

## **ОТЗЫВ**

официального оппонента на диссертационную работу

Папынова Евгения Константиновича **«Формирование и взаимосвязь структурно-фазовых характеристик и свойств функциональных керамик при искровом плазменном спекании»**, представленную на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности

2.6.17. Материаловедение (технические науки)

### **Актуальность исследования:**

Современное развитие значимых отраслей – атомной энергетики, авиационного двигателестроения, медицинской диагностики и терапии и др., сдерживается отсутствием материалов, способных надежно функционировать в экстремальных условиях эксплуатации. Керамические материалы, обладающие уникальным сочетанием термической, химической, радиационной стойкости и биосовместимости, рассматриваются в качестве ключевого звена для преодоления этих ограничений. Среди методов получения функциональных керамик технология искрового плазменного спекания (ИПС) выделяется благодаря возможности значительного сокращения времени и температуры обработки при достижении высокой плотности и заданного комплекса свойств. Однако, как справедливо отмечает автор, систематизированных знаний о физико-химических закономерностях, управляющих структурно-фазовыми превращениями в неравновесных условиях ИПС, на сегодняшний день недостаточно. Отсутствие апробированных технологических решений для изготовления функциональных керамических композитов и изделий сдерживает широкое промышленное внедрение данного метода. Диссертационная работа Папынова Е.К., направленная на наработку таких решений, обладает безусловной актуальностью как в фундаментальном, так и в прикладном аспектах.

### **Общая характеристика работы:**

Диссертация представляет собой фундаментальное исследование, охватывающее полный цикл создания функциональных керамических материалов – от целенаправленного синтеза прекерамических порошков до разработки технологических способов изготовления опытных изделий. Объектами исследования избраны четыре класса керамических систем, востребованных в

высокотехнологичных секторах промышленности: алюмосиликатные (для иммобилизации радионуклидов), перовскитоподобные (для фиксации стронция-90), карбидокремниевые (для высокотемпературных узлов газотурбинных двигателей) и оксидные (для радиационной защиты и биомедицинских приложений). Структура работы подчинена единой логике: для каждого класса материалов последовательно исследованы кинетика консолидации исходных порошков и реакционных смесей, особенности фазообразования под действием электроимпульсного разогрева, взаимосвязь режимов спекания с формированием микроструктуры, физико-механические и функциональные характеристики, а также разработаны способы получения изделий сложной геометрии. Методологическая база исследования включает комплекс современных физико-химических методов, среди которых особо следует отметить методы синхротронного дифракционного анализа в режимах *in situ*, позволившие в реальном времени проследить динамику фазовых превращений, а также растровую и просвечивающую электронную микроскопию высокого разрешения, рентгеновскую микротомографию, широкий спектр механических и функциональных испытаний. Такой системный подход обеспечил получение достоверных и воспроизводимых результатов, завершающихся созданием опытных образцов изделий, успешно прошедших эксплуатационные и биологические испытания.

#### **Научная новизна:**

В диссертации получен ряд новых научных результатов, среди которых наиболее значимыми, с моей точки зрения, являются:

– Установление принципиально различных механизмов консолидации для высокодисперсных алюмосиликатов и грубодисперсных реакционных смесей в условиях ИПС. Впервые экспериментально доказано, что спекание синтетических цеолитов, насыщенных цезием, протекает по одностадийному сценарию, характерному для наноразмерных систем, тогда как усадка смесей  $\text{SrCO}_3$  и  $\text{TiO}_2$  имеет многостадийный характер, обусловленный последовательными процессами перегруппировки частиц, деструкции карбоната, образования промежуточных фаз и завершающего реакционного взаимодействия. Эти выводы подкреплены данными *in situ* синхротронной дифракции.

– Разработка физико-химических основ формирования неразъемных соединений в функционально-градиентных композитах SiC-керамика – жаропрочный сплав. Предложен и верифицирован механизм, включающий миграцию легкоплавкого Ag в пористую структуру керамики, диффузию Ti и Mo с образованием полиморфных модификаций  $\alpha$ -Ti,  $\beta$ -Ti и сложного карбида  $\text{MoTiC}_2$ , что обеспечивает не только адгезионное сцепление, но и эффективную компенсацию термических напряжений за счет формирования дисперсионно-упрочненных микрослоев.

