

На правах рукописи



ПАПЫНОВ ЕВГЕНИЙ КОНСТАНТИНОВИЧ

**ФОРМИРОВАНИЕ И ВЗАИМОСВЯЗЬ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ
ХАРАКТЕРИСТИК И СВОЙСТВ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КЕРАМИК
ПРИ ИСКРОВОМ ПЛАЗМЕННОМ СПЕКАНИИ**

Научная специальность

2.6.17. Материаловедение (технические науки)

Автореферат

диссертации на соискание учёной степени

доктора технических наук

Владивосток, 2026 г.

Работа выполнена в Департаменте ядерных технологий Института наукоемких технологий и передовых материалов (Школы) федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Дальневосточный федеральный университет»

Научный консультант: академик РАН, доктор химических наук, профессор
Сергиенко Валентин Иванович

Официальные оппоненты: **Кашкаров Егор Борисович**,
доктор физико-математических наук, доцент,
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский
Томский политехнический университет»,
заведующий лабораторией

Милютин Виталий Витальевич,
доктор химических наук, ФГБУН Институт
физической химии и электрохимии им.
А.Н. Фрумкина Российской академии наук,
заведующий лабораторией

Нохрин Алексей Владимирович,
доктор физико-математических наук, ФГАОУ ВО
«Национальный исследовательский
Нижегородский государственный университет
имени Н.И. Лобачевского», старший научный
сотрудник

Ведущая организация: ФГБУН Федеральный исследовательский центр
«Кольский научный центр Российской академии
наук»

Защита диссертации состоится «28» мая 2026 г в 14.00 на заседании диссертационного совета 24.2.327.04 (Д 212.125.15) в ФГАОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» (МАИ) по адресу: 121552 г. Москва, ул. Оршанская, д. 3, ауд. 307Б. Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просим направлять по адресу: 125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4, А-80, ГСП-3, МАИ, ученому секретарю диссертационного совета Сковрцовой Светлане Владимировне и по электронной почте: skvortsovasv@mai.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Университета и на сайте https://mai.ru/upload/iblock/767/w9d9cmojmlvqzbn7kh0wxsggmccacs8j0/Dissertatsiya_Papynov.pdf

Автореферат разослан « ____ » _____ 2026 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Сковрцова С.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Современные вызовы стратегически важных отраслей промышленности, таких как атомная (ядерная), авиационная, космическая, медицинская и другие, требуют разработки новых функциональных материалов с уникальными свойствами. Особое внимание уделяется классу керамических материалов и изделий на их основе, которые должны соответствовать высоким требованиям эксплуатационного качества. Решение этих задач возможно за счет создания функциональных материалов с заданными структурно-фазовыми характеристиками, определяющими их уникальные свойства, что может быть достигнуто путем использования нетрадиционных технологических подходов.

Регулирование физико-химических характеристик функциональных керамик может быть обеспечено применением технологии искрового плазменного спекания (ИПС), которая основана на консолидации порошковых систем в неравновесных условиях разогрева за счет импульсного электрического тока. Высокие скорости разогрева и охлаждения, сопровождающиеся активной атомной диффузией, объемным массопереносом и деформационными процессами в твердой фазе, определяют преимущества ИПС. В процессе консолидации, при переходе от дисперсной формы к керамике, становится возможным контроль роста исходных частиц и формируемых зерен, трансформации фазового состава, образования микроструктуры. В условиях ИПС удается сохранить свойства исходного сырья или достичь их синергетического сочетания с характеристиками керамики, что открывает возможности для создания материалов с новым уровнем функциональных и прочих свойств. Ключевое значение для понимания механизмов направленного формирования уникальных свойств функциональных керамик и изделий имеют исследования физико-химических закономерностей процессов ИПС, а также установление корреляционной взаимосвязи между режимами процесса, фазовым составом, микроструктурой и другими характеристиками материалов. Однако для большинства неорганических систем такие сведения отсутствуют, что ограничивает широкое практическое применение данной технологии.

В этой связи актуальность настоящего исследования обусловлена необходимостью восполнения существующих пробелов в теоретических представлениях о закономерностях и механизмах консолидации дисперсных материалов (алюмосиликатных, оксидных, неоксидных и композитных) в условиях ИПС, а также в получении новых научных данных о влиянии режимов процесса на структурно-фазовые превращения, характеристики и свойства формируемых функциональных керамик и изделий на их основе.

В соответствии с этим, в данной работе в качестве ключевых для разработки функциональных керамических материалов, выбраны:

– керамика для технологий обращения с радиоактивными отходами и производства радиоизотопной продукции, обладающая изоморфизмом, химическим сродством и радиационной стойкостью по отношению к

иммобилизованным в ее объеме радионуклидам – альтернатива промышленно производимому радиоактивному стеклу;

– температуростойкая керамика и функционально-градиентные материалы (ФГМ) на ее основе с высокой окислительной устойчивостью и теплопроводностью в экстремальных термомеханически нагруженных условиях эксплуатации для изделий и конструкций авиационных двигателей – альтернатива жаростойким сплавам, ограниченным по температурному диапазону применения;

– высокоплотная керамика с высокой степенью поглощения ионизирующего излучения и биосовместимостью с живым организмом для радиационных диагностических и терапевтических медицинских технологий – альтернатива токсичному свинцу и сплавам;

– синтетическая биокерамика с функцией активации остеосинтеза и структурно-функциональным подобием костной ткани для имплантологии – альтернатива биоинертным медицинским сплавам и натуральным трансплантатам, с часто проявляющейся индивидуальной биологической несовместимостью.

В дополнение к этому результаты диссертационного исследования включают разработку научно-технологических основ для изготовления промышленно востребованных опытных керамических изделий высокого эксплуатационного качества, с применением ИПС, доказывающих эффективность технологии для решения актуальных задач современного материаловедения.

