной работе на соискание степени кандидата технических наук. Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 169 наименований. Диссертация содержит 135 страниц, в том числе 30 таблиц и 81 рисунок.

**В первой главе** представлен аналитический обзор литературы, состоящий из четырех разделов, посвященный керамическим материалам на основе  $ZrO_2-Al_2O_3$ . Описаны основные типы керамических материалов на основе  $ZrO_2$  и их свойства. Рассмотрены методы получения порошковых материалов на основе  $ZrO_2$ , формования, включая аддитивные технологии. Представлен анализ влияния различных модифицирующих добавок, а также добавок, образующих низкотемпературные расплавы, на температуру спекания, свойства материалов на основе  $ZrO_2$  и  $ZrO_2 - Al_2O_3$ . На основании проведенного литературного обзора сформулированы цели и задачи исследования.

**Во второй главе** приведены сведения об исходных реагентах и методике синтеза АТЗ-материалов. Описаны методики синтеза, формования АТЗ-порошков и термической обработки керамик на их основе. Описана методика получения керамических изделий, изготовленных с помощью метода ЦСП с последующей термической обработкой. Приведено описание

методик биологических испытаний *in vitro* разработанных керамических материалов.

**В третьей главе** представлены результаты проведенных исследований процессов изучения влияния добавок на фазовый состав, микроструктуру и свойства 5ATZ-, 10ATZ- и 20ATZ-материалов. Описаны основные результаты исследования и приводится их обсуждение приведены результаты исследования влияния содержания  $Al_2O_3$  на свойства порошков и керамических материалов ATZ. В работе установлено, что по мере увеличения концентрации  $Al_2O_3$  (с 5 до 20 масс. %) наблюдается общая тенденция к снижению дисперсности порошков, а также активности усадки материалов при спекании. После повышения температуры обжига от 1450 до 1500 °С происходит изменение фазового состава и рост зерен.

В этой главе представлены результаты исследования и установлено, что CoO способствует формированию  $t - ZrO_2$ , уплотнению и, как следствие, повышению прочностных характеристик, по сравнению с чистыми ATZ-материалами, а также снижению толщины отвержденного слоя после полимеризации, что позволило увеличить точность передачи геометрических характеристик при трехмерной печати методом ЦСП

**В четвертой главе** описаны результаты испытаний *in vitro*. Были выбраны наиболее перспективные по комплексу свойств составы. Все исследованные образцы продемонстрировали отсутствие острой цитотоксичности в отношении клеточной линии MG-63. Материалы характеризовались цитосовместимостью.

#### **Замечания по работе.**

1. Используемый автором термин на стр.47 в предложении «Согласно данным РФА, полученные порошки составов 5ATZ, 10ATZ и 20ATZ после синтеза, помола и термообработки при 650 °С состояли из фазы  $t - ZrO_2$  с низкой степенью закристаллизованности», не совсем правомерна, так как низкой степенью закристаллизованности обладает весь материал, в котором имеется аморфная часть, а не тетрагональная кристаллическая фаза.

2. В диссертационной работе автор не объясняет за счет чего происходит спекание, (по какому механизму) композиционных материалов на основе  $ZrO_2 - 3,0$  мол %  $Y_2O_3$ , содержащих от 5 до 20 масс %  $Al_2O_3$  (ATZ) до плотного и беспористого состояния с добавками оксидов марганца, железа и кобальта при более низких температурах, чем у материала без добавок.

3. Автор не пишет в работе, на скольких образцах проводились измерения механических свойств.

Приведенные замечания в основном носят редакционный характер и в целом не затрагивают основных результатов работы. Замечание не снижает общей положительной оценки диссертационной работы.

### **Заключение.**

Поставленная цель - создание композитов на основе  $ZrO_2 - 3,0$  мол.%  $Y_2O_3$ , содержащих от 5 до 20 масс.%  $Al_2O_3$  (ATZ), и изучение влияния добавок на основе оксидов марганца, железа и кобальта на физико-механические свойства, цитотоксичность и цитосовместимость, а также процессы формообразования изделий с заданной геометрией методом цифровой светодиодной проекции (ЦСП), достигнута. Содержание и объем диссертации, автореферата соответствует основным положениям диссертационной работы и отвечает установленным требованиям.

Таким образом, ведущая организация Акционерное Общество «Обнинское научно-производственное предприятие «Технология» имени А.Г. Ромашина» считает, что диссертационная работа Оболкиной Т.О., содержащая результаты исследований по разработке биоинертных композиционных материалов в системе  $ZrO_2 - Y_2O_3 - Al_2O_3$ , является завершенной научно - квалификационной работой, выполненной на высоком научно-техническом уровне с привлечением современных методов, методик и оборудования.

В диссертационной работе представлены результаты исследований, которые являются основой разработки целого ряда композиционных материалов, способов их получения и изготовления изделий сложной

геометрической формы с применением аддитивных технологий, что позволяет развивать персонализированную медицину.

Диссертация полностью соответствует требованиям, установленным п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утверждено Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 с изменениями от 21 апреля 2016 г. № 335), а ее автор Оболкина Татьяна Олеговна заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.14 - «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов».

Ведущий инженер–технолог научно - исследовательской лаборатории разработки материалов на основе тугоплавких оксидов, технологии изготовления из них радиопрозрачных обтекателей, АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина», кандидат технических наук (специальность 05.17.11 - Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов)

 Елена Алексеевна Кораблева  
« \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2024 г.

Диссертационная работа и отзыв рассмотрены и обсуждены на заседании Ученого совета АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина», протокол № 6 от « 25 » сентября 2024 г.

Ученый секретарь

АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина»,  
кандидат технических наук

 Наталья Ивановна Ершова  
« \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2024 г.

АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина»  
Государственный научный центр Российской Федерации  
249031, г. Обнинск, Калужской области, Киевское шоссе, 15  
E-mail: info@technologiya.ru, факс (484) 396-45-75,  
Тел. (484) 399-68-68

Подписи ведущего инженера – технолога Е.А. Кораблевой и ученого секретаря Н.И. Ершовой заверяю:

Директор по персоналу

АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина»



О.А. Кирилец  
\_\_\_\_\_ 2024 г.