– Обоснование перспективности применения ИПС для получения биосовместимых и радиозащитных керамических материалов. Впервые продемонстрирована высокая эффективность  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  керамики для поглощения рентгеновского излучения в диапазоне энергий, критически важном для радиотерапии, и доказана ее способность предотвращать морфологические повреждения структур глаза на моделях *in vivo*. Для биокерамических систем на основе  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  впервые установлен механизм *in situ* формирования кальций-фосфатных фаз (гидроксиапатита, ортофосфата кальция) в условиях ИПС и подтверждена их остеоинтеграционная активность в экспериментах *in vivo*.

– Введение в научный оборот новых композитных керамических систем  $\text{SrTiO}_3/\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  и  $\text{SrTiO}_2/\text{Y}_2(\text{Zr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4})_2\text{O}_{6.99}$ , предназначенных для иммобилизации продуктов распада стронция-90. Доказано, что эти материалы обладают высокой гидролитической стойкостью (скорость выщелачивания ионов  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  соответствует нормативным требованиям), причем механизм выщелачивания носит преимущественно диффузионный характер с поверхности керамики, без деструкции кристаллической структуры.

#### **Теоретическая значимость:**

Теоретическая значимость работы заключается в развитии научных представлений о физико-химических закономерностях формирования функциональных керамик в неравновесных условиях искрового плазменного спекания. Автором впервые предложены и экспериментально обоснованы механизмы консолидации для различных типов порошковых систем: одностадийный – для высокодисперсных алюмосиликатов, и многостадийный – для грубодисперсных реакционных смесей  $\text{SrCO}_3$  и  $\text{TiO}_2$ . Установлены механизмы

формирования неразъемных соединений в функционально-градиентных композитах керамика-металл, основанные на межфазных взаимодействиях с образованием дисперсионно-упрочненных микрослоев ( $\alpha$ -Ti,  $\beta$ -Ti, MoTiC<sub>2</sub>). Разработаны теоретические представления о механизмах образования и термостабильности биоактивных кальций-фосфатных фаз в оксидных керамических системах, а также о механизмах выщелачивания иммобилизованных радионуклидов. Установленные корреляционные зависимости между структурно-фазовыми характеристиками и функциональными свойствами керамик формируют теоретическую базу для прогнозирования эксплуатационных характеристик изделий, получаемых методом ИПС.

#### **Практическая значимость:**

Практическая значимость работы выражена в создании технологических решений для пяти классов функциональных керамик, доведенных до уровня опытных образцов, апробированных и внедренных в производство и образование. Для атомной отрасли разработана алюмосиликатная керамика на основе поллуцита для иммобилизации цезия, на основе которой созданы активные зоны источников ионизирующего излучения (решения защищены патентами РФ). Для авиадвигателестроения предложены технологические подходы к формированию функционально-градиентных материалов SiC-керамика – жаропрочный сплав, включая образец-демонстратор лопатки турбины, востребованные в деятельности «ОКБ им. А. Льюльки». Для медицинской практики разработаны радиозащитное изделие для глаз на основе керамического оксида тантала, рекомендованное к клиническому применению, и биокерамика на основе оксида алюминия и оксида циркония с остеоинтеграционными свойствами (решения защищены патентами РФ). Результаты внедрены в учебный процесс ДВФУ.

#### **Достоверность полученных результатов:**

Высокая степень достоверности научных положений и выводов обеспечивается комплексным применением современных и взаимодополняющих методов анализа, включая рентгенофазовый анализ (в том числе с использованием синхротронного излучения в режиме «дифракционного кино» и микрофокусного сканирования), растровую и просвечивающую электронную микроскопию, термогравиметрический анализ, дилатометрию, а также стандартизированные

методики определения физико-механических и функциональных характеристик. Воспроизводимость экспериментальных данных, их согласованность с результатами, представленными в мировой научной литературе, и успешные испытания опытных образцов в реальных условиях эксплуатации служат дополнительным подтверждением обоснованности полученных результатов.