Объекты исследования. Функциональные керамические материалы и опытные изделия, полученные с применением технологии ИПС. В частности, рассматривается алюмосиликатная, оксидная, неоксидная и композитная керамика, а также опытные изделия на ее основе в виде источников ионизирующего излучения, конструктивно подобных элементов для устройств газотурбинного двигателя, радиозащитных изделий для радиотерапии, имплантатов для регенеративной и реконструктивной костной хирургии.

Предмет исследования. Технологический процесс обработки исходного порошкового синтетического сырья, фазовый состав, микроструктура, физико-механические характеристики и эксплуатационные свойства керамических материалов и опытных изделий. Особое внимание уделяется изучению фазовых и структурных превращений, формированию свойств, происходящих в керамиках в условиях ИПС, и разработке эффективных способов получения опытных изделий различного назначения с применением данной технологии.

Цель работы: исследование закономерностей формирования фазового состава, микроструктуры и свойств функциональных керамик, а также их взаимосвязи в зависимости от условий искрового плазменного спекания и разработка способов получения опытных изделий как основы для создания высокотехнологичного производства продукции с заданными эксплуатационными свойствами.

Для достижения цели работы необходимо решить следующие задачи:

1. Исследовать особенности кинетики консолидации и установить влияние режимов искрового плазменного спекания на микроструктуру и фазовый состав керамических материалов, получаемых на основе синтетических порошков и реакционных смесей.

2. Изучить процессы фазовых превращений, возникающих в ходе консолидации порошков и химического взаимодействия реакционных смесей с образованием керамик, при воздействии электроимпульсного разогрева.

3. Установить физико-химические закономерности и механизм формирования функционально-градиентных материалов дискретного (слоистого) типа с неразъемным соединением на основе керамики и стали/жаропрочного сплава, изготовить на их основе конструктивно подобный элемент с профилем лопатки газотурбинного двигателя, с применением технологии искрового плазменного спекания.

4. Исследовать процессы образования и термоустойчивости нестабильных фаз в составе керамики при консолидации реакционной порошковой смеси, а также оценить возможность регулирования пористой структуры керамического каркаса за счет использования порообразователя.

5. Определить физико-химические и механические характеристики, оценить основные функциональные свойства керамики (гидролитическую стойкость, тепло- и температуропроводность, степень поглощения рентгеновского излучения, биосовместимость и биоактивность) согласно нормативным требованиям и установить их взаимосвязь со структурно-фазовыми характеристиками и режимами искрового плазменного спекания.

6. Разработать способы получения опытных образцов изделий на основе созданных керамических материалов с применением технологии искрового плазменного спекания и оценить их эксплуатационные свойства согласно назначению.

Научная новизна

1. Исследовано влияние температуры искрового плазменного спекания на кинетику консолидации синтетических микрокристаллических алюмосиликатов (цеолитов натриевой формы А, Y и магнитного нозеана), адсорбционно насыщенных цезием, и реакционной смеси (SrCO_3 и TiO_2), в том числе в составе с допантами Y^{3+} и Zr^{4+} , а также на состав, структуру и физико-механические характеристики формируемой минералоподобной керамики. Установлен одностадийный механизм усадки синтетических цеолитов в условиях ИПС, обусловленный эффективностью консолидации высокодисперсных систем, и определен механизм многостадийной усадки реакционной смеси, связанный с дополнительными стадиями перегруппировки и упаковки грубодисперсных частиц, а также разложением и формированием новых фаз в ходе взаимодействия компонентов консолидируемой смеси.

2. Впервые установлены закономерности фазообразования в составе керамики на основе поллуцита, получаемой в ходе консолидации синтетических алюмосиликатов, и титаната стронция структуры перовскита, формируемого при

твердофазном синтезе компонентов реакционной смеси, в зависимости от температуры искрового плазменного спекания, включая новые сведения о формировании композитных фаз при допировании исходных смесей магнитной добавкой и компонентами, моделирующими продукты распада радионуклидов.

3. Сравнительным анализом получены ранее неизвестные сведения о применении различных методов спекания алюмосиликатной керамики с иммобилизованным цезием, доказывающие, что искровое плазменное спекание, по сравнению с традиционными способами консолидации, является более технологически эффективным для получения керамики на основе поллуцита с высокими эксплуатационными характеристиками, соответствующими требованиям ГОСТ Р 50926–96 для отвержденных форм радиоактивных отходов.

4. Получены новые данные о гидrolитической стойкости керамик на основе кристаллического поллуцита, титаната стронция структуры перовскита и их композитов, изготовленных искровым плазменным спеканием. Установлен механизм выщелачивания иммобилизованных ионов цезия и стронция, а также ионов, моделирующих продукты их распада, характеризующийся преимущественно их диффузией с поверхности керамики без разрушения ее структуры, при минимальной диффузии из объема к поверхности, а также минимальной глубине проникновения раствора в объем керамики.

5. Впервые установлены физико-химические закономерности формирования ФГМ дискретного (слоистого) типа на основе SiC-керамики, ее армированной SiC/SiCw формы, и высоколегированной стали или жаропрочного сплава по технологии ИПС с использованием металлических связующих добавок и демпфера для компенсации ТКЛР. Установлен ранее неизученный механизм формирования неразъемного соединения в конструкции ФГМ, основанный на межфазных взаимодействиях компонентов связующего и демпфера на границах контакта соединяемых поверхностей, включающих объемную миграцию и диффузию атомов с образованием новых дисперсионно упрочненных связующих микрослоев.

6. Установлено, что использование температуропонижающей спекающей добавки LiF интенсифицирует процесс консолидации порошка Ta₂O₅ в условиях искрового плазменного спекания, обеспечивая формирование высокоплотной керамики при более низкой температуре по сравнению со спеканием без добавки. Впервые доказана высокая эксплуатационная эффективность разработанной Ta₂O₅ керамики и ее модифицированной биополимером формы в поглощении рентгеновского излучения и предотвращении морфологических повреждений структур глаза (роговицы и хрусталика) в условиях близкофокусной лучевой терапии пара- и перiorбитальной области на моделях *in vivo*.

