

## ОТЗЫВ

**официального оппонента Тарасовского Вадима Павловича на диссертационную работу Оболкиной Татьяны Олеговны «Композиты на основе  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ - $Al_2O_3$  для трёхмерной печати биоинертной керамики», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.14. – технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов**

На отзыв представлена диссертационная работа объёмом 135 страниц машинописного текста, включая 81 рисунок и 30 таблиц. Работа состоит из введения, четырёх глав (гл. 1 «Обзор научной литературы», гл. 2 «Материалы, методика эксперимента и методы исследования», гл. 3 «Исследование композиционных материалов», гл. 4 «Исследования *IN VITRO*»), заключения, списка цитируемой литературы содержащего 169 наименований.

### **Актуальность темы.**

Керамические материалы на основе диоксида циркония, содержащие оксид алюминия (ATZ), обладают высокими механическими свойствами, химической стабильностью, коррозионной стойкостью и биоинертностью, что делает их перспективными для широкого спектра областей применения, в том числе для изготовления медицинских изделий (эндопротезов крупных суставов, дентальных имплантов, абатментов, вкладок и др.). Как правило эти изделия имеют сложную конфигурацию, что затрудняет формование этих изделий традиционными методами применяемыми в технологии керамики.

Использование аддитивных технологий позволяет получать изделия любых геометрических форм и размеров, обеспечивающих переход к персонализированной медицине. Одним из таких перспективных методов аддитивных технологий является цифровая светодиодная проекция (ЦСП). В процессах ЦСП глубина отверждения (полимеризации) и избыточная ширина отверждения зависят от светопоглощающей способности материала. Обеспечить оптимальную светопоглощающую способность порошков возможно путем применения добавок, как правило, придающих выраженную окраску материалу за счет поглощения света с определенной длиной волны. Одним из способов получения цветных керамических материалов является добавление элементов переходных металлов.

Однако из-за добавления красителя окрашенная суспензия  $ZrO_2$  может иметь различное поведение при формировании изделий методом ЦСП. Поэтому для получения качественных керамических изделий на основе ATZ методом ЦСП необходима разработка модифицированных порошков с контролируемой

глубиной поглощения ультрафиолетового излучения при фотополимеризации суспензий на их основе.

С другой стороны, в напечатанных методом ЦСП изделиях после удаления фотополимерной смолы в процессе термической обработки образуется значительная пористость и малое количество контактов между частицами.

Для керамических материалов на основе  $ZrO_2$  в качестве таких добавок используют оксиды металлов, катионы которых характеризуются отличной валентностью и радиусом по сравнению с  $Zr^{4+}$ . В результате введения таких добавок в решетке кристаллического материала появляются многочисленные дефекты (вакансии), способствующие интенсификации спекания. Введение таких добавок обеспечивает решение двух задач — это окрашивание материалов для улучшения светопоглощающей способности при формовании методом ЦСП, а также интенсификация спекания для получения изделий с достаточным уровнем механических свойств при пониженной температуре спекания.

Представленная к защите диссертационная работа направлена на получение ATZ-материалов, модифицированных добавками на основе марганца, железа или кобальта, использование которых в технологии трехмерной печати методом ЦСП позволит с максимальным пространственным разрешением изделия воспроизводить геометрические характеристики компьютерной модели и в дальнейшем процессе обжига при более низких температурах достичь оптимального уровня свойств. Поэтому она является своевременной и актуальной.

### **Анализ содержания диссертации.**

Во введении автор обосновывает актуальность проведенных исследований в рамках данной диссертационной работы, формулирует цель и формулирует задачи, которые необходимо решить для достижения поставленной цели.

В первой главе «Обзор научной литературы» представлен аналитический обзор научно-технической литературы. Эта глава состоит из четырех разделов, посвященных керамическим материалам на основе системы  $ZrO_2-Al_2O_3$ . В этой главе 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 обзора научно-технической литературы сформулированы цели и задачи исследования.

