



УТВЕРЖДАЮ
Проректор ФГАОУ ВО
«НИ ТПУ» по науке и
трансферу технологий
Сухих Л.Г.

« 4 » ноября 2022 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» на диссертационную работу Никитиной Юлии Олеговны на тему: «Формирование микроструктуры и свойства керамики на основе церий-замещенных фосфатов кальция», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.14 «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов».

Структура и объем диссертационной работы. Диссертационная работа изложена на 153 страницах текста, содержит 60 рисунков, 13 таблиц; состоит из введения, пяти глав, основных выводов; включает список сокращений, список литературы, содержащий 225 источников, и два приложения.

Актуальность диссертационной работы Ю. О. Никитиной обусловлена потребностью отраслей восстановительной медицины в разработке новых материалов для имплантатов с расширенным комплексом функциональных свойств. Работа посвящена исследованию процессов частичного замещения ионов кальция на ионы церия в гидроксипатите (ГА) и трикальцийфосфате (ТКФ) с целью получения биосовместимых биоактивных материалов для восстановительной медицины, обладающих антибактериальными и люминесцентными свойствами.

Дополнительные характеристики обеспечат терапевтический эффект в зоне имплантации, а также возможность отслеживания динамики репарации кости, что будет способствовать успеху имплантации, эффективности лечения кости. В связи с этим тема диссертации является актуальной.

Научная новизна исследований Никитиной Ю.О., по нашему мнению, состоит в том, что в результате синтеза из водных растворов солей и введения иона церия в количествах от 0,1 до 0,5 от атомного содержания кальция получены высокодисперсные фосфаты кальция – Се-замещенный ГА и Се-замещенный ТКФ. Установлено вхождение ионов Се в структуру осажденных ФК и полученной на их основе в условиях окислительной и восстановительной атмосфер керамики и влияние церия на формирование микроструктуры и свойств керамики.

Установлено, что обжиг высокодисперсного Се-ГА в окислительной среде приводит к изменению степени окисления церия до 4-х и как следствие – выходу иона из кристаллической решетки ГА с образованием фазы CeO_2 , а обжиг в восстановительной среде – к образованию твердых растворов церия в ГА. В результате обжига дисперсных Се-ТКФ в окислительной и восстановительной среде образуются твердые растворы замещения на основе ТКФ.

Впервые показано, что наличие иона Се(III) в ГА и ТКФ обуславливает антибактериальную активность в отношении ряда штаммов и люминесценцию материалов в УФ области спектра. Определены оптимальные значения концентрации допанта.

Теоретическая значимость диссертационной работы состоит в получении новых данных по синтезу Се-замещенных фосфатов кальция и развитию представлений о

возможности расширения функциональности кальций-фосфатных материалов за счет придания новых свойств – антибактериальной активности и люминесценции в видимой области спектра. К сожалению, автор не акцентировал внимание на теоретических результатах исследования в тексте диссертации и автореферата.

Практическая значимость диссертации заключается в разработке составов и технологии (технологического регламента) получения материалов на основе Се-замещенных гидроксипатита и трикальцийфосфата, обладающих люминесцентными и антибактериальными свойствами, для решения задач восстановительной медицины.

Достоверность научных положений, выводов и рекомендаций сформулированных в диссертации Ю.О. Никитиной, подтверждаются использованием стандартизованных методик и взаимодополняющих методов исследования с применением высокоточных приборов и средств измерения, большим количеством экспериментальных данных, согласованием с результатами, полученными другими авторами, работающими в исследуемой области науки. Достоверность материалов, изложенных в диссертации, подкреплена обсуждением полученных результатов на международных, всероссийских и региональных конференциях и совещаниях. Выводы и рекомендации, сделанные в работе, отражают сущность полученных результатов, являются обоснованными, достоверными и не противоречат современным положениям материаловедения.

Общая характеристика диссертационной работы

Во введении изложены цель и задачи, научная новизна, практическая значимость работы; степень достоверности результатов, сведения об апробации результатов работы, о публикациях, личный вклад соискателя, данные об объеме и структуре работы.

Первая глава диссертации посвящена обзору литературы по теме исследования. Рассмотрены структуры гидроксипатита (ГА) и трикальцийфосфата (ТКФ), влияние на них изоморфных замещений. Обсуждены предпосылки, опыт и обоснование применения лантаноидов, в особенности церия, для легирования фосфатов кальция (ФК) и композитов на их основе. Описаны методы получения ФК, содержащих РЗЭ. Следует отметить особую глубину и тщательность анализа опубликованных источников, что, несомненно, позволило автору определить направленность диссертационного исследования.