7. Проведено исследование процессов образования и термостабильности биоактивной фазы на основе гидроксиапатита в результате реакции *in situ* твердофазного взаимодействия компонентов реакционной смеси в составе оксидов Al₂O₃ и ZrO₂ при их искровом плазменном спекании. Показана принципиальная возможность направленного формирования мезо- и макропористой структуры спекаемой биокерамики за счет использования

углеродного порообразователя. На моделях *in vivo* впервые доказана биосовместимость полученных биокерамических имплантатов и впервые установлен механизм их остеоинтеграции после трепанации черепа подопытного животного, обусловленный оссификацией новообразованной хрящевой ткани и перестройкой костного матрикса в области регенерируемого костного дефекта.

8. Разработаны способы искрового плазменного спекания и описаны физико-химические, а также технические и технологические основы получения опытных образцов изделий на основе созданных функциональных керамик, включая: активные зоны в конструкции источников ионизирующего излучения закрытого и открытого типа; металл-керамический композит с профилем лопатки газотурбинного двигателя; радиозащитное медицинское изделие для глаз; костно-керамические имплантаты. Проведена оценка их эксплуатационных свойств.

Теоретическая и практическая значимость

1. Сформулированы физико-химические принципы и описан механизм формирования функционально-градиентных композитов в системе карбидокремниевая керамика-металл/сплав, позволяющие прогнозировать условия получения неразъемных соединений с заданными характеристиками. Установлены теоретические представления о механизмах образования и термической стабильности биоактивных кальций-фосфатных фаз в оксидных керамических системах при искровом плазменном спекании. Установлена корреляционная зависимость между структурно-фазовыми характеристиками керамических материалов и их функциональными свойствами: гидrolитической и термической стойкостью, тепло- и температуропроводностью, рентгенопоглощением, биосовместимостью и биоактивностью. Полученные результаты формируют теоретическую научную базу для прогнозирования эксплуатационных характеристик керамических изделий.

2. Определены оптимальные параметры направленного синтеза и искрового плазменного спекания прекерамического сырья с заданными физико-химическими характеристиками для эффективного получения минералоподобных керамик на основе поллуцита и титаната стронция структуры перовскита, обеспечивающих надежную иммобилизацию теплогенерирующих радионуклидов цезия и стронция в технологиях обращения с радиоактивными отходами и в производстве радиоизотопной продукции. В частности, разработан способ изготовления опытных изделий источников ионизирующего излучения закрытого и открытого типа с керамическими активными зонами на основе поллуцита и титаната стронция структуры перовскита, обладающих высокой эксплуатационной безопасностью по сравнению с аналогами на основе стеклоподобных матриц и порошка $^{137}\text{CsCl}$, реализуемый по технологии ИПС в одну стадию при относительно низкой температуре и коротком времени процесса. Изобретения защищены патентами РФ.

3. Созданы технологические основы формирования неразъемных соединений в составе функционально-градиентных материалов – композитов на основе соединенных между собой материалов различной физико-химической

природы, в частности, на основе высокотемпературной SiC-керамики и жаропрочных сплавов, при получении которых, по технологии искрового плазменного спекания и с использованием специально подобранных составов связующих и демпферных компонентов, решаются проблемы, связанные с механическими напряжениями из-за различия ТКЛР, а также с низкой адгезией и химической несовместимостью контактируемых поверхностей, что способно обеспечить изготовление металл-керамических изделий и деталей для газотурбинного двигателя высоких эксплуатационных характеристик. Результаты используются в деятельности «ОКБ им. А. Люльки» филиала ПАО «ОДК-УМПО» и ЗАО «Авиационные технологии. Инжиниринг и консалтинг» для проектирования и прототипирования статорных и роторных композитных лопаток перспективного газотурбинного двигателя, имеющих сложный геометрический профиль и работоспособных при высокой температуре, что подтверждено соответствующими справками об использовании результатов.

4. Разработан способ производства медицинских изделий из высокоплотной оксидной керамики, в частности, в работе с применением технологии искрового плазменного спекания изготовлено опытное радиозащитное изделие для глаз на основе Ta_2O_5 , с дополнительно нанесенным полимер-биосовместимым покрытием, обеспечивающее полную защиту роговицы и хрусталика глаза от рентгеновского излучения при пара- и периорбитальных процедурах – радиотерапии онкологии кожи лица. Соответствие качества разработанного опытного радиозащитного изделия эксплуатационным требованиям подтверждено натурными испытаниями ГБУЗ «Приморский краевой онкологический диспансер» и рекомендовано к использованию в клинической практике, что подтверждено соответствующим актом.

5. Разработана биокерамика на основе ZrO_2 и Al_2O_3 в составе с биоактивными кальций-фосфатными компонентами (гидроксиапатитом и ортофосфатом кальция) для костной имплантологии. Выраженные биоактивные (активация остеосинтеза) и биосовместимые свойства подтверждены результатами биоиспытаний по регенерации костных дефектов в ветеринарной практике. Изобретения защищены патентами РФ.

6. Результаты диссертационного исследования используются в учебном процессе Института наукоемких технологий и передовых материалов ДВФУ по направлениям подготовки 22.03.01 и 22.04.01 Материаловедение и технологии материалов (бакалавриат и магистратура) при чтении курсов «Материаловедение и технологии функциональных керамик», «Методология выбора материалов и технологий», «Основы технологии получения материалов», а также в рамках реализации образовательной программы подготовки научных и научно-педагогических кадров по специальности 2.6.17 Материаловедение (аспирантура), что подтверждено соответствующим актом.

