

**Отзыв официального оппонента доктора технических наук Коваля
Николая Николаевича на диссертационную работу 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**

1. Актуальность исследования

Диссертационная работа Гребенщиковой М.М., посвящена разработке научно-технологических основ создания биомедицинских материалов с многослойными наноструктурированными биоактивными и биостойкими покрытиями с применением плазменных технологий. Данная работа направлена на решение проблемы, связанной с созданием материалов, обладающих как биостойкими, так и биоактивными свойствами за счет использования плазменных технологий, а именно, технологии ионно-плазменного нанесения наноструктурированных покрытий и их модификации с помощью потока низкоэнергетических ионов.

Актуальность данной работы обусловлена рядом факторов:

- в современных условиях развития медицинского материаловедения особую значимость приобретают технологии плазменной обработки материалов, которые позволяют существенно изменять характеристики традиционных материалов, используемых в производстве изделий для травматологии и ортопедии;
- как протезно-ортопедическое производство, так и производители изделий медицинского назначения заинтересованы в использовании отечественных инновационных материалов в своем производстве. Результаты диссертационной работы внедрены в производство;
- существующие подходы к решению проблемы антибиотикорезистентности обладают существенными ограничениями и чаще всего связаны с использованием комплексных лекарственных форм. Это усугубляет проблему, повышая толерантность микроорганизмов к фармпрепаратам. Свойства новых материалов, их наноструктура, сформированная с применением плазменных технологий, позволяют в контакте

с организмом угнетать жизнедеятельность болезнетворной микрофлоры; регулировать продолжительность биоактивных свойств в медицинских изделиях травматологии и ортопедии; обеспечить защиту человеческого организма от миграции токсических химических элементов, применяемых в сплавах замещающих конструкций.

Плазменные и ионные технологии имеют большой потенциал в регулировании времени сохранения свойств активности биомедицинских материалов, что в итоге сокращает реабилитацию и снижает затраты на лечение.

Таким образом, диссертация Гребенщиковой М.М. обладает требуемой актуальностью, а её цель, заключающаяся в создании новых биомедицинских материалов с биостойкостью и регулируемой биоактивностью, является своевременной и важной для достижения российского приоритета в этом перспективном направлении научных и научно-технических исследований.

2. Степень обоснованности научных положений, результатов и выводов

Представленные в диссертации Гребенщиковой М.М. научные положения, выводы и рекомендации отличаются высокой степенью обоснованности, что обусловлено следующим:

- в работе проведен комплексный анализ современного состояния проблемы, включающий как теоретические аспекты плазменной модификации поверхностей, так и практические приложения плазменных технологий;
- проведены комплексные экспериментальные исследования характеристик биомедицинских материалов с многослойными наноструктурированными покрытиями, содержащими нанокристаллиты нитридов гафния, активированные потоком низкоэнергетических ионов, включая толщину, структуру формирующихся слоев, химический состав, активность и скорость миграции нанокристаллитов, влияние осажденных слоев на характеристики подложки и готового материала;
- положения о механизме миграции нанокристаллитов, сформулированные в результате экспериментальных исследований, подтверждены результатами моделирования;
- проведена верификация результатов путем сравнения с результатами других авторов и собственными экспериментальными данными;
- разработанные автором новые биомедицинские покрытия нашли практическое применение, что доказывает их полезные функциональные свойства.

Таким образом, научные положения, представленные в исследовании, имеют достаточную для диссертации доказанность, достоверность и обоснованность.

3. Научная новизна

К наиболее значимым новым научным и научно-техническим результатам, на мой взгляд, можно отнести:

1. В работе показано, что модификация коллагенового материала потоком низкоэнергетических (десятки электронвольт) ионов аргона на этапе, предвещающем нанесение покрытий, приводит к формированию на поверхности подслоя из активированных концевых групп коллагена и повышению упорядоченности структуры, что обеспечивает повышение адгезионной прочности синтезируемых покрытий, а также улучшение свойств их биостойкости и биоактивности.
2. Поток низкоэнергетических ионов аргона позволяет модифицировать многослойные покрытия из нитридов гафния и титана с высокой адгезионной прочностью, придавая им необходимые для биомедицинского материала биостойкость и биоактивность. Бомбардировка гафниевого нитридного покрытия низкоэнергетическими ионами Ar^+ приводит к ослаблению связей между нанокристаллитами и покрытием и облегчает их десорбцию в жидкие биологические среды.
3. В структуре полученных вакуумно-дуговым испарением гафниево-титановых многослойных нитридных покрытий, выявлены слои кристаллов замещения состава $HfTiN_2$, формирующиеся при непрерывном совместном осаждении нитридов гафния и титана и соединяющие нанослой этих нитридов.
4. Разработаны научные основы и технологические подходы к созданию биомедицинских материалов с биостойкостью и биоактивностью, которые обеспечены наличием многослойного покрытия из нитридов титана и гафния, а также тем, что за счет регулирования мощности потока низкоэнергетических ионов аргона и азота эти покрытия приобретают биоактивные свойства при контакте с жидкими средами на определенный (до 30 суток) временной интервал.

Полученные в результате проведенных исследований результаты представляют собой новое направление в материаловедении биомедицинских материалов, имеют важное научно-практическое значение для дальнейшего развития науки, техники и технологии.

4. Теоретическая и практическая значимость

Теоретическая значимость работы заключается в существенном развитии представлений о формировании наноразмерных слоев на органической и металлической подложках, а также в создании подходов к получению биологически активных биомедицинских материалов с применением плазменных технологий, позволяющих придавать биоактивные свойства наноструктурированным материалам при их обработке потоком низкоэнергетических ионов, генерируемых в плазме ВЧ разрядов.

Практическая значимость подтверждается внедрением результатов диссертационного исследования в технологии, применяемые в реальном секторе экономики – на предприятиях, производящих как металлические изделия медицинского назначения, так и кожаные материалы для ортопедии и травматологии, а именно в ООО «ПТО Медтехника» г. Казань, ООО «Кожевник» г. Казань с суммарным экономическим эффектом 7,45 млн. рублей.

5. Содержание диссертации

Диссертация содержит шесть глав, введение, заключение, список использованной литературы из 442 наименований, десять приложений. Диссертация изложена на 380 страницах машинописного текста, имеет в составе 88 рисунков и 27 таблиц.

Во введении сформулированы цель, задачи исследования, обосновывается актуальность исследования для материаловедения, а также приведены научная новизна и защищаемые положения.

Первая глава носит обзорный характер, содержит подробный анализ современных направлений в получении биоактивных, барьерных, биостойких материалов и покрытий различными методами, подробно описаны плазменные методы получения и модификации таких материалов. Описаны основные функции таких покрытий, а также свойства гафния и его нитридов, проведен анализ отечественного и зарубежного опыта применения и исследования этого металла и его соединений. По результатам литературного обзора сформулированы цель и задачи диссертации.

Во второй главе изложено описание экспериментальных приборов для исследования характеристик материалов, приведены схемы плазменных установок, описаны методики и объекты исследования. Приведено описание биотестов, методов оценки характеристик металлических и кожаных материалов, нормативные документы, устанавливающие требования к ним.

Третья глава посвящена комплексному исследованию процессов синтеза и биомедицинских характеристик многослойных наноструктурированных покрытий на основе нитридов гафния (HfN) и титана (TiN). Проведен расчет

области конденсации в ионно-плазменной установке ННВ-6,6 И1, за счет чего проведена оптимизация процесса осаждения покрытий. Разработан метод синтеза многослойных наноструктурированных покрытий из нитридов гафния и титана, исследованы механизмы их конденсации и роста. Проведены экспериментальные исследования возможности получения многослойных покрытий из нитридов гафния и титана на различных подложках (металлы, керамика, натуральная кожа). Изучены структура, состав и физико-механические характеристики (твердость, адгезия, наноструктура) покрытий. Проведено исследование биомедицинских свойств, материалы с покрытиями протестированы на биосовместимость, биологическую стойкость (устойчивость к воздействию биологических сред) и безопасность. Для металлических имплантатов с покрытиями изучена зависимость их свойств от режимов нанесения (параметров осаждения). Для материалов на основе натуральной кожи с покрытиями подтверждена безопасность и улучшенные эксплуатационные характеристики. Представленные результаты исследования биологических свойств наноструктурированных покрытий из нитридов титана и гафния подтверждают биосовместимые свойства разработанных покрытий, а исследование физических и химических свойств – их наноструктуру и барьерные свойства, полезные для применения в медицине.

