

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

доктора химических наук профессора Шиловой Ольги Алексеевны
на диссертационную работу Оболкиной Татьяны Олеговны

«Композиты на основе $ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3$ для трехмерной печати биоинертной керамики», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.14 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Актуальность темы диссертации. В диссертации Т.О. Оболкиной разработаны физико-химические принципы технологии оксидных порошков в системе $ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3$ (ATZ), модифицированных оксидами Mn, Fe, Co, в т.ч., в сочетании с дисиликатом натрия, и светоотверждаемых суспензий на их основе для использования в процессе 3D печати с целью получения керамики для изготовления биоимплантов. Используемая в диссертации цифровая светодиодная проекция (ЦСП) одна из перспективных технологий аддитивного производства керамических изделий. Т.О. Оболкина систематически и тщательно исследовала физико-химические свойства конденсированных состояний фаз указанных оксидных систем в коллоидно-дисперсном состоянии; гетерогенных концентрированных систем твердое – жидкое и готовых керамических материалов в зависимости от их химико-минерального состава и структуры. Это позволило выработать рекомендации по составам и технологическим режимам получения порошков и светоотверждаемых суспензий для улучшения физико-механических свойств керамических материалов, получаемых как по традиционной технологии – методом прессования, так и посредством трехмерной печати методом ЦСП. Полученные результаты, несомненно, актуальны для продвижения аддитивных технологий в практику получения отечественных биоинертных керамических материалов и изделий для медицинских применений.

Научная новизна представленной работы состоит в установлении физико-химических принципов технологии прекурсоров керамических материалов – дисперсных порошков ATZ, модифицированных оксидами Mn, Fe, Co, в т.ч., в сочетании с дисиликатом натрия, что позволило регулировать их фазовый состав и улучшить целевые свойства (физико-механические, биологические, интенсивность адсорбции света, толщину формирующего слоя при фотополимеризации) керамических ATZ материалов, получаемых как по традиционной технологии, так и с использованием трехмерной печати ЦСП.

Практическая значимость полученных автором результатов состоит в разработке технологической схемы 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; разработке способа

получения цитосовместимых керамических ATZ-материалов, содержащих MnO, Fe₂O₃ или CoO, полученных при пониженной температуре обжига (1350–1450 °C) с прочностью при изгибе 854±34 МПа, микротвердостью 11,1±0,5 ГПа после обжига при 1450 °C, а также разработке составов композиционных ATZ материалов, содержащих CoO и MnO, для получения изделий с использованием метода ЦСП сложной геометрической формы.

Степень обоснованности и достоверности полученных результатов работы соискателя обеспечивается применением комплекса современной экспериментальной техники и измерительных приборов. 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. Все основные результаты работы опубликованы в 15 статьях в рецензируемых научных журналах, из них 6 — в журналах, рекомендованных ВАК, получено 4 патента РФ на изобретение. Результаты работы не противоречат современным теориям и научным представлениям. Они прошли хорошую апробацию на целом ряде международных и всероссийских конференциях и форумах.

Диссертационная работа представлена на 135 страницах, имеет традиционную структуру: введение, 4 главы, заключение, список цитируемой литературы из 169 наименований, содержит 30 таблиц и 81 рисунок.

Во введении обосновывается актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи работы, представлены научная новизна, практическая значимость полученных результатов, положения, выносимые на защиту, дан список основных публикаций, отражено участие соискателя в научных конференциях и личный вклад автора, а также достоверность полученных результатов работы.

В первой главе приводится обзор научной литературы, используемой в диссертационной работе. Подробно описаны основные свойства, методы получения и технологии керамических материалов диоксида циркония и композитов на его основе. В качестве трехмерного метода формования обосновывается выбор цифровой светодиодной проекции (ЦСП), а также выбор добавок, которые обеспечивают окрашивание материалов для улучшения светопоглощающей способности при формовании методом ЦСП, а также интенсифицируют спекание для получения изделий с достаточным уровнем механических свойств при пониженной температуре спекания.

Во второй главе приводятся описание материалов, методики эксперимента и методы исследования, используемые в работе.

Третья глава посвящена созданию и исследованию материалов ZrO₂ – 3,0 мол.% Y₂O₃, содержащих от 5 до 20 масс.% Al₂O₃ (ATZ), содержащих добавки на основе оксидов

марганца, железа или кобальта. Проведены комплексные исследования фазового состава, микроструктуры, механических свойств, а также процессы формообразования изделий с заданной геометрией методом ЦСП в зависимости от вида и количества вводимых добавок. На основании проведенных исследований установлены оптимальные концентрации оксида марганца и оксида кобальта, которые способствуют улучшению физико-механических свойств керамических материалов, получаемых как по традиционной керамической технологии, так и методом ЦСП. Выявлено, что обработка порошков ATZ солями марганца и кобальта вызывает повышение абсорбции света за счет окрашивания порошков и обеспечивает снижение толщины формирующего слоя при фотополимеризации в 2 раза по сравнению с ATZ-материалами без добавки.