Работа выполнена в рамках государственных заданий Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект №FZNS-2023-0003 «Фундаментальные основы химической инженерии новых функциональных

материалов адаптивных для ядерных и радиационных технологий»; проект №0657-2020-0006 «Разработка физико-химических принципов создания функциональных материалов уникальных композиций, регулируемых свойств с улучшенными эксплуатационными характеристиками, направленных на внедрение новых ядерных технологий в развитие атомной отрасли»), проектов Российского научного фонда (проект №18-73-10107, включая проект продления №18-73-10107-П, «Создание высокопористой биосовместимой керамики методами темплатного золь-гель синтеза и искрового плазменного спекания для регенеративной костной хирургии»; проект №21-73-00304 «Сверхбыстрое спекание перовскитоподобной SrTiO_3 керамики для иммобилизации высокоэнергетического стронция-90»). В том числе исследования, проведенные по заказу и в интересах промышленных партнеров: проект «Исследование возможности соединения непрерывно армированного ККМ и металла для получения конструктивно-подобных элементов деталей узла турбины», совместно с ФГБОУ ВО МАИ (договор №184-07988 от 18.12.2023 г., «ОКБ им. А. Льюльки» - филиал ПАО «ОДК-УМПО»); проект «Синтез и исследование физико-химических, механических и теплофизических характеристик и свойств высокотемпературной армированной SiC/SiCw-керамики с применением технологии искрового плазменного спекания» (договор № Д-173-24 от 18.04.2024 г., ЗАО «Авиационные технологии. Инжиниринг и консалтинг»); проект программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» ДВФУ по теме «Развитие технологий создания экстремальных материалов для изделий специального назначения и химического биоматериаловедения», совместно с ФГБОУ ВО ТГМУ Минздрава России (№22-02-2.05-0004, ГБУЗ «Приморский краевой онкологический диспансер»).

Методология и методы исследования. В диссертационной работе применен комплекс современных методов получения, исследования и испытания материалов и изделий.

Получение материалов и изделий проводили с использованием технологий гидротермального синтеза, микроволнового синтеза, искрового плазменного спекания, реакционного спекания, горячего прессования, холодного прессования с последующим спеканием в атмосфере воздуха.

Исследования физико-химических характеристик включали рентгенофазовый анализ (РФА), в том числе на источнике синхротронного излучения в режиме «дифракционного кино» и микрофокусного сканирования (μ РФА), растровую электронную микроскопию (РЭМ), просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ), оптическую микроскопию, рентгеновскую томографию и мультиспиральную компьютерную томографию (МСКТ), энергодисперсионную рентгеновскую спектрометрию (ЭДС), рентгенофлуоресцентный анализ (РФЛА), лазерную дифракцию (гранулометрию), термогравиметрический анализ (ТГ/ДТГ/ДТА), атомно-абсорбционную спектрометрию (ААС), низкотемпературную адсорбцию азота, ртутную порометрию, дилатометрию.

Физико-механические характеристики определяли путем измерения удельной плотности, микротвердости по Виккерсу, предела прочности при сжатии и предела прочности при сдвиге в условиях статической нагрузки.

Перечень функциональных и эксплуатационных свойств включал: сорбционные свойства (селективная сорбция и сорбционная емкость по отношению к ионам цезия); гидролитическую стойкость (скорость и механизм выщелачивания ионов Cs^+ , Sr^{2+} , Y^{3+} , Zr^{4+}); магнитные свойства (величина намагниченности и коэрцитивная сила); поглощающую способность при облучении рентгеновским излучением (коэффициент поглощения излучения в условиях моделирования сеанса близкофокусной лучевой терапии злокачественных новообразований в пара- и периорбитальной области лица); антибактериальные свойства (динамика формирования биопленок бактерий *Pseudomonas aeruginosa*); биосовместимые свойства (исследования на моделях *in vivo* при контакте с мягкими тканями, костными дефектами лабораторных животных, гистологические, рентгенологические и гематологические исследования).

Достоверность результатов исследования определяется применением современных и взаимодополняющих методов анализа состава, структуры и свойств объектов исследования, использованием стандартных и апробированных методик анализа, воспроизводимостью экспериментальных данных, сопоставлением полученных результатов с имеющимися литературными данными, применением статистических методов обработки результатов, а также современными представлениями о механизмах процессов, происходящих при консолидации дисперсных систем в условиях индукционного и электрофизического разогрева.

Научные положения диссертации, выносимые на защиту:

1. Закономерности влияния температуры искрового плазменного спекания на кинетику консолидации, фазообразование и структуру синтетических алюмосиликатов (цеолитов натриевой формы А, Y и магнитного нозеана), адсорбционно насыщенных цезием, и реакционной смеси (SrCO_3 и TiO_2), в том числе в составе с модельными продуктами распада стронция. Сведения описывают режимы формирования керамик состава поллуцита и титаната стронция структуры перовскита с достижением высоких физико-механических характеристик и гидролитической стойкости, отвечающих нормативным требованиям, предъявляемым к отвержденным радиоактивным отходам. Описание механизма выщелачивания иммобилизованных ионов цезия, стронция и их модельных продуктов распада, в зависимости от состава и микроструктуры керамик.

2. Результаты экспериментального сравнительного анализа, обосновывающие преимущества применения искрового плазменного спекания перед традиционными методами холодного прессования и спекания, микроволнового спекания, горячего прессования для более технологически эффективного получения керамики на основе поллуцита, обладающей высокими

эксплуатационными характеристиками для иммобилизации цезия, согласно нормативным требованиям.

3. Способ изготовления опытных изделий источников ионизирующего излучения закрытого и открытого типа и его физико-химические основы, описывающие формирование керамик на основе поллучита и титаната стронция структуры перовскита в качестве активных зон в конструкциях данных источников, обладающих высокой эксплуатационной безопасностью по сравнению с коммерческими аналогами, реализуемый с применением искрового плазменного спекания в одну стадию при относительно низкой температуре и коротком времени процесса.

4. Закономерности и механизм формирования неразъемного соединения в конструкции ФГМ дискретного (слоистого) типа, в том числе с профилем лопатки газотурбинного двигателя, на основе SiC-керамики, ее армированной SiC/SiCw формы, и высоколегированной стали или жаропрочного сплава, по технологии искрового плазменного спекания, обосновывающие использование металлических добавок для формирования дисперсионно-упрочненных связующих микрослоев и демпфера для компенсации ТКЛР и описывающие межфазные взаимодействия на границах контакта соединяемых поверхностей.