Во второй главе «Материалы, методика эксперимента и методы исследования» приведены сведения об исходных химреактивах использованных в работе и методике синтеза ATZ-материалов. Дана информация о методах формования образцов полуфабрикатов из ATZ-порошков и режимах термической обработки этих полуфабрикатов. Описана методика получения керамических изделий, изготовленных с помощью метода ЦСП и приведены режимы последующей термической обработки отформованных по этой методике образцов. Приведено описание методик биологических испытаний *in vitro* образцов из разработанных керамических материалов.

Третья глава «Исследование композиционных материалов» посвящена изучению влияния добавок ( $MnO$ ,  $Fe_2O_3$  и  $CoO$ ) на фазовый состав, микроструктуру и свойства керамических материалов ATZ с различным содержанием оксида алюминия (5, 10 и 20 масс.%). Достаточно подробно изложены основные результаты, полученные в результате проведения исследований, и приводится их обсуждение.

В четвертой главе «Исследования *IN VITRO*», описаны результаты испытаний *in vitro* (т.е. результаты экспериментов, которые проводились на клетках в лабораторном сосуде, а не в живом организме). Все исследованные образцы продемонстрировали отсутствие острой цитотоксичности в отношении клеточной линии MG-63. Материалы характеризовались цитосовместимостью. Наиболее высокие значения пула жизнеспособных клеток получены при введении  $MnO$  и  $CoO$  в ATZ-материалы, что свидетельствует об улучшенных матричных свойствах керамики по сравнению с материалами без добавок и их цитосовместимости.

#### **Научная повизна диссертационной работы:**

1. Установлено влияние содержания  $MnO$ ,  $Fe_2O_3$  или  $CoO$  на фазовый состав, микроструктуру, механические свойства ATZ-материалов.
2. Доказано, что введение добавок на основе 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 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.

3. Доказана цитосовместимость образцов керамических ATZ-материалов, содержащих добавки  $MnO$ ,  $Fe_2O_3$  или  $CoO$ , полученных различными методами формования с последующей высокотемпературной обработкой.

4. Установлено, что материалы с добавками  $CoO$  и  $MnO$  обладают наиболее выраженными матричными свойствами в отношении остеобластов клеточной линии MG-63.

#### **Практическая значимость результатов работы:**

1. Предложена и реализована на практике технологическая схема получения порошков ATZ с содержанием  $Al_2O_3$  от 5 до 20 масс.% и удельной поверхностью до  $64 \text{ м}^2/\text{г}$ , в которой используются осаждение из водных растворов, помол в планетарной мельнице и термическая обработка.

2. Разработан способ получения цитосовместимых керамических ATZ-материалов, содержащих  $MnO$ ,  $Fe_2O_3$  или  $CoO$ , полученных при пониженной температуре обжига ( $1350-1450 \text{ }^\circ\text{C}$ ) с прочностью при изгибе  $854 \pm 34 \text{ МПа}$ , микротвердостью  $11,1 \pm 0,5 \text{ ГПа}$  после обжига при  $1450 \text{ }^\circ\text{C}$ .

3. Предложены составы композиционных ATZ материалов, содержащих  $CoO$  и  $MnO$ , для получения изделий, с использованием метода ЦСП, сложной геометрической конфигурации.

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

**Достоверность научных результатов и обоснованность выводов** подтверждается применением современного оборудования и известных методов экспериментальных исследований, публикациями и участием на всероссийских и международных конференциях.

Тема диссертации соответствует заявленной научной специальности. Полученные результаты отвечают поставленной цели и задачам. Диссертация апробирована. Диссертация написана хорошим литературным языком и оформлена в соответствии с требованиями. Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Результаты диссертационной работы были получены при выполнении работ в рамках Государственных заданий ИМЕТ РАН, гранта Президента РФ МК 5661.2018.8, гранта «УМНИК» № 12649ГУ/2017, гранта РФФИ МК18-29-11053.

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.

### Замечания.

1. Не приведены физико-технические свойства керамического материала, который необходимо разработать для замены костной ткани на керамику.

2. Отсутствует сравнение физико-технических свойств полученных керамических материалов с материалами разработанными в РФ и за рубежом.

3. Практически не обсуждается проблема «слоистости» изделий получаемых методами 3-D формования. Как эта «слоистость» влияет на физико-технические характеристики полученных в работе керамических материалов во взаимно-перпендикулярных направлениях.

