

УТВЕРЖДАЮ
Первый проректор
ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный
технический университет»
член-корреспондент РАН
доктор технических наук
Кузьмин С. В.
« 3 » декабря 2026 г.



Отзыв ведущей организации

федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Волгоградский государственный технический университет» на диссертацию Гребенщиковой Марины Михайловны на тему: «Научно-технологические основы создания биомедицинских материалов с многослойными наноструктурированными биоактивными и биостойкими покрытиями с применением плазменных технологий», представленную на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.17 Материаловедение

Актуальность темы исследования

Качество оказания медицинской помощи в травматологии и ортопедии во многом определяется применением эффективных современных изделий медицинского назначения, выполненных из биомедицинских материалов с заданными свойствами. Применение плазменных технологий, в частности, метод ионно-плазменного нанесения покрытий и модификации поверхностей потоком низкоэнергетических ионов, позволяет получать изделия биомедицинского применения на основе традиционных для медицинской практики компонентов, но с измененной структурой и новыми свойствами, которые отвечают требованиям современных медицинских технологий и регулируются в процессе получения. Это позволяет продлить безопасное время нахождения биомедицинских материалов в живом организме, что в итоге улучшит реабилитацию, сократит время пребывания в стационаре и при этом снизит затраты на дорогостоящие изделия для остеосинтеза и ортопедии.

Диссертационная работа Гребенщиковой М.М. направлена на решение актуальной проблемы – создание биомедицинских материалов, обладающих как биостойкими, так и биоактивными свойствами на заданный промежуток времени нахождения в организме человека с применением плазменных технологий, а именно, технологии ионно-плазменного нанесения

наноструктурированных покрытий и их модификации с помощью потока низкоэнергетических ионов.

Научная новизна диссертационной работы:

1. Разработаны научные основы и технологические подходы к созданию биомедицинских материалов, обладающих биостойкостью и биоактивностью, обеспечивающихся за счет наличия многослойного покрытия из нитридов титана и гафния и воздействия потока низкоэнергетических ионов аргона и азота при параметрах $W_i = 50-100$ эВ, придающих им на требуемое время реабилитации биоактивные свойства в жидких средах с максимальной активностью до 10 суток.

2. Показано, что предварительная модификации коллагенового материала в виде натуральной кожи для протезов потоком низкоэнергетических ионов аргона, генерируемых из высокочастотного разряда пониженного давления с $W_i = 50 - 100$ эВ, приводит к формированию на поверхности подслоя из активированных концевых групп коллагена, а также повышению упорядоченности структуры за счет несамостоятельных высокочастотных разрядов в порах и межфиламентных пространствах, что обеспечивает получение многослойных покрытий из нитридов гафния и нитридов титана для биомедицинского материала с высокой адгезионной прочностью, обладающих биостойкостью и биоактивностью.

3. Установлено, что поток низкоэнергетических ионов аргона после проведения предварительной модификации коллагенсодержащей подложки и последовательное чередование потоков плазмы с ионами титана и гафния в среде азота (давление 0,2 Па) позволяет формировать слой решеточной структуры титана и циклически повторяющихся нанотолщинных слоев нитридов гафния HfN с нанокристаллитами размером 6-20 нм и титана (с наружным слоем из нитрида гафния) позволяет получить многослойные покрытия из нитридов гафния и титана с высокой адгезионной прочностью, обладающих необходимыми для биомедицинского материала с биостойкостью и биоактивностью. Бомбардировка гафниевого нитридного покрытия низкоэнергетическими ионами Ag^+ приводит к ослаблению связей между нанокристаллитами и покрытием и облегчает их десорбцию в жидкие биологические среды.

4. Установлено, что бомбардировка потоком низкоэнергетических ионов смеси аргона и азота (70/30), генерируемых из высокочастотного разряда пониженного давления с $W_i = 50 - 100$ эВ, многослойного гафниево-титанового нитридного покрытия с поверхностным слоем наноструктурированного нитрида гафния толщиной в 20-40 нм приводит к

низкоэнергетической имплантации и передаче энергии нанокристаллитам нитрида гафния, что повышает их выход в окружающие жидкие биологические среды.

5. Показано, что в структуре полученных вакуумно-дуговым испарением гафниево-титановых многослойных нитридных покрытий, превосходящих за счет многослойности, наноструктуры и химического состава покрытия из нитридов титана или нитридов гафния по ряду механических и физических характеристик, выявлены слои кристаллов замещения составом HfTiN_2 , формирующиеся при непрерывном совместном осаждении нитридов гафния и титана и соединяющие нанослои нитридов.