Во второй главе приводится характеристика исходных материалов, способов синтеза порошков ФК, допированных церием, и получения керамики на их основе. Описаны методы исследования процессов, происходящих при термообработке продуктов синтеза, химического и фазового состава, структуры полученных на разных этапах работы материалов, а также анализа состояния иона-допанта в процессе обработки объектов исследования. Приведены методы определения актуальных характеристик продуктов синтеза, физико-механических свойств керамических материалов, а также биологических исследований церий-замещенной керамики *in vitro*. Применяемые подходы и широкий набор методов исследования свидетельствуют о высоком уровне подготовки автора.

В третьей главе изложены результаты исследования наноразмерных порошков Се-содержащего гидроксипатита (Се-ГА), полученных осаждением из растворов солей. Определено, что средний размер частиц (13-15нм), форма и площадь удельной поверхности порошкообразных продуктов синтеза незначительно изменяются от концентрации допанта (от 0 до 0,46 здесь и далее мас.%). Установлено, что ионы Се(III) замещают ионы Са(II) в ходе синтеза, что сопровождается увеличением параметров кристаллической решетки (КР) ГА. Порошки стабильны при нагревании в окислительной среде до температуры 1000°C, выше которой происходит частичный переход Се(III) в Се(IV), и выход иона Се(IV) из кристаллической решетки ГА с образованием примесной фазы СеО₂, содержание которой возрастает с температурой до 3%. Показано, что обжиг в восстановительной среде приводит к образованию твердых растворов и получению монофазных стабильных Се-ГА материалов, в которых Се находится в смешанной валентности с преимуществом Се(III) в зависимости от исходной концентрации и температуры обжига.

Исследовано влияние содержания церия, условий обжига на спекание, микроструктуру и физико-химические свойства керамики на основе Се-ГА. Показано, что введение Се обуславливает уменьшение размеров кристаллов от 5 до 2 мкм и снижение пористости керамики от 20 до 10% при обжиге до 1200°C в окислительной среде. Повышение температуры обжига приводит к росту кристаллов и снижению прочности вследствие процессов рекристаллизации и роста содержания диоксида церия.

Установлены условия получения керамики на основе твердого раствора с равномерной низко пористой структурой, размером зерен до 1 мкм, относительно высокими показателями плотности, прочности на изгиб, микротвердости (обжиг в восстановительной среде). Интенсивность люминесценции полученной керамики, как и исходных порошков, обусловлена наличием в структуре ионов Се(III) и определяется их концентрацией.

В **четвертой главе** обсуждаются результаты синтеза и исследований порошкообразного церий-замещенного ТКФ с содержанием допанта от 0 до 0,39 %. Определено, что продукты синтеза имеют структуру β -ТКФ. Введение Се приводит к уменьшению среднего размера частиц с 97 (ТКФ-0) до 90 нм, а затем к росту до 125 нм с ростом концентрации Се.

Установлено, что введение Се в структуру ТКФ приводит к стабилизации β -модификации; в результате обжига в окислительной среде при 1300°C наряду с α -фазой ТКФ присутствует β -ТКФ и его доля увеличивается с ростом содержания Се, составляя 100% при содержании допанта 0,39% (ТКФ-3). Увеличение и уменьшение параметров КР β -ТКФ связывается автором с перераспределением ионов Се(III) из α -ТКФ в β -ТКФ.

Показано, что обжигом при 1100°C в восстановительной среде и разных способах подготовки образцов возможно получение двухфазной керамики с соотношением фаз, зависящим от концентрации церия, и монофазной керамики со структурой витлокита. Увеличение параметров КР с повышением содержания Се обусловлено встраиванием иона в КР ТКФ с образованием твердого раствора замещения. Введение допанта в количестве от 0,07 до 0,39% приводит к снижению скорости спекания, уменьшению величины усадки и пористости, повышению плотности ТКФ-материала. Микроструктура и морфология фаз изменяется в ряду концентраций церия и определяется температурой и условиями обжига. Оптимальные показатели прочности достигнуты при 1250°C (25 МПа).

Установлено, что в продуктах синтеза и последующей термообработки ионы Се в кристаллической решетке ТКФ находятся в состоянии Се(III), что придает материалам выраженные люминесцентные свойства.

В **пятой главе** приводятся экспериментальные данные по оценке биологических свойств керамики на основе церий-замещенных фосфатов кальция *in vitro*. Все материалы показали цитосовместимость и выраженные матриксные свойства поверхности. Установлено, что наличие церия обуславливает антибактериальную активность Се-ФК, усиливающуюся с ростом содержания Се(III).

В **Выводах** изложены результаты работы в обобщенном виде.

В **приложениях** представлены лабораторные технологические регламенты изготовления изделий для заполнения костных дефектов на основе церий-замещенных ГА и ТКФ.

Автореферат отражает содержание диссертации, результаты и выводы.