В четвертой главе автор приводит теоретические исследования энергетических параметров неравновесной плазмы пониженного давления и основные приемы измерения параметров плазмы. Исследованы параметры неравновесной высокочастотной (ВЧ) плазмы, разработан специальный анализатор для измерения энергий и плотности потока ионов, бомбардирующих подложку. Установлено, что варьирование энергии и плотности ионного тока позволяет эффективно очищать и активировать поверхности подложек разной природы (металлы, керамика, полимеры), что улучшает адгезию покрытий. Показано, что ионная бомбардировка в процессе осаждения существенно влияет на формирование наноструктуры покрытий (размер кристаллитов, плотность), повышает их механическую прочность и износостойкость. Также представлены результаты исследования влияния потока низкоэнергетических ионов аргона и азота на биологическую активность многослойных нитридных гафниево-титановых покрытий, подтверждена биоактивность полученных покрытий на срок до 900 часов в зависимости от параметров модификации. На основе экспериментальных данных предложена модель, описывающая механизм формирования нанокомпозитного покрытия при воздействии потоков конденсирующихся частиц из плазмы дугового разряда и модифицирующих низкоэнергетических ионов из ВЧ-плазмы.

Таким образом, в главе установлено, что поток низкоэнергетических (до 100 эВ) ионов является критически важным инструментом, позволяющим целенаправленно улучшать структурные, физико-механические и биологические характеристики многослойных нитридных гафниево-титановых покрытий для биомедицинского применения.

В пятой главе описан механизм формирования столбчатых кристаллов гафниевого нитридного покрытия в процессе конденсации наноструктурированных многослойных покрытий, дополнительная обработка потоком низкоэнергетических ионов аргона, генерируемых в ВЧ-разряде пониженного давления, проведена теоретическая оценка условий модификации многослойных наноструктурированных покрытий на основе нитридов гафния и титана и представлена модель низкоэнергетической ионной бомбардировки покрытия с применением метода молекулярной динамики.

В шестой главе сформулированы научные основы получения биомедицинских материалов для травматологии и ортопедии с применением плазменных методов. Продемонстрировано практическое применение и важность исследования – приведен подробный расчет экономического эффекта применения разработанных материалов в условиях реального производства – на кожевенном производстве и на заводе по производству медицинских изделий.

В заключении подведены итоги работы, сделаны акценты на основных результатах диссертационной работы: установленных параметрах работы плазменных установок для получения биологически активных материалов, проведенной оценке размеров нанокристаллитов нитрида гафния и регулирования скорости их выхода из наноструктурированных покрытий.

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

Достоверность научных положений, выводов и рекомендаций в работе подтверждается применением современных измерительных средств и апробированных методик испытаний согласно ГОСТ, а также использованием в исследованиях экспериментальных методов доказательств достоверности результатов. Достоверность результатов подтверждается также их апробацией на практике и сопоставлением результатов исследований с результатами других авторов.

Результаты работы прошли необходимую **апробацию** на конференциях различного уровня, представлены в 94 научных **публикациях**, из них 38 – в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК 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, 4 патентах.

Структура работы логична и последовательна, главы взаимосвязаны. Содержание работы дает основание утверждать, что диссертация **соответствует паспорту специальности 2.6.17. Материаловедение.**

6. Критический анализ содержания работы.

При всех достоинствах представленной работы, имеется ряд вопросов и замечаний:

1. Струйный ВЧЕ-разряд пониженного давления имеет значительное количество факторов воздействия на твердое тело, почему в работе утверждается, что основным является поток низкоэнергетических (до 100 эВ) газовых ионов?

2. За счет чего происходит ослабление связей нанокристаллитов нитрида гафния (6-20 нм) с поверхностью покрытия из столбчатого нитрида гафния и выход их в раствор хлорида натрия при 30 суточной экстракции?

3. В диссертационном исследовании за один из основных параметров при разработке покрытия принята его микротвердость. Почему именно микротвердость принята в диссертации как определяющий характеристики покрытия параметр?

4. В диссертации приведены две схемы энергоанализаторов для измерения энергии ионов в струйном ВЧ разряде пониженного давления (разделы 4.1.2 и 4.1.3 на стр. 198-201), но в диссертации нет экспериментальных данных по измерению энергии ионов этими энергоанализаторами для конкретных режимов работы плазмогенераторов.