#### **Замечания по диссертационной работе:**

При общей высокой оценке выполненного исследования следует высказать ряд замечаний и пожеланий:

1. По главе 3 (Алюмосиликатная керамика). В работе проведен сравнительный анализ различных методов спекания (ХПС, МС, ГП, ИПС) для цеолита Na-Y, однако не отражено, проводилось ли сопоставление синтезированного цеолита Na-A с его промышленным (коммерческим) аналогом в качестве сырьевой основы для получения керамики с целью иммобилизации цезия. Такое сравнение позволило бы оценить целесообразность синтеза прекерамического сырья по сравнению с использованием доступных коммерческих материалов.

2. В главе 3, при разработке опытных образцов источников ионизирующего излучения закрытого типа с керамической активной зоной использован хлорид цезия. Следует отметить, что первичным продуктом при выделении цезия из растворов переработки облученного ядерного топлива является нитрат цезия, тогда как хлорид цезия получают дополнительной обработкой. Использование нитрата цезия позволило бы сократить технологическую цепочку и снизить риск образования вторичных радиоактивных отходов.

3. В главе 4 при исследовании керамики для иммобилизации стронция автор сосредоточился на изучении выщелачивания иммобилизованных радионуклидов и их дочерних продуктов распада. Однако с учетом соотношения периодов полураспада (для пары стронций-90/иттрий-90 оно составляет ~4106) практический интерес представляет иммобилизация и оценка выщелачивания не столько короткоживущих дочерних нуклидов, сколько стабильных конечных продуктов распада (цирконий-90 для стронция-90), накопление которых происходит при длительной эксплуатации источников. Акцент следовало бы сместить на исследование поведения именно этих элементов. Также, продуктом распада

радионуклида цезия-137 является стабильный барий-137, присутствие которого не было изучено в работе.

4. В главе 5 при описании формирования неразъемных соединений SiC-керамики с металлами и сплавами в условиях ИПС не раскрыта роль газовой фазы.

5. В главе 6 выбор LiF в качестве температуропонижающей добавки для спекания Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> керамики не получил развернутого обоснования.

6. В главах 6 и 7 представлен обширный экспериментальный материал биомедицинского профиля. В связи с этим диссертанту следовало бы более четко показать взаимосвязь полученных результатов с областью материаловедения.

Однако, высказанные замечания носят не принципиальный характер и не снижают общей высокой оценки диссертационной работы и не ставят под сомнение обоснованность полученных автором результатов и выводов.

### **Заключение**

Диссертация Папынова Евгения Константиновича является самостоятельным, завершенным научно-квалификационным исследованием, выполненным на высоком научно-техническом уровне. В работе изложены научно обоснованные технические и технологические решения в области получения функциональных керамических материалов методом искрового плазменного спекания, имеющие существенное значение для развития атомной промышленности (иммобилизация радионуклидов и производство радиоизотопной продукции), авиадвигателестроения (высокотемпературные керамические и металл-керамические компоненты), медицинской техники (радиозащитные изделия и биокерамические имплантаты), а также для подготовки кадров высшей квалификации в области материаловедения.

Результаты диссертационной работы, выносимые на защиту, прошли широкую апробацию на российских и международных конференциях, опубликованы в 41 научной работе, включая 20 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК и индексируемых в Web of Science и Scopus (из них 15 статей в журналах первого и второго квартилей), а также в 8 патентах РФ.

По научному уровню, полученным результатам, содержанию и оформлению представленная диссертационная работа удовлетворяет всем требованиям п.п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденном Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор, **Папынов Евгений**

**Константинович**, заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.17. Материаловедение (технические науки).

**Официальный оппонент:**

Милютин Виталий Витальевич, доктор химических наук по специальности 02.00.14. Радиохимия, заведующий лаборатории хроматографии радиоактивных элементов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук

Тел.: +79162447144. E-mail: vmilyutin@mail.ru

Я, Милютин Виталий Витальевич, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Милютин Виталий Витальевич  « 21 » апреля 2026 г.

Подпись д.х.н. Милютина В.В. удостоверяю:

Зав. канцелярией ИФХЭ РАН



Емельянова Н.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН).

Почтовый адрес: 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4

Тел.: +7(495) 955 46 01. E-mail: office@phyche.ac.ru