5. Закономерности влияния температуры и температуропонижающей добавки LiF на кинетику консолидации, структуру и физико-механические характеристики оксидной керамики на основе Ta₂O₅, характеризующие формирование ее эксплуатационных свойств в условиях искрового плазменного спекания. Способ изготовления опытного образца радиозащитного изделия для глаз на основе оксидной керамики и результаты биоиспытаний, доказывающие эффективность изделия для предотвращения морфологических повреждений структур глаза (роговицы и хрусталика) в условиях близкофокусной лучевой терапии пара- и периорбитальной области у подопытных животных.

6. Закономерности формирования фазового состава, структуры и механических характеристик оксидной биокерамики, описывающие, главным образом, образование и термостабильность биоактивной фазы гидроксипатита, получаемой *in situ* твердофазным взаимодействием компонентов реакционной смеси в составе спекаемых оксидов (Al₂O₃ и ZrO₂), в зависимости от температуры искрового плазменного спекания и количества углеродного порообразователя. Данные *in vivo* исследований, доказывающие биосовместимость биокерамических имплантатов и характеризующие механизм их остеоинтеграции при регенерации костного дефекта после трепанации черепа подопытного животного.

Личный вклад автора состоит в постановке научной проблемы, цели и задач исследования, а также в планировании экспериментальных работ, их реализации лично, либо при непосредственном участии. Автором выполнен анализ и интерпретация экспериментальных данных, подготовлены и опубликованы научные статьи, патенты на изобретения и полезную модель, а также принято участие в российских и международных научных мероприятиях с

представлением результатов исследования. Под научным руководством автора созданы две «Молодежные лаборатории» объединенных коллективов ДВФУ и КИСИ-Курчатов по направлению исследований в области синхротронного анализа функциональных материалов, а также сформирован научный коллектив исследователей ДВФУ, ОКБ им. А. Люльки и МАИ, реализующий исследования в области физико-химических основ получения новых материалов для авиадвигателестроения.

Апробация результатов работы. Основные результаты исследований представлены на IX Международном симпозиуме «Химия и химическое образование» (3-я молодежная школа по радиоэкологии) (2024, Владивосток), XXII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (2024, Сочи), Курчатовском форуме синхротронных и нейтронных исследований «Курчатов ФСНИ 2023» (2023, Москва), Торжественном открытии международного года стекла ООН в России (2022, Санкт-Петербург), Симпозиуме «Актуальные физико-химические проблемы адсорбции и синтеза нанопористых материалов: всероссийский симпозиум с международным участием, посвященный памяти чл.-корр. РАН В.А. Авраменко» (2022, Москва), X Российской конференции «Радиохимия – 2022» (2022, Санкт-Петербург), XXV Всероссийской конференции молодых учёных-химиков с международным участием (2022, Нижний Новгород), VI Международной научной конференции с элементами научной школы для молодежи «Новые материалы и технологии в условиях Арктики» (2022, Якутск), XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера (2022, Томск), VIII Международном симпозиуме «Химия и химическое образование» (2-я Молодежная школа по радиоэкологии) (2021, Владивосток), XI Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (2021, Москва).

Публикации. По теме диссертации опубликована 41 научная работа, включая 20 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК и индексируемых Web of Science и Scopus (в том числе 15 статей первого и второго квартилей, определяемых по SJR Scopus), 3 главы в монографиях, 8 патентов РФ на изобретения и полезную модель, 10 трудов конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 430 страницах, содержит 264 рисунка, 37 таблиц и состоит из введения, семи глав (литературный обзор, методическая глава и пять экспериментальных глав), заключения, списка литературы (550 наименований) и приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение содержит обоснование выбора темы, ее актуальность и степень разработанности. Определены цель, ключевые задачи, объект и предмет исследования, отражены научная новизна и практическая значимость работы. Представлены основные положения, выносимые на защиту, а также апробация результатов диссертации и ее соответствие паспорту научной специальности.

Первая глава «Анализ возможностей технологии искрового плазменного спекания функциональных керамик и изделий (обзор литературы)» включает научные сведения о фундаментальных основах физико-химических процессов, протекающих при консолидации дисперсных систем в условиях ИПС. Описаны эффекты, связанные с влиянием электрического тока и поля, а также давления прессования, на формирование фазового состава, микроструктуры и свойств функциональных керамик (представленных в литературе): матрицы для иммобилизации радионуклидов, температуростойкие, функционально-градиентные, радиозащитные и биосовместимые системы. Дополнительно рассмотрены физико-химические, технические и технологические аспекты изготовления керамик и изделий, включая изделия сложного геометрического профиля и формы, а также особенности формирования их структурно-фазовых характеристик и ключевых свойств, в зависимости от различных модификаций ИПС. Оценено текущее состояние, сдерживающие факторы и перспективы развития технологии ИПС.

По результатам проведенного обзора литературы отмечена сложность неравновесного характера ИПС и недостаточная изученность закономерностей формирования и взаимосвязей между параметрами спекания, фазовым составом, микроструктурой и свойствами различных востребованных функциональных керамик и изделий, что позволило сформулировать цель и задачи исследования.

Вторая глава «Материалы и методы» содержит описание реактивов, методов гидротермального синтеза прекерамического микрокристаллического порошкового сырья, механохимической гомогенизации и активации порошков реакционных смесей, ультразвуковой гомогенизации легирующих, армирующих, связующих и демпферных порошковых компонентов, искрового плазменного спекания (включая реакционное спекание), а также дополнительных методов холодного прессования и спекания, микроволнового спекания и горячего прессования, использованных для получения материалов и изделий. Представлены методики оценки сорбционных характеристик материалов. Продемонстрирован комплекс примененных современных физико-химических методов исследования, включая синхротронные методы анализа. Приведены методики определения физико-механических характеристик и испытаний функциональных свойств материалов.