4. Стр. 7. «Разработка ATZ-порошков ( $ZrO_2$ , стабилизированного 3,0 мол.%  $Y_2O_3$  и содержащего  $Al_2O_3$  в количестве от 5 до 20 масс.%; 5ATZ, 10ATZ, 20ATZ) с размером частиц до 50 нм методом осаждения из водных растворов с последующим помолом и термической обработкой;» - Какой размер частиц порошка после помола ?

5. Стр. 21. Раздел 1.3.2.1 «Традиционные методы формования». **Сухое прессование.** Для осуществления данного метода формования используется простейшая пресс-форма, которая состоит из матрицы, верхнего и нижнего пуансона [68 - Либенсон Г. А., Лопатин В. Ю., Комарницкий Г.В. Процессы порошковой металлургии. Т. II. Формование и спекание. М.: МИСИС. – 2002. – С. 320]. Химическая технология керамики: Учеб. пособие для вузов / Под ред. проф. И.Я.Гузмана. – М.: ООО Риф «Стройматериалы», 2003. – 496 с., ил. – «Раздел 3.4.3. «Полусухое прессование». Полусухим прессованием называют метод получения заготовок из порошкообразных формовочных масс под действием механического усилия. Пресс-порошок в зависимости от плотности твёрдой фазы содержит 10 – 40 об. % (2 – 15 масс. %) жидкой фазы.» Какой метод прессования применяли в диссертации и почему ?

6. Стр. 22. Раздел 1.3.2.2 «Аддитивное производство». Почему нет ссылки на монографию Шишковского И.В.: Шишковский И.В. Основы аддитивных технологий высокого разрешения. – СПб.: Питер, 2016. – 400 с.?

7. Всего в списке литературы 169 ссылок. Из них 8 ссылок на русском языке, а остальные на английском языке. Почему не наоборот?

8. Стр. 28. «Наиболее распространенный вариант обжига керамических материалов на основе  $ZrO_2$  обжиг на воздухе, т.к. не требует сложных по конструкции печей и не вызывает нежелательных реакций в материале. Также является экономичным и легко масштабируемым подходом. К недостаткам данного метода можно отнести **неравномерность нагрева по объему образца**». Неточность – неравномерность распределения температур по объёму печи зависит от конструкции печи. Неравномерность нагрева по объёму

образца зависит от конструкции садки, применяемого огнеприпаса и режима обжига. Что имел в виду автор диссертационной работы ?

9. Стр. 29 «По данным РЭМ наблюдался умеренный рост зерен до температуры обжига 1400 °С. Размеры зерен достигают значения 320±40 нм. Повышение температуры до 1500 °С приводит к значительному росту зерна – 650 нм. Наиболее крупные зерна достигают размеров ~ 1 мкм». - Для удобства сравнения результатов эксперимента необходимо использовать единую шкалу.

10. Стр. 31. «Для получения керамических материалов на основе  $ZrO_2$  и  $ZrO_2-Al_2O_3$  с низкой пористостью и высокой плотностью необходимо применять высокие температуры спекания – 1600 °С [42]. Высокие температуры являются **ингибиторами** роста зерен, что в свою очередь приводит к снижению механических свойств». - Ошибка – ингибитор это ускоритель, а чем больше размер кристаллов в керамике, тем ниже её прочность.

11. Стр. 37. «Формование заготовок проводили методом статического одноосного прессования на прессе марки ПРГ (5т). Использовали металлическую пресс-форму для получения заготовок размером 30×4×4 мм. Взвешенную навеску порошка засыпали в пресс-форму и нагружали при давлении 100 МПа». – Вводилась ли в состав шихты временная технологическая связка ? На основании каких исследований выбрали удельное давление прессования – 100 МПа ?

12. Стр. 39 «Рисунок 2.1 – Приготовление суспензии, предназначенной для трехмерной печати. Готовые порошки смешивали с фотополимером в различном соотношении по массе с помощью верхнеприводной мешалки до разбиения порошковых агломератов. Пригодность суспензии для трехмерной печати определяли исходя из заданных параметров вязкости, полученных ранее экспериментальным путем (~ 1200 мПа·с) [151]». - Технология приготовления суспензии для ЦСП формования: марка фотополимерного связующего; производитель фотополимерного связующего; содержание фотополимерного связующего в суспензии; срок хранения фотополимерной суспензии; седиментационные характеристики фотополимерной суспензии; число оборотов верхнеприводной мешалки ?

