

ОТЗЫВ

официального оппонента Корнеевой Натальи Витальевны о диссертационной работе Марины Михайловны Гребенщиковой на тему: «Научно-технологические основы создания биомедицинских материалов с многослойными наноструктурированными биоактивными и биостойкими покрытиями с применением плазменных технологий», представленную на соискание учёной степени доктора технических наук по специальности 2.6.17. - Материаловедение

1. Актуальность исследования

Работа, представленная к защите М.М. Гребенщиковой, направлена на решение проблемы по разработке научно-технологических основ создания биомедицинских материалов с многослойными наноструктурированными биоактивными и биостойкими покрытиями с помощью плазменных технологий. Для решения этих задач автором разработаны и исследованы гафний-титановые нитридные покрытия, которые позволяют, за счёт активации их поверхности воздействием плазменного потока низкоэнергетических ионов (ПНЭИ), придать им на требуемое регулируемое время реабилитации биоактивные свойства, повысить цитосовместимость и барьерные свойства.

Работа, безусловно, актуальна для преодоления социальных и экономических проблем, связанных с увеличением продолжительности жизни человека и его трудоспособностью. Проведенные исследования представляют ёмкий научный и практический интерес, поскольку биомедицинские материалы для ортопедии и травматологии во многом определяют качество медицинской помощи, обеспечивая реконструктивную и восстановительную хирургию, количество осложнений и сроков реабилитации пациентов с травмами. Разработанные покрытия дают возможность преодолевать критическую ситуацию с нечувствительностью микроорганизмов к антибиотикам и снижать количество имплантационных инфекций, которые остаются наиболее серьёзными осложнениями при установке медицинских имплантатов.

Таким образом, актуальность диссертации Марины Михайловны Гребенщиковой не вызывает сомнения, работа базируется на применении новых, инновационных плазменных технологий и связана с преодолением современных вызовов в сфере медицинского материаловедения.

2. Научная новизна работы

К научной новизне работы, безусловно, относятся следующие результаты:

1. Автором разработаны научные основы и технологические подходы к созданию биомедицинских материалов с биостойкостью и биоактивностью, основанные на применении многослойных покрытий из нитридов титана Ti и гафния Hf, активируемых потоком низкоэнергетических ионов аргона Ar и азота N₂ с энергией $W_i = 50-100$ эВ, что обеспечивает целенаправленное проявление биоактивных антимикробных свойств в жидких средах на период до 10 суток, соответствующий ключевой фазе реабилитации.
2. Экспериментально доказано, что предварительная модификация поверхности натуральной кожи для протезов низкоэнергетическими ионами аргона ВЧ-разрядом пониженного давления с энергией $W_i = 50-100$ эВ приводит к активации концевых групп коллагена и структурному упорядочиванию материала. Данные изменения, обусловленные, в том числе микроразрядами в пористой структуре, являются важными для формирования высокоадгезионных многослойных покрытий на основе

нитридов Hf и Ti, которые и придают конечному биомедицинскому материалу биостойкость и биоактивность.

3. Установлен механизм формирования высокоадгезионных многослойных покрытий. Показано, что последовательная обработка предварительно модифицированной коллагенсодержащей подложки включает, во-первых, формирование основы за счёт того, что воздействие потоком низкоэнергетических ионов аргона и чередование плазменных потоков ионов титана и гафния в атмосфере азота (при давлении 0,2 Па) приводит к созданию решёточного слоя титана и циклически повторяющихся нанослоев нитридов гафния HfN и титана TiN. В структуре покрытия формируются нанокристаллиты нитридов гафния HfN размером 6-20 нм. Во-вторых, происходит активация биоактивности за счёт того, что последующая бомбардировка наружного слоя нитрида гафния (HfN) низкоэнергетическими ионами аргона целенаправленно ослабляет связь нанокристаллитов с покрытием, что облегчает их контролируемую десорбцию в жидкие биологические среды.
4. Установлено, что обработка многослойного гафниево-титанового нитридного покрытия (с поверхностным слоем наноструктурированного нитрида гафния HfN толщиной 20-40 нм) потоком низкоэнергетических ионов аргона и азота в соотношении 70/30 с энергией $W_i = 50-100$ эВ, генерируемых ВЧ-разрядом пониженного давления, приводит к двум взаимосвязанным процессам: низкоэнергетической имплантации ионов и передаче энергии нанокристаллитам нитрида гафния. Совокупность этих процессов приводит к значительному увеличению скорости высвобождения нанокристаллитов в окружающие жидкие биологические среды.
5. Методами структурного анализа показано, что в многослойных нитридных покрытиях, полученных вакуумно-дуговым испарением и превосходящих монослойные аналоги по комплексу механико-физических характеристик, благодаря синергетическому эффекту многослойности, наноструктурирования и химического состава, формируются промежуточные слои кристаллов замещения состава $HfTiN_2$. Установлено, что эти соединения образуются в условиях непрерывного совместного осаждения нитридов гафния и титана и выполняют ключевую роль в соединении нанослоёв, обеспечивая целостность и стабильность покрытия.