Третья глава «Алюмосиликатная керамика для иммобилизации радионуклидов цезия и источник ионизирующего излучения закрытого типа на ее основе» включает результаты исследования влияния условий направленного гидротермального синтеза на физико-химические характеристики и сорбционные свойства синтетических микрокристаллических алюмосиликатов (цеолитов Na-A, Na-Y и их магнитного композита структуры нозеана) для получения прекерамического сырья с заданным составом, структурой и сорбционной емкостью по цезию, пригодного для эффективной консолидации алюмосиликатной керамики. В результате исследования установлено, что гидротермальный синтез обеспечивает формирование микрокристаллических частиц алюмосиликатов (рис. 1а), морфология и размер которых изменяются с

повышением температуры процесса (размер увеличивается для нанодисперсии 10–200 нм, для микродисперсии 1–20 мкм, а удельная поверхность по БЭТ мезопористой структуры варьируется в пределах 18,3–409 м²/г, в зависимости от типа цеолита). Показано, что повышение температуры синтеза способствует кристаллизации аморфной фазы алюмосиликатов с образованием каркасных цеолитов (рис. 1б), а также снижает их сорбционную емкость (СОЕ) по цезию в ряду: 90 °С ≈ 110 °С > 150 °С >> 180 °С (табл. 1). Установлено, что оптимальные условия синтеза (температура до 110 °С) обеспечивают формирование микрокристаллического зерна (5–8 мкм и ≤ 50 нм для нозеана), высокой удельной поверхности (40–417 м²/г, в зависимости от типа цеолита), развитой системы микро- и мезопор (2,8–50 нм), кристаллической структуры и сохранение сорбционной емкости прекерамического сырья. Установлено, что кинетика сорбции цезия описывается уравнениями Лэнгмюра, Фрейндлиха, Лэнгмюра-Фрейндлиха с преобладанием ионообменного механизма, а степень обменного насыщения для образцов, синтезированных при 110 °С (табл. 1), в ряду Na-A, Na-Y и нозеан, составляет 342, 305 и 229 мг/г, что соответствует 24,3, 26,1 и 22,9 масс. %.

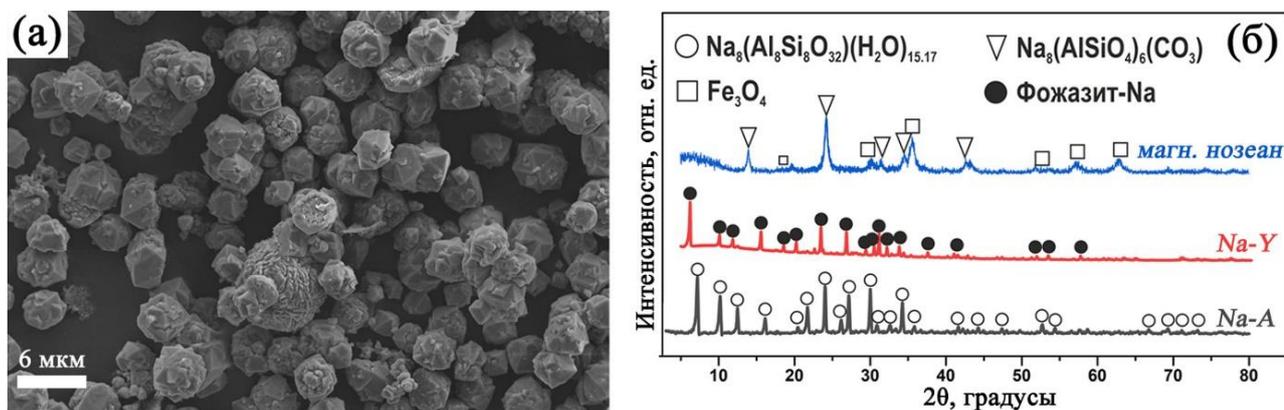


Рисунок 1 – Микроструктура синтетического цеолита Na-Y (а) и фазовый состав синтетических цеолитов, полученных гидротермальным синтезом при температуре не более 110 °С

Таблица 1 – Аппроксимированные данные предельной сорбции ионов цезия на синтетических цеолитах, согласно уравнению Лэнгмюра

Степень обменного насыщения	Образец	Температура гидротермального синтеза		
		90–110 °С	130 °С	150 °С
СОЕ (мг/г)	Na-A	342±5,8	361±21	179,7±2
	Na-Y	305±12	283±17	195±12
	нозеан	229,6±3,8	139,9±13	139,9±6

В ходе исследования кинетики консолидации синтетических микрокристаллических цеолитов, адсорбционно насыщенных цезием, в условиях ИПС установлено, что механизм процесса идентичен спеканию высокодисперсных и наноразмерных материалов и характеризуется одной основной стадией усадки порошков при температурах в пределах 700–900 °С при коротком времени разогрева, не превышающем 2–3 мин, и выдержке не более 5

мин (рис. 2а). Выявлено, что состав формируемой керамики (рис. 2б) представлен кристаллической фазой каркасного поллуцита $CsAlSi_2O_6$ или $CsAlSiO_4$ и его Fe-замещенной формой $CsFeSi_2O_6$ в случае спекания магнитного нозеана, имеющих бездефектную монокристаллическую структуру (рис. 2в). Достигнутое содержание цезия в составе алюмосиликатной керамики, подтвержденное ЭДС, РФЛА и ААС, соответствует исходному сырью (24,3–26,1±3 мас.%), что вдвое превышает показатели природных и коммерчески произведенных цеолитов подобных марок.