5. На стр. 223 диссертации сказано: «Потенциал на электростатическом зонде внутри пористого объема зависит от размеров пор материала, значение его составляет от 0,5 до 10 В, что коррелирует с ВАХ несамостоятельного разряда на участке А-В. Это говорит о зажигании несамостоятельного разряда без положительного столба внутри пор.» Эти рассуждения требуют экспериментального подтверждения, тем более, что этим в дальнейшем объясняется объемная плазменная обработка пористых материалов.

6. На стр. 226 диссертации, где речь идет об увеличении гидрофильности образцов, активированных потоком низкоэнергетических ионов, сказано: «... при активации аргоном, Ar внедряется на глубину наружного слоя покрытия (до 40 нм) и возникают захоронённые слои аргона, разрывающие связи структуры материала. При внедрении ионов аргона происходит разрыв связей и возникновение на них новых активных связей, содержащих кислород, за счёт

чего и повышается гидрофильность». К сожалению, эти рассуждения не имеют прямых доказательств.

7. На мой взгляд глава 6 диссертации перегружена излишне подробными технико-экономическими расчётами эффективности внедрения в конкретное производство продукции из металлического и кожаного биомедицинского материала, разработанного автором диссертации. Эти расчёты можно было бы привести, например, в Приложении к диссертации.

Вышеприведенные замечания носят частный характер, не снижая высокого уровня работы в целом и не подвергая сомнению её научную и практическую ценность.

7. Соответствие диссертации критериям ВАК РФ

Диссертация Гребенщиковой Марины Михайловны отвечает всем требованиям ВАК Российской Федерации к докторским диссертациям: поставлена и решена важная научная проблема, получены существенные результаты, обладающие научной новизной и практической значимостью, основные результаты опубликованы в ведущих рецензируемых научных журналах, индексируемых в международных базах и из Перечня ВАК РФ, результаты апробированы на конференциях различного уровня и внедрены в промышленное использование.

Считаю, что представленная диссертация является законченной научно-квалификационной работой и полностью удовлетворяет всем критериям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК Минобрнауки РФ, предъявляемым к докторским диссертациям (утверждено Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013).

Заключение

Исследование Гребенщиковой М.М. отличается научной новизной, теоретической значимостью и практическим потенциалом. Автореферат соответствует структуре диссертации и полностью раскрывает ее содержание. Достигнутые результаты автора полностью соответствуют поставленным целям и задачам, а диссертация содержит мотивированные выводы и заключения по всем аспектам выполненной работы и предложения по их использованию в науке и технологиях.

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 кожаное производство при изготовлении протезно-

ортопедической продукции, а также в производство изделий медицинского назначения, с применением метода получения многослойных наноструктурированных покрытий и модификации их свойств в плазменных образованиях с целью регулирования биоактивности и биосовместимости.

Диссертационная работа Гребенщиковой Марины Михайловны «Научно-технологические основы создания биомедицинских материалов с многослойными наноструктурированными биоактивными и биостойкими покрытиями с применением плазменных технологий» представляет собой завершённую научно - квалификационную работу, выполненную на высоком научном и научно-техническом уровне, а автор работы Гребенщикова Марина Михайловна. обладает необходимыми научными достижениями и заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.17. Материаловедение.

Главный научный сотрудник лаборатории плазменной эмиссионной электроники Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук (ИСЭ СО РАН), доктор технических наук по специальности 05.27.02 – вакуумная и плазменная электроника, профессор по кафедре физики плазмы.

22.12.2025 г.



Коваль Николай Николаевич

Адрес: Россия, 634055, г. Томск, проспект Академический, 2/3,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук
(ИСЭ СО РАН).

Телефон: +7(3822) 49-15-44. Адрес электронной почты: nn.koval@hcei.ru

Я, Коваль Николай Николаевич, даю согласие на обработку моих персональных данных, связанную с защитой диссертации и оформлением аттестационного дела Гребенщиковой М.М.



Коваль Николай Николаевич

Подпись Ковалёв Н.Н. удостоверяю:

Заместитель директора по научной работе
ИСЭ СО РАН, ф.и.н.



9



Батраков Александр Владимирович

Вход. № 05-0775
« 13 » 01 2026
Подпись 