Теоретическая и практическая значимость диссертационной работы:

Разработаны биомедицинские материалы для ортопедии и травматологии, на основе полимерных и металлических матриц с наноструктурированным многослойным нитридным гафниево-титановым покрытием с применением плазменных технологий, позволяющих:

1. Получить биомедицинские материалы для ортопедии с гафниево-титановыми нитридными наноструктурированными многослойными цитосовместимыми покрытиями с толщиной одного слоя 14-25 нм и общей толщиной покрытий 0,7-0,9 мкм на основе натуральной кожи хромового дубления по ГОСТ 3674-74, обладающими барьерными свойствами в отношении хрома, с концентрацией ионов хрома в водной среде за 30 суток не более $4,7 \times 10^{-6}$ моль/литр, микробиологической активностью в отношении болезнетворной микрофлоры, повышенными прочностными характеристиками и гигроскопичностью, с пределом прочности при растяжении 13 – 15 МПа, температурой сваривания не менее 104 °С, гигроскопичностью не более 27 %.

2. Получить биомедицинские материалы для травматологии с гафниево-титановыми нитридными наноструктурированными многослойными покрытиями толщиной слоя до 14-25 нм и общей толщиной покрытий 2-5 мкм на основе титана марки ВТ6, обладающие высокой микротвердостью поверхности, цитосовместимостью, барьерными свойствами в отношении токсического ванадия, коррозионной стойкостью и устойчивостью к средствам стерилизации.

3. Установлены параметры высокочастотной емкостной (ВЧЕ) плазменной обработки потоком низкоэнергетических ионов аргона и азота в соотношении 70:30, составляющие: $W_i = 50-100$ эВ и $J_i = 0,5-1,5$ А/м², время 20 минут, давление 30 Па, позволяющие активировать поверхность нитридного гафниевого слоя покрытия с целью повышения выхода нанокристаллитов нитрида гафния и их взаимодействия с болезнетворной микрофлорой.

4. Установлены и экспериментально подтверждены параметры конденсации нитридных гафниево-титановых многослойных покрытий на полимерную и металлическую матрицы: давление азота 0,1 Па, опорное напряжение 220 В, частота вращения манипулятора 0,033 Гц и токи дуговых испарителей гафния 2х75 А, титана 60 А. Скорость конденсации нитрида титана при этом составляет 1,25 нм/с, нитрида гафния 0,44 нм/с от двух испарителей.

5. В результате математического моделирования установлено, что процесс модификации с применением струйного ВЧЕ-разряда пониженного давления многослойного наноструктурированного покрытия на основе нитридов гафния и титана происходит за счет потока низкоэнергетических ионов с $W_i = 50-100$ эВ и $J_i = 0,5 - 1,5$ А/м².

6. Разработаны технологические рекомендации для технологии получения биомедицинских материалов для ортопедии и травматологии на основе гафниево-титановых нитридных многослойных покрытий с наноструктурой, активированные потоком низкоэнергетических ионов аргона и азота и с биоактивными и биостойкими свойствами.

7. Результаты диссертационной работы внедрены в ООО «ПТО Медтехника» г. Казань, ООО «Кожевник» г. Казань.

Структура и объем диссертационной работы: Диссертация состоит из шести глав, введения, заключения, списка использованной литературы из 442 наименований, десяти приложений. Диссертация изложена на 380 страницах машинописного текста, содержит 88 рисунков и 27 таблиц.

Во введении обоснована актуальность темы и исследований, проводимых в рамках диссертационной работы, сформулирована цель и определены задачи для ее достижения, представлены научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, представлены основные положения, выносимые на защиту, приведена структура диссертационной работы.

В первой главе проведен анализ биомедицинских кожных и металлических материалов, сформулированы основные требования к ним, определены характеристики и свойства, позволяющие использовать материалы в изделиях медицинского назначения. Проведен анализ способов получения и модификации биомедицинских материалов для травматологии и ортопедии, в том числе, электрофизических. Проведено обобщение результатов теоретических исследований, сформулированы цель и задачи диссертации.

Во второй главе обоснован выбор и приведено описание объектов исследования. Описано ионно-плазменное оборудование с тремя электродуговыми испарителями, высокочастотная плазменная установка.

Представлены использованные в работе методы по определению морфологии, структуры биомедицинских материалов. Разработаны и описаны методики определения характеристик биоактивных и биостойких свойств новых материалов. Приведены методики нано- и микроскопических исследований и статистической обработки результатов.