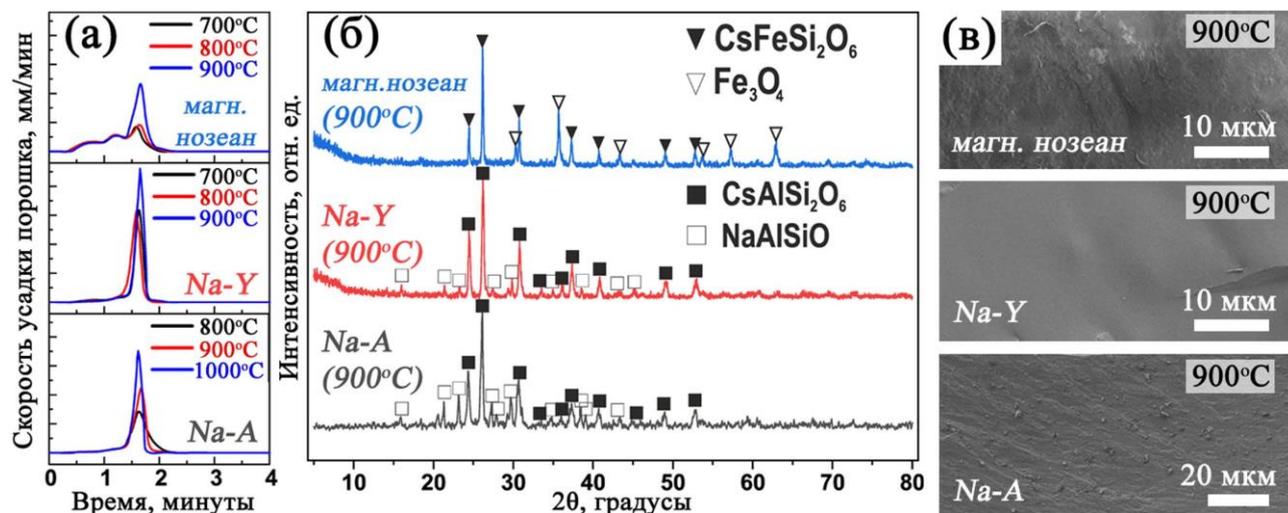


Рисунок 2 – Скорость усадки синтетических цеолитов от времени при различной температуре ИПС (а), фазовый состав (б) и микроструктура (в) образцов керамики

Показано, что увеличение температуры спекания до 900 °С повышает плотность (с 2,72 до 2,75 г/см³, до 99,8 % от теоретической), прочность (с 133 до 497 МПа) и микротвёрдость (с 675 до 975 НВ) алюмосиликатной керамики, содержащей цезий (табл. 2). Для магнитной формы керамики предельная температура спекания составляет 900 °С, так как её превышение приводит к ухудшению свойств из-за выкристаллизации SiO_2 и частичного остекловывания, вскипания и образования макродефектов.

Таблица 2 – Характеристики керамики, в составе с Cs^+ полученной ИПС при 900 °С

Сырьё	$\rho_{уд}$, г/см ³	$\sigma_{сж}$, МПа	Микротвёрдость, НВ	Выщелачивание			
				Скорость (R_{Cs}), г/см ² ·сут	Глубина, см	Показатель (L)	Коэффициент диффузии (D_e), см ² /с
Na-A	2,75	432	975	$8,5 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	10,05	$1,0 \cdot 10^{-12}$
Na-Y	2,72	133	675	$9,1 \cdot 10^{-8}$	$1,69 \cdot 10^{-5}$	12,85	$1,41 \cdot 10^{-13}$
нозеан	3,1	497	850	$2,97 \cdot 10^{-8}$	$1,04 \cdot 10^{-5}$	15,57	$2,71 \cdot 10^{-16}$

Примечание: ($\rho_{уд}$)- удельная плотность; ($\sigma_{сж}$)- прочность при сжатии; (НВ)- микротвёрдость по Виккерсу; (R_{Cs})- скорость выщелачивания Cs^+ ; (L)- показатель выщелачиваемости; (D_e)- коэффициент диффузии

Экспериментально доказана высокая гидrolитическая стойкость керамики на основе поллуцита, оцененная согласно ГОСТ Р 52126-2003: скорость

выщелачивания цезия (R_{Cs}) составляет 10^{-7} – 10^{-8} г/(см²·сут) в дистиллированной воде (табл. 2, рис. 3а) и 10^{-5} – 10^{-6} г/(см²·сут) в растворах с различным рН, включая модельную (МПВ) и искусственную (ИПВ) подземные воды (рис. 3б), что соответствует требованиям ГОСТ Р 50926–96 для отвержденных ВАО. Механизм выщелачивания цезия определяется его диффузией с поверхности керамики (глубина проникновения раствора 10^{-5} см, коэффициент диффузии цезия (D_c) 10^{-13} – 10^{-16} см²/с). Прочное связывание цезия обеспечивается фазовым составом керамики, за счет электростатического взаимодействия Cs^+ с узловыми атомами решетки, и формированием монолитной бездефектной микроструктуры поллуцита (рис. 2в).