По диссертации опубликовано 18 работ, включая 2 статьи в журналах, входящих в перечень изданий, рекомендованных ВАК. Результаты работы обсуждались на всероссийских и с международным участием совещаниях, форумах, конференциях (Москва, Апатиты). Подана заявка на патент (2021 г.). Исследования поддержаны грантом РФФИ №19-33-90235 «Аспиранты», грантом УМНИК « 15208ГУ/2020.

Замечания и вопросы по диссертационной работе:

1. В диссертации и автореферате не приводятся *положения, выносимые на защиту* (п.10 Положения о присуждении ученых степеней), которые должны представлять собой *научные положения*, определяющие главные акценты научной новизны. Приведенный формат «На защиту выносятся: результаты..., результаты...», по сути, подтверждает факт выполнения

диссертации, но не представляет защищаемые научные положения.

2. В диссертации отсутствуют выводы по главам, в которых следовало на основе совместного анализа всей совокупности первичных экспериментальных данных представить научные результаты в обобщенной форме. Это целесообразно и потому, что в каждой главе есть своя специфика объекта исследования: в 3 главе – ГА и керамика на его основе, в 4-й главе – ТКФ и керамика на его основе. В 1 главе – целеполагание, связанное с недостаточностью научной базы для функционализации кальций-фосфатных материалов.

3. На стр.57 диссертации приводится текст: «Увеличение параметров решетки материалов с ростом температуры от 700 до 1000°C обусловлено встраиванием в кристаллическую решетку ионов Ce(III). Снижение параметров с дальнейшим повышением температуры указывает на удаление этих ионов из структуры ГА. ... при температурах выше 1200°C происходит образование фазы CeO₂. Изменение валентности Ce(III)→Ce(IV) сопровождается снижением радиуса иона от 1,15Å до 0,97Å соответственно, что также объясняет снижение параметров решетки при условии частичного замещения.» В цитируемом контексте содержится противоречие. Известно, что с ростом температуры растворимость замещающего иона должна также возрастать. Требуется более точная научная аргументация полученных данных.

4. Интерпретация автором зависимости относительной усадки от температуры для материалов Ce-ГА (рис.18, стр.63-64) без учета данных об относительной плотности не представляется адекватной. Чем можно объяснить близкий к линейному характер зависимости относительной усадки материалов Ce-ГА при температурах выше 1100°C?

5. К сожалению, автор не отразил в диссертации и автореферате рабочую гипотезу и методологию работы, не осветил степень разработанности научного направления.

6. В автореферате и в тексте диссертации встречаются опечатки, грамматические ошибки, например, страницы диссертации 9, 14, 21, 51 и др. К числу технических погрешностей следует отнести отсутствие в диссертации подраздела «актуальность» работы, имеющееся в автореферате.

Указанные замечания и вопросы не влияют на общую положительную оценку работы.

Общая оценка содержания диссертации

Работа выполнена на высоком научном и методическом уровне, с использованием широкого арсенала высокоинформативных методов исследования, результаты изложены в логической последовательности, сопровождаются иллюстративным материалом. Поставленные задачи решены, цель исследования достигнута.

Несомненным достоинством работы является выполнение комплексных испытаний биологических свойств разработанных материалов.

Выполненная работа подтверждает высокую профессиональную подготовку автора.

Диссертационная работа Никитиной Юлии Олеговны «Формирование микроструктуры и свойства керамики на основе церий-замещенных фосфатов кальция» соответствует паспорту специальности 2.6.14.Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов в областях исследований в части пп.1,2.

Заключение

Диссертационная работа Никитиной Юлии Олеговны «Формирование микроструктуры и свойства керамики на основе церий-замещенных фосфатов кальция», представленная на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.14.Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов, является самостоятельной завершенной научно-квалификационной работой. Имеет научную новизну и практическое значение, вносит достойный вклад в решение научных задач, связанных с установлением взаимосвязей состава, структуры и свойств кальций-фосфатных материалов с технологическими условиями их получения. Отвечает требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям. Считаю, что ее автор, **Никитина Юлия Олеговна, достойна присуждения степени**

кандидата технических наук по специальности 2.6.14.Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Диссертация, автореферат и отзыв ведущей организации обсуждались на расширенном заседании Научно-исследовательской лаборатории тугоплавких неметаллических и силикатных материалов НОЦ Н.М.Кижнера НИ ТПУ (протокол №81, 03.11.2022 г.)

Отзыв подготовила

Профессор научно-образовательного центра Н.М.Кижнера
Инженерной школы новых производственных технологий
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,
Доктор технических наук, доцент

Контакты: 634050, г. Томск, проспект Ленина, д.30

Тел.: (+7 3822) 70-17-77 вн.т. 1010

E-mail: pts@tpu.ru

 Петровская Татьяна Семеновна

Подпись Петровкой Татьяны Семеновны заверяю:
Ученый секретарь Национального исследовательского
Томского политехнического университета

 Кулинич Екатерина Александровна