В третьей главе представлены результаты экспериментальных исследований по конденсации нитридов гафния в среде азота при его электродуговом испарении на подложках из поликорунда, натуральной кожи по ГОСТ 3674-74, титанового сплава ВТ6, и результаты формирования и исследований многослойных покрытий из $\text{HfN} + \text{TiN}$ с поверхностным слоем из HfN с нанокристаллитами и столбчатыми кристаллами. Приведена доказательная база результатов исследований.

В четвертой главе представлены энергетические параметры неравновесной плазмы пониженного давления, основные приемы измерения параметров плазмы, проведено исследование процесса обработки материалов различной физической природы потоком низкоэнергетических ионов, показано влияние энергии ионов и плотности ионного тока на объекты, а также исследование влияния потока низкоэнергетических ионов на биологическую активность многослойных нитридных гафниево-титановых покрытий на заданный промежуток времени. Представлена модель взаимодействия потока низкоэнергетических ионов (ПНЭИ) с поверхностью материала с многослойными HfN и TiN покрытиями и влияние ПНЭИ на выход нанокристаллитов из покрытия.

В пятой главе изложен механизм формирования столбчатых кристаллов гафниевого нитридного покрытия методом конденсации с ионной бомбардировкой (КИБ) с последующей обработкой потоком низкоэнергетических ионов аргона, генерируемых в ВЧЕ-разряде пониженного давления, проведено моделирование ионной бомбардировки покрытия HfN методом молекулярной динамики для подтверждения механизма высвобождения нанокристаллитов.

Шестая глава посвящена разработке технологических рекомендаций по производству биомедицинских материалов с многослойными наноструктурированными биоактивными и биостойкими покрытиями с применением плазменных технологий. Сформулированы научно-технологические основы разработки биомедицинских материалов с многослойными наноструктурированными покрытиями, позволяющие независимо от природы подложки придать им биостойкие и биоактивные характеристики на заданное время. Научно-технологические основы базируются на положениях физической и математической моделей

воздействия ПНЭИ на многослойные наноструктурированные покрытия с нанокристаллитами. Разработаны технологии конденсации многослойных наноструктурированных покрытий для биомедицинских материалов с биоактивными и биостойкими свойствами для изделий из кожевенного биомедицинского материала и металлического биомедицинского материала.

Суммарный экономический эффект от внедрения плазменной технологии на предприятиях ООО «ПТО Медтехника» и ООО «Кожевник» составил 7,45 млн. руб.

Заключение диссертационной работы содержит основные выводы по результатам исследований и рекомендации по использованию результатов. Выводы соответствуют цели и задачам диссертационной работы.

Приложения содержат дополнительные материалы к диссертационной работе, в том числе, чертежи плазменных установок и параметры их работы, результаты экспериментальных исследований, основные характеристики объектов исследования, результаты внедрения, патенты и протоколы исследований.

Степень достоверности и обоснованности результатов исследования, научных положений, выводов и рекомендаций.

Достоверность и обоснованность результатов исследования обеспечена применением стандартных и специальных методик испытаний свойств и аналитических методов исследования. Полученные результаты характеризуются взаимной согласованностью, и коррелируют с известными теоретическими и экспериментальными результатами исследований.

Личный вклад автора не вызывает сомнений, состоит в выборе направления и методов исследования, получении, научном анализе, обобщении и интерпретации результатов исследований.

Публикации и апробация работы. Основные научные результаты и положения диссертации отражены в материалах конференций различного уровня, представлены в 94 научных публикациях, из них 38 – в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ для публикации основных научных результатов диссертаций на соискание ученой степени доктора наук, 3 – в журналах, входящих в международные базы Scopus и WoS, 7 – в журналах, входящих в ядро РИНЦ, 10 – в журналах, входящих в международную базу Chemical abstracts, 4 патентах.

Результаты диссертационного исследования успешно внедрены на ООО «ПТО Медтехника», ООО «Кожевник», г. Казань, рассчитан экономический эффект от внедрения.

Рекомендации по использованию результатов исследования.

Результаты исследований, приведенные в диссертации, могут быть применены при создании биомедицинских изделий для травматологии, хирургии, а также для изготовления ортопедических изделий. Теоретические выводы, полученные в исследовании, помогут в понимании процессов осаждения наноструктурированных наноразмерных слоев, в изучении процессов биологической активности, что в свою очередь, может применяться при расширении ассортимента и номенклатуры изделий для медицины, повышающих качество и уровень реабилитации пациентов с травмами.