13. Стр. 40. «Термическая обработка изделий, полученных трехмерной печатью, проводилась в два этапа: 1) низкотемпературный пиролиз – изделия после трехмерной печати (сырец) подвергали удалению фотополимерного связующего в атмосфере азота в интервале температур 25-360 °С в течение 120 ч. 2) высокотемпературный обжиг – неплотнospеченные изделия обжигали в печах электросопротивления в диапазоне температур от 1450 до 1600 °С на

воздухе». – Не указаны режимы термообработки и тип и марка теплового агрегата.

14. Стр. 60. «Рисунок 3.12 – РЭМ изображения керамики 5ATZ, содержащей 0 (а), 0,33 (б), 1,0 (в) и 3,0 (г) мол.% MnO, после обжига при 1400 °С» - Правильно «Микроструктура керамики...».

15. Стр. 70 «Также методом ЦСП были изготовлены различные керамические изделия (рис. 3.25-3.27). На рисунке 3.25 представлены фотографии зубного имплантата (винт) после трехмерной печати, удаления фотополимера и обжига. Изделие после удаления фотополимерной смолы (режим термической обработки см. пункт 2.2.2.3) не дает значительной усадки. Максимальная усадка достигается после обжига при 1500 °С и составляет ~ 31 % от исходного изделия». Стр. 71 «После обжига при 1500 °С изделие характеризуется усадкой ~ 40 % (рис. 3.27)». – Как автор диссертационной работы предполагает бороться с дефектами изделий сложной конфигурации после обжига при таких больших значениях линейной усадки ?

### **Заключение.**

Отмеченные замечания не снижают высокого научного и технологического уровня работы. В целом можно заключить, что диссертационная работа Оболкиной Т.О. является законченной научно-исследовательской работой, в которой на основании выполненных автором теоретических и экспериментальных исследований получены керамические ATZ-материалы, содержащие CoO и MnO, характеризующиеся повышенными значениями механических свойств при пониженной температуре спекания, а также отсутствием острой цитотоксичности и цитосовместимостью. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности применения данных составов в качестве материалов для изготовления изделий трехмерной печатью методом ЦСП.

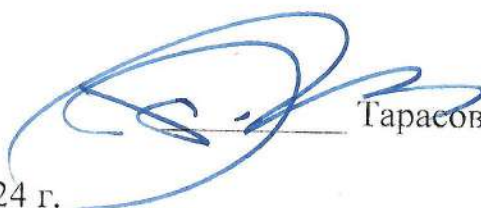
Учитывая новизну и актуальность проведенных исследований, теоретическую и практическую значимость результатов, считаю, что диссертационная работа Оболкиной Т.О. на тему «Композиты на основе ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для трёхмерной печати биоинертной керамики», по своему объему, теоретическому и практическому уровню, новизне, достоверности и важности полученных результатов соответствует паспорту специальности ВАК «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов» и требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» (утв. Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842 в действующей редакции)) и «Положения о порядке присуждения ученых

степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 21 апреля 2016 года № 335. Она, несомненно, может быть оценена как научно-квалификационная работа, в которой содержится решение задачи, имеющей существенное значение для науки, а также изложены научно обоснованные технические решения и разработки, имеющие существенное значение для развития страны.

Автор диссертационной работы, Оболкина Татьяна Олеговна, безусловно, заслуживает присвоения ему искомой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.14 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Официальный оппонент:

к. т. н., специальность 2.6.14 – технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов, Лауреат Премии Правительства РФ и Премии им. А.Н. Косыгина, советник генерального директора ООО НТЦ «Бакор», Почтовый адрес: 108851, г. Москва, г. Щербинка, ул. Южная, д. 17, электронная почта: tarasvp@mail.ru; телефон: 8-916-491-75-23



Тарасовский Вадим Павлович

« 09 » 10 2024 г.

Подпись Тарасовского В.П. заверяю:

*Тарасовский В.П.*  
09.10.2024.