Эти важные результаты обладают несомненной научной новизной, имеют большое научно-практическое значение для дальнейшего развития науки и техники в области биомедицинского материаловедения.

3. Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая и практическая значимость работы не вызывает сомнения, и заключается в создании научно-технологических решений для получения биоактивных материалов для травматологии и медицины, которые позволяют придавать биоактивные свойства материалам разной физической природы обработкой потоком низкоэнергетических ионов наноструктурированных материалов. Конкретно научная ценность, теоретическая и практическая значимость результатов работы заключается в следующих положениях:

1. С применением плазменных технологий разработаны биомедицинские материалы для ортопедии с гафниево-титановыми нитридными многослойными 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, обладающие 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, цитосовместимостью, повышенными прочностными

характеристиками и гигроскопичностью, с пределом прочности при растяжении 12 – 15 МПа, температурой сваривания, не менее 104 °С и гигроскопичностью не более 27 %.

2. С помощью плазмы разработаны биомедицинские материалы для травматологии с наноструктурированными гафний-титановыми нитридными многослойными покрытиями толщиной слоя до 14-25 нм и общей толщиной покрытий 2-5 мкм на основе титана марки ВТ6, обладающие высокой микротвёрдостью поверхности, цитосовместимостью, барьерными свойствами в отношении токсического ванадия, коррозионной стойкостью и устойчивостью к средствам стерилизации.
3. Установлены параметры ВЧЕ плазменной обработки потоком низкоэнергетических ионов аргона и азота в соотношении 70:30, соответствующие следующим величинам: энергия ионов $W_i = 50-100$ эВ при плотности ионного тока на поверхности $J_i = 0,825$ А/м², времени обработки 20 мин и давлении 26,6 Па, позволяющие активировать поверхность гафний нитридного HfN слоя покрытия с целью повышения выхода нанокристаллитов нитрида гафния и их взаимодействия с болезнетворной микрофлорой.
4. Установлены и экспериментально подтверждены величины параметров конденсации гафний-титановых нитридных HfN+TiN многослойных покрытий на полимерную и металлическую матрицы. Давление азота составляет 0,2 Па, опорное напряжение – 230 В, при частоте вращения манипулятора 2,0 мин⁻¹ и токах дуговых испарителей гафния 2Х75 А, титана 60 А. Скорость конденсации нитрида титана TiN при этом составляет 1,25 нм/с, а нитрида гафния HfN – 0,44 нм/с.
5. Математическим моделированием установлено, что процесс модификации многослойного наноструктурированного гафний-титанового нитридного HfN+TiN покрытия происходит за счет потока низкоэнергетических ионов из ВЧЕ разряда с энергией ионов $W_i = 50-100$ эВ и плотностью ионного тока $J_i = 1 - 1,5$ 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. Достижением и заслугой автора является внедрение результатов диссертационной работы в ООО «ПТО Медтехника» (г. Казань) и ООО «Кожевник» (г. Казань). Экономический эффект от внедрения биомедицинского материала на основе титана с многослойным покрытием из нитридов титана и гафния с обработкой низкоэнергетическими ионами в производстве ООО «ПТО «Медтехника» составляет 6,231351 млн. руб. в годовом исчислении, в производстве ООО «Кожевник» - 1,2 млн. рублей, суммарно – 7,45 млн. рублей.

Практическая значимость работы подтверждается, как внедрением результатов работы в технологии, применяемые в реальном секторе экономики, так и объектами интеллектуальной собственности автора, которая включает 5 патентов РФ.

4. Степень обоснованности и достоверности научных положений, результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Обоснованность и достоверность научных положений, результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации М.М. Гребенщиковой, не вызывает сомнений, подтверждается экспериментально и документально, как использованием стандартных и апробированных методик испытаний согласно ГОСТам, так и специализированных методов исследований свойств биомедицинских материалов и покрытий для травматологии и ортопедии на основе натуральной кожи и металлического титанового сплава, согласованием полученных данных между собой и с опубликованными результатами теоретических и экспериментальных исследований других авторов.

Экспериментальные результаты охватывают физико-механические характеристики, структурные, морфологические и биологические свойства. Для обеспечения достоверности экспериментальных данных использованы методы математической статистики обработки

результатов измерений, сделан расчет доверительных интервалов при оценке средних значений с доверительной вероятностью 0,95–0,97 и проведено планирование эксперимента для оптимизации технологических параметров, для многофакторного анализа данных использован пакет программ Statistica.

Основные выводы диссертации получены лично автором в ходе проведения большого объёма экспериментальных исследований на новейшем оборудовании современными методами, в соответствии с имеющейся научной и патентной литературой. Результаты экспериментов и рекомендации диссертации не противоречат основным фундаментальным законам.

Личный вклад автора не подлежит сомнению. Все результаты исследований, изложенные в диссертации, получены самим автором, при его непосредственном участии или под его руководством. Автору принадлежит основная роль в обосновании и формулировании задач работы, выборе и подходов к их решению, анализе результатов и их обобщении, в выдаче технологических рекомендаций. Основные эксперименты были проведены при непосредственном участии автора. Вклад автора является решающим во всех разделах работы.

5. Оценка содержания диссертации, степень её завершенности и качество оформления

Содержание диссертации полностью раскрывает её цель, посвященную разработке научно-технологических основ создания биомедицинских материалов с многослойными наноструктурированными биоактивными и биостойкими покрытиями из нитридов титана и гафния с помощью плазменных технологий, позволяющих за счёт воздействия потока низкоэнергетических ионов придать им на требуемое время реабилитации биоактивные свойства. Оценка содержания – отлично.

Основное содержание работы изложено на 380 страницах машинописного текста плюс 57 страниц приходится на приложения. Диссертация содержит 88 рисунков и 27 таблиц, список используемой литературы из 442 наименований и состоит из введения, шести глав с ясными и чёткими выводами по главам, заключения, библиографии и 10 приложений с копиями патентов, актов внедрения, расчётов экономического эффекта и других документов по результатам исследований. Текст диссертации изложен грамотным и понятным техническим языком. Таблицы и рисунки адекватны тексту, наглядны и подтверждают научные результаты. Качество оформления – хорошее. Аббревиатуры, формулы и единицы измерения соответствуют принятым стандартам.

Введение содержит обоснование актуальности диссертационного исследования, обусловленной необходимостью создания новых биомедицинских материалов, сочетающих антимикробную активность в отношении патогенной микрофлоры с биосовместимостью и отсутствием аллергенных свойств. Во введении раскрыты элементы научной новизны, охарактеризована теоретическая и практическая значимость полученных результатов, а также представлены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе проанализированы виды материалов медицинского назначения, способы их получения, широко рассмотрены плазменные технологии получения покрытий с целью повышения антимикробных свойств материалов. Описаны свойства титана, гафния и их нитридов. Раскрыто применение нитридов гафния и титана в материаловедении и металлургии с анализом приведенных литературных источников, как в отечественных, так и в зарубежных публикациях. На основе анализа соискателем сделан вывод о перспективности и актуальности выбранного направления и необходимости проведения комплексного исследования биомедицинских материалов, полученных с применением плазменных технологий, сформулированы цель и задачи исследования.

Во второй главе описаны объекты исследования, их состав и характеристики, а также применявшееся плазменное оборудование для получения и модификации многослойных покрытий и придания им биоактивных свойств. Подробно описаны приборы и методы оценки

биологически активных свойств материалов с применением химических методов анализа, методов экстрагирования, методов оценки характеристик металлических и кожных материалов, нормативные документы, устанавливающие требования к ним.

Третья глава содержит результаты разработки и комплексного исследования биомедицинских материалов на металлической и полимерной основе. Особое внимание уделено методологическому обоснованию технологических параметров работы плазменной установки при формировании наноразмерных многослойных покрытий методом конденсации с ионной бомбардировкой. Описаны механизмы формирования слоёв, проведено определение толщин с использованием современных методов анализа. Проведена оценка размерных характеристик и распределения нанокристаллитов в структуре покрытий. Приведены экспериментальные данные по исследованию биологических свойств материалов с покрытием и установлена высокая биосовместимость разработанных наноструктурированных покрытий на основе нитридов титана и гафния, даны барьерные свойства и рассчитана скорость миграции ионов через многослойное наноструктурированное покрытие.

Показано, что полученные результаты работы устанавливают чёткую взаимосвязь между технологическими режимами осаждения, структурой формирующихся покрытий и их конечными функциональными свойствами, что составляет научную основу для целенаправленного создания материалов с заданными биомедицинскими характеристиками.

В четвертой главе приведены важные аспекты исследования, включающие теоретический анализ энергетических параметров неравновесной низкотемпературной плазмы и современных методов диагностики плазменных характеристик. Ёмкий научный интерес представляют результаты системного исследования влияния комбинированного потока низкоэнергетических ионов аргона и азота на функциональные свойства многослойных нитридных покрытий системы Hf-Ti-N. Экспериментально доказана возможность управления динамикой биоактивности покрытий во времени за счёт варьирования параметров плазменной модификации, что открывает перспективы для создания материалов с регулируемыми биологическими свойствами.

Пятая глава посвящена физико-математическому моделированию процессов, приводящих к появлению биологически активных свойств покрытий. Детально охарактеризован процесс формирования столбчатых кристаллов нитрида гафния при конденсации наноструктурных многослойных покрытий. Научно обоснованы закономерности модификации покрытий под воздействием низкоэнергетической ионной бомбардировки. Значимым результатом является разработка комплексной теоретической модели, основанной на методах молекулярной динамики, которая адекватно описывает процессы взаимодействия ионных потоков с многослойными наноструктурированными системами и позволяет прогнозировать их функциональные характеристики.

В шестой главе реализован переход от фундаментальных экспериментальных исследований к практическим решениям – сформулированы научно-технологические основы создания биомедицинских материалов нового поколения для травматологии и ортопедии. Продемонстрирована успешная интеграция разработанных плазменных технологий в реальное производство, подтвержденная расчётами экономической эффективности. Внедрение результатов работы на предприятиях кожной и медицинской промышленности показало значительный хозяйственный эффект, что подчеркивает высокую практическую значимость проведенных исследований.

В заключении осуществлена систематизация полученных научных результатов. Показано, что ключевыми достижениями следует считать: установление оптимальных режимов работы плазменного оборудования для синтеза биоактивных покрытий; разработку методик контроля скорости миграции и размерных характеристик нанокристаллитов нитрида

гафния; создание технологий управления скоростью и объёмом высвобождения биоактивных компонентов из наноструктурированных покрытий. Засвидетельствовано что, полученные результаты вносят существенный вклад в развитие научных основ современного биоматериаловедения и имеют важное значение для медицинской практики.

Приложения содержат дополнительные материалы к диссертационной работе, в том числе, режимы работы и чертежи плазменных установок, основные характеристики объектов исследования, результаты внедрения, патенты автора.

Таким образом, структура диссертации логична и последовательна, главы взаимосвязаны и засвидетельствованы выводами, сделано обоснованное заключение. Заглавие диссертации соответствует её содержанию. Диссертация, в целом, представляет собой завершённый труд, оформленный в соответствии с требованиями ВАК РФ. Поставлена цель и решены научно-исследовательские и практические задачи, получены существенные экспериментальные результаты, обладающие научной новизной и практической значимостью. Основные результаты опубликованы в ведущих рецензируемых научных журналах из Перечня ВАК, а также в изданиях, индексируемых в международных базах данных. Результаты апробированы на конференциях различного уровня, и внедрены в промышленность, что развивает сферу применения медицинского материаловедения. Работа выполнена на высоком научном уровне, представляет значительную ценность для науки и практики и будет интересна научной общественности.

6. Соответствие диссертации паспорту научной специальности

Содержание работы показывает, что диссертация соответствует паспорту научной специальности 2.6.17 - Материаловедение (технические науки) согласно ВАК Минобрнауки РФ по следующим подпунктам:

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.

7. Подтверждение опубликования результатов диссертации в научных изданиях

Основные результаты диссертации опубликованы в 94 научных изданиях, в том числе, из них: 38 – в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ; 3 – входящих в международные базы Scopus и WoS; 7 – в журналах, входящих в ядро РИНЦ; 10 – в журналах, входящих в международную базу Chemical abstracts; 5 патентах; а также тезисах докладов на многочисленных научных конференциях, в том числе с международным участием.

8. Соответствие содержания автореферата основным идеям и заключению диссертации

Автореферат отражает и полностью раскрывает цель и основное содержание и заключение диссертации, а также соответствует её структуре.

9. Замечания и критический анализ содержания работы

1. В гл. 3 и 4 диссертации не представлено исследование других волокнистых и

полимерных материалов, принципы их взаимодействия с ионно-плазменными покрытиями. Интересно узнать, полезно ли и целесообразно, увеличить номенклатуру изделий медицинского назначения с регулируемыми свойствами за счёт расширения видов разрабатываемых материалов?

2. Как в гл. 4 прослеживается и доказывается связь проведенных исследований энергии ионов в струйном ВЧ-разряде пониженного давления с материалом всей диссертации?
3. В гл. 6 и приложениях приведены результаты расчета экономического эффекта от разработанной технологии получения биомедицинских материалов. Имеются ли медицинские изделия, изготовленные по этой технологии, и их внедрение в медицинские клиники?
4. На стр. 230 (4-ая строка снизу) автор пишет «...Проходя через слой положительного заряда толщиной 2-5 мм у поверхности покрытия, ионы ускоряются в этом слое и приобретают энергию до 50-100 эВ...». Благодаря чему и за счёт чего ионы приобретают энергию до 100 эВ около образца?
5. На рисунке 3.29 (гл. 3, стр.148) представлена цветная фотография ионного СЭМ среза многослойного гафний-титанового нитридного покрытия толщиной 3 мкм на поликристаллическом корунде Al_2O_3 и верхним углеродным слоем, с разрешающей способностью электронного изображения во вторичных электронах, вполне достаточной для визуализации нанокристаллитов с ранее установленными автором размерами в диапазоне 6-20 нм. Однако на срезе их не видно. С чем это может быть связано?
6. Почему в диссертации приняты рабочие диапазоны размеров нанокристаллитов в пределах 6-20 нм, представленные в заключении на стр. 315 (п. 8), хотя судя по снимкам СЭМ во вторичных электронах (рис. 3.24 – 3.26, стр. 141 -143), в покрытии имеются нанобъекты размером около 4 нм?
7. Интересно выяснить, стоит ли делать сравнительную характеристику предлагаемого метода создания биомедицинских материалов с наноструктурированными многослойными биоактивными и биостойкими покрытиями с применением инновационных плазменных технологий, таких как, обработка их поверхности ВЧЕ разрядом пониженного давления, с другими современными плазмохимическими методами?

Вышеприведенные замечания носят субъективный характер, и в целом, не снижают высокого научного уровня работы.

10. Заключение

В целом, диссертационная работа Марины Михайловны Гребенщиковой «Научно-технологические основы создания биомедицинских материалов с многослойными наноструктурированными биоактивными и биостойкими покрытиями с применением плазменных технологий» является завершённой научно - квалификационной работой, в которой на основании теоретических и экспериментальных исследований, выполненных автором на высоком исследовательском уровне, изложены новые научно обоснованные разработки для решения ряда важнейших научных и прикладных задач производства материалов для травматологии и ортопедии, имеющих большое хозяйственное значение, которые заключаются в создании и внедрении новейших технологических процессов в кожевенное производство при изготовлении протезно-ортопедической продукции, а также в производство изделий медицинского назначения, с применением метода получения наноструктурированных многослойных биоактивных и биостойких покрытий из нитридов

титана и гафния и модификации их в плазменном потоке низкоэнергетических ионов с целью регулирования биоактивности на необходимое требуемое время реабилитации человеческого организма, что позволяет сохранить жизнь и трудовые ресурсы страны.

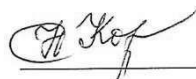
Считаю, что представленная к защите диссертация соответствует всем требованиям п. 9 «Положения о присуждении учёных степеней» ВАК Минобрнауки РФ, предъявляемым к докторским диссертациям (утверждено Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013), а её соискатель, Марина Михайловна Гребенщикова, обладает необходимыми научными достижениями и заслуживает присуждения учёной степени доктора технических наук по специальности 2.6.17. Материаловедение.

Я, Корнеева Наталья Витальевна, согласна на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета и их дальнейшую обработку.

Официальный оппонент

Доктор технических наук, старший научный сотрудник
федерального государственного бюджетного
учреждения науки «Федеральный исследовательский
центр химической физики им. Н. Н. Семёнова
Российской академии наук»

«18» сентября 2025 года



Н.В. Корнеева

Подпись Н.В. Корнеевой удостоверяю

Учёный секретарь ФИЦ ХФ РАН
кандидат физико-математических наук



Михалёва Мария Геннадьевна

Корнеева Наталья Витальевна, доктор технических наук, (05.19.01 - Материаловедение производств текстильной и лёгкой промышленности; 05.17.06 - Технология и переработка полимеров и композитов), старший научный сотрудник федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова Российской академии наук» (ФИЦ ХФ РАН).

Почтовый адрес: 119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4,

тел. +7(499)135-78-48

e-mail: natakorneeva@mail.ru

Вход. № 05-8774
«13» 01 2026 г.
ПОДПИСЬ 