Диссертационная работа представляет научно-обоснованные разработки, для решения ряда важнейших научных и прикладных задач производства материалов для травматологии и ортопедии и имеющих большое хозяйственное значение, которые заключаются в создании и внедрении новых технологических процессов в кожевенное производство при изготовлении протезно-ортопедической продукции, а также в производство изделий медицинского назначения, с применением метода получения многослойных наноструктурированных покрытий и модификации их в ПНЭИ с целью регулирования биоактивности.

Соответствие паспорту специальности. Диссертационная работа Гребенщиковой Марины Михайловны соответствует научной специальности 2.6.17. Материаловедение: п. 5 – Установление закономерностей и критериев оценки разрушения металлических, неметаллических и композиционных материалов и функциональных покрытий от действия механических нагрузок и внешней среды; п.12 - Разработка физико-химических процессов получения функциональных покрытий на основе новых металлических, неметаллических и композиционных материалов. Установление закономерностей влияния состава, структуры, технологии, а также эксплуатационных и других факторов на свойства функциональных покрытий; п. 15 - Разработка процессов получения новых металлических, неметаллических и композиционных материалов биомедицинского назначения, установление закономерностей влияния состава, структуры, технологии получения, а также эксплуатационных и других факторов на свойства биомедицинских изделий.

Замечания:

1) В диссертации представлены результаты исследований биомедицинского материала с многослойными покрытиями на полимерной подложке природного происхождения, натуральной коже. Было бы интересно исследовать возможность получения биомедицинского материала с аналогичными свойствами на синтетическом полимере, широко используемом в медицине – например, полипропилене.

2) Расчет экономической эффективности интересно было бы дополнить более широкой номенклатурой изделий медицинского назначения, изготовленных из разработанного биомедицинского материала на металлической основе.

3) При описании кожаного материала не представлено обоснование выбора именно этого вида кож, с учетом термостойкости, прочности.

4) При выборе металлической подложки из сплава ВТ6 не представлена номенклатура титановых сплавов, применяющихся в медицинских изделиях и обоснование выбора ВТ6.

5) Не совсем понятно, на основании каких данных оптимизированы параметры ионно-плазменной установки по гафниевым испарителям.

6) Для оценки длительности поддержания эксплуатационной устойчивости изделий для ортопедии на основе кожи важно оценивать в соответствии с условиями эксплуатации устойчивость к трению в течение длительного периода времени, а при оценке изделий на металлической основе для травматологии – стойкость покрытия после механических нагрузок. Как проводили оценку этих характеристик в диссертационном исследовании?

7) Почему при оценке размеров нанокристаллитов нитрида гафния, в работе представлен широкий диапазон значений?

Указанные замечания не снижают ценности проведенных исследований, значимости представленных результатов и общей положительной оценки диссертационной работы Гребенщиковой М.М.

Заключение:

Структура работы выстроена логично и последовательно, каждая глава дополняет предыдущие, а итоговый результат представляет собой законченный научный труд, сочетающий фундаментальные разработки и прикладные перспективы.

Диссертационное исследование Гребенщиковой М.М. обладает научной новизной, теоретической и практической значимостью и содержит новые научно обоснованные технологические решения в области материаловедения, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие страны. Автореферат соответствует логике диссертационной работы и полностью отражает содержание диссертации. Полученные автором результаты исследования отвечают поставленным целям и задачам, работа содержит обоснованное заключение.

Диссертация Гребенщиковой Марины Михайловны на тему: «Научно-технологические основы создания биомедицинских материалов с

многослойными наноструктурированными биоактивными и биостойкими покрытиями с применением плазменных технологий», соответствует п.9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства России от 24.09.2013 г. № 842 (в ред. Постановления Правительства России от 16 октября 2024 г.), автор диссертации Гребенщикова М.М. заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.17 Материаловедение.

Отзыв обсужден и одобрен на заседании кафедры «Материаловедение и композиционные материалы» ФГБОУ ВО «ВолгГТУ» (протокол №2 от 30 ноября 2025 года).

Заведующий кафедрой
«Материаловедение и
композиционные материалы»
ФГБОУ ВО «ВолгГТУ»,
доцент, доктор технических наук

Леонид Моисеевич
Гуревич



Гуревич Леонид Моисеевич, доктор технических наук (технические науки) 05.16.09 Материаловедение (машиностроение), доцент, заведующий кафедрой «Материаловедение и композиционные материалы» ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет», Телефон: (8442) 24-80-94, Эл. почта: mv@vstu.ru.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Волгоградский государственный технический университет» Россия, 400005, г. Волгоград, проспект им. В.И. Ленина, д. 28
Тел.: +7 (8442) 24-81-15 e-mail: rector@vstu.ru <https://www.vstu.ru>

Вход. № 05-8742
« 13 » 01 2026 г.
подпись