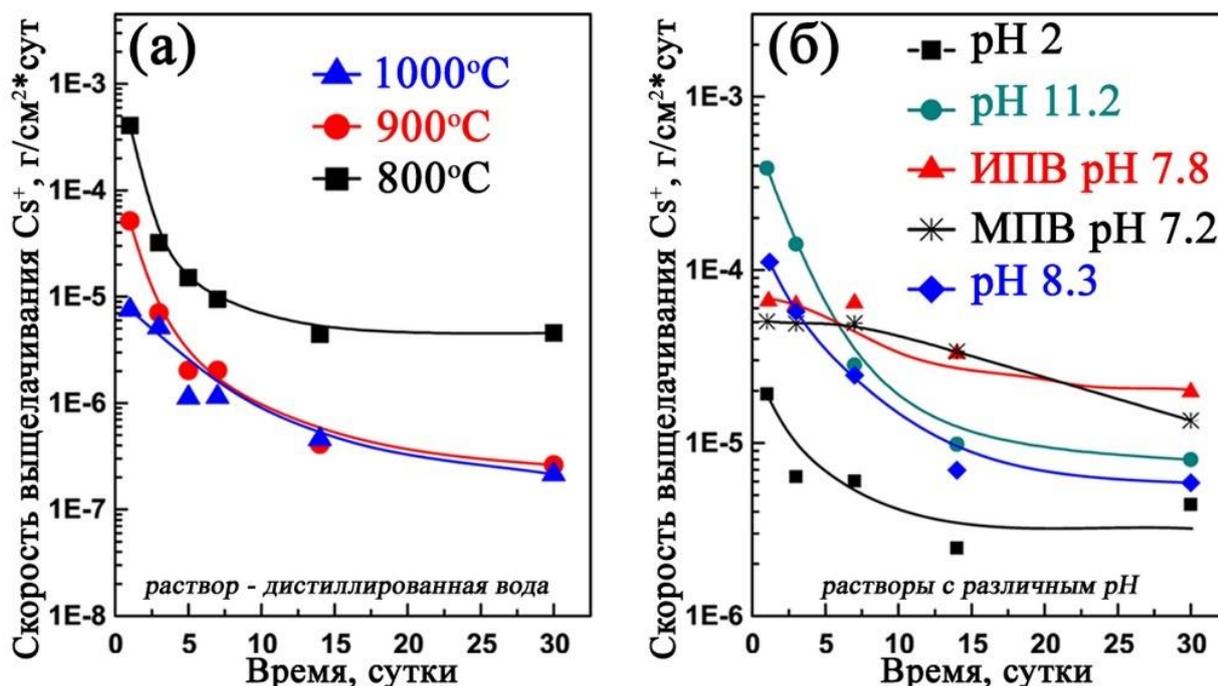


Рисунок 3 – Скорость выщелачивания цезия из объема образцов керамики на основе поллуцита, полученных спеканием цеолита Na-A в условиях ИПС, при контакте с различными растворами, включая искусственную (ИПВ) и модельную (МПВ) подземные воды: (а) – образцы, полученные при различных температурах; (б) – образцы, полученные при 900 °С

Сравнительный анализ следующих методов спекания: холодное прессование и спекание (ХПС), микроволновое спекание (МС), горячее прессование (ГП) и ИПС при получении алюмосиликатной керамики, содержащей цезий, продемонстрировал преимущества технологии ИПС в формировании высокоплотного керамического поллуцита ($CsAlSiO_4$). Установлено, что ИПС обеспечивает создание монолитной микроструктуры с минимальной дефектностью и равномерным распределением цезия по объёму (рис. 4) с высокой микротвёрдостью (до 619 НВ) и снижением скорости выщелачивания цезия (R_{Cs}) из объема керамики до $2,3 \cdot 10^{-8}$ г/(см²·сут) (рис. 4). Полученные характеристики удовлетворяют требованиям ГОСТ Р 50926–96 для отвержденных ВАО и существенно превосходят аналогичные показатели для керамик, синтезированных указанными традиционными методами спекания.

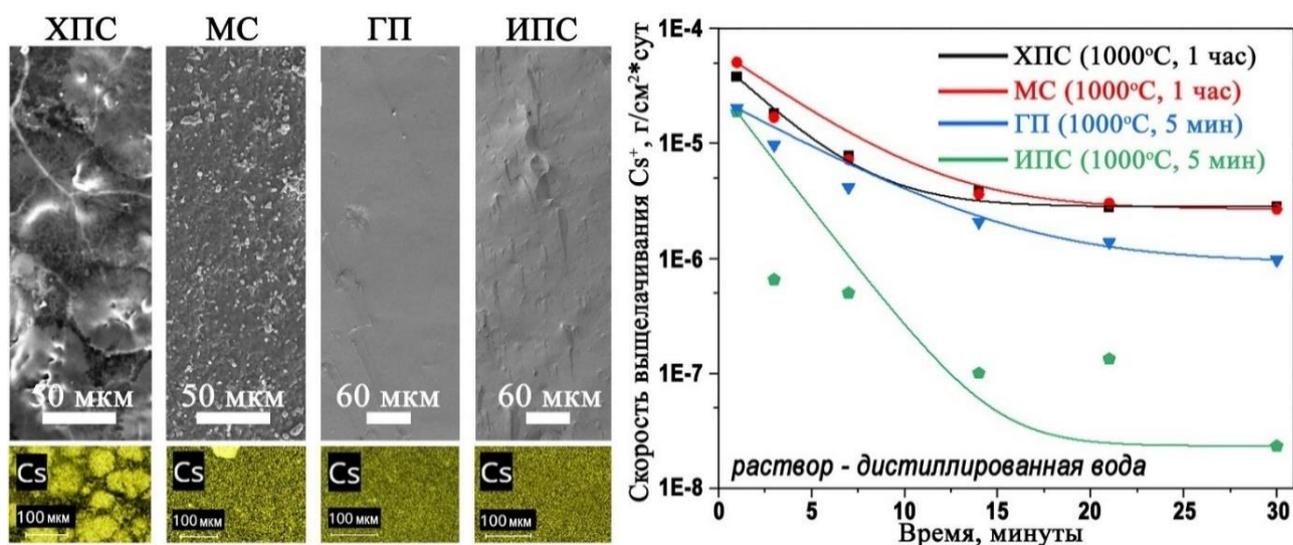


Рисунок 4 – Микроструктура образцов керамики, полученной различными методами спекания, и скорость выщелачивания ионов цезия из их объема

Согласно полученным данным, разработан способ получения опытного образца изделия источника ионизирующего излучения (ИИИ) закрытого типа с керамической активной зоной, содержащей цезий, с применением технологии ИПС. Установлено, что способ обеспечивает формирование керамического поллуцита на основе синтетического цеолита Na-A, адсорбционно насыщенного цезием (24,3 мас.%) и содержащего добавку 10-40 мас.% порошка CsCl (модель ¹³⁷CsCl), в герметичном стальном контейнере в одну стадию при температуре спекания 1000 °С, времени разогрева 13 мин и выдержки 5 мин (рис. 5а-в). Показано, что полученный кристаллический поллуцит (CsAlSi₂O₆) (рис. 5г), с содержанием цезия до 44,3 мас.% (при 20 мас.% CsCl), демонстрирует стабильность структуры и состава (отсутствие дефектов и диффузии цезия на границе контакта керамики и стали, рис. 5д, е), обеспечивает низкую скорость выщелачивания цезия 10⁻⁵–10