В четвертой главе описаны результаты испытаний *in vitro*. Были выбраны наиболее перспективные по комплексу свойств составы. Показано, что все исследованные образцы продемонстрировали отсутствие острой цитотоксичности в отношении клеточной линии MG-63 и характеризовались цитосовместимостью. Материалы, содержащие MnO и CoO, показали наиболее высокие значения пула жизнеспособных клеток, что свидетельствует об улучшенных матричных свойствах керамики по сравнению с материалами без добавок.

После каждой главы сформулированы выводы, которые соответствуют представленному материалу и поставленным задачам.

Автореферат диссертации соответствует содержанию диссертационной работы.

Т.О. Оболкиной, на хорошем научном уровне выполнен большой объем научных исследований. Поэтому неудивительно, что в процессе ознакомления с текстами диссертации и автореферата **возник ряд вопросов и замечаний**.

1. Достоинством диссертационной работы Т.О. Оболкиной является разработка технологии порошков – прекурсоров модифицированной ATZ керамики с улучшенными целевыми свойствами. Однако, на мой взгляд, диссертация еще более выиграла, если бы более подробно были проанализированы физико-химические процессы, которые лежат в основе интенсификация спекания керамики и улучшения ее механических свойств.

2. Почему выбран метод последовательного осаждения солей металлов на ранее полученные порошки? По сути – это декорирование поверхности порошков ATZ без проникновения в их структуру, так как температура последующей сушки всего 150°C.

3. Концентрация марганца в одном из вариантов составов чрезвычайно мала (0.33 мол.%), а изменение (уменьшение) параметров решетки фиксируется на уровне погрешности эксперимента, можно сказать, в тенденции; по результатам картирования для этой концентрации (рис. 3.8) элемента Mn практически не видно.

4. За счет чего возникает моноклинная кристаллическая структура диоксида циркония во время высокотемпературных обжигов при 1400-1500°C? Что стабилизирует низкотемпературную фазу $m\text{-ZrO}_2$? Насколько точно можно говорить о фазе $m\text{-ZrO}_2$ по данным РФА, если концентрация менее 5%?

6. Не обосновывается использование более низкой температуры обжига керамического материала при использовании комплексной добавки – на основе дисиликата натрия и оксидов переходных металлов (MnO , Fe_2O_3 , CoO).

7. На Рис. 3.7, 3.10, 3.29, 3.30 и 3.42 очень наглядно (графически) проиллюстрировано количественное различие в содержании различных кристаллических фаз в керамике, модифицированной оксидами металлов и отожженной при разной температуре. Дана погрешность расчета – 5%, но не указано, как производился расчет?

8. Данные ЭПР, на основании которых делается вывод о степени окисления Mn , Fe и Co в оксидной керамике, приведены без указания температуры термообработки керамики, которая, возможно, может влиять на этот показатель.

9. Какова плотность керамики, полученной методом 3D печати? Можно ли в отношении плотности керамики, полученной одноосным прессованием, ориентироваться на плотность керамики, полученной посредством 3D печати?

10. Как повлиял выбор фотополимера на усадку изделий, напечатанных в 3D принтере?

11. Почему концентрация Al_2O_3 оценивается в массовых процентах, а концентрация добавок – оксидов марганца, железа и кобальта – в мольных процентах?

12. В диссертации обнаруживается целый ряд неточностей, особенно это относится к подрисуночным подписям. Например, из подписи к рис. 3.6 и из самого рисунка следует, что обнаружены две фазы – $t\text{-ZrO}_2$ и $m\text{-ZrO}_2$. В то же время в тексте диссертации написано: «Фазовый состав 5ATZ-3Mn был представлен $m\text{-ZrO}_2$, $t\text{-ZrO}_2$ и $c\text{-ZrO}_2$ »; или подпись к рис. 3.20 указывает, что даны цифровые фотографии шестеренок с различными диаметрами, но этого не видно – на снимках, все шестеренки одинакового размера. В разделе 3.2.2.7 не указано, какой состав керамики (с каким содержанием Al_2O_3) использован для 3D печати керамики с добавками Fe , просто указано: «ATZ без добавки, 2 – ATZ-0,33Fe, 3 – ATZ-1Fe, 4 – ATZ-3Fe».

Сделанные замечания не снижают, в целом, хорошего впечатления от диссертационной работы **«Композиты на основе $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ для трехмерной печати биоинертной керамики»**. Полученные результаты достоверны, обладают научной новизной и практической значимостью.

Считаю, что диссертационная работа Оболкиной Татьяны Олеговны «Композиты на основе $ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3$ для трехмерной печати биоинертной керамики» соответствует критериям, согласно пунктам 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям (в соответствии с Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842). Автор, Оболкина Татьяна Олеговна заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.14 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Шилова Ольга Алексеевна

Доктор химических наук по специальности 2.6.14 – технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов, профессор

Главный научный сотрудник лаборатории неорганического синтеза Филиала Федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» - Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова (Филиал НИЦ Курчатовский институт – ПИЯФ – ИХС)

Почтовый адрес организации: 199034, Россия, Санкт-Петербург, набережная Макарова, дом 2, ИХС

17 октября 2024 г.

e-mail: olgashilova@bk.ru

тел.: +7(812)325 21 13 (сл.), +7 921 324 41 71 (моб.)

Подпись руки О.А. Шиловой заверяю

И.о. директора Филиала НИЦ Курчатовский институт – ПИЯФ – ИХС

А.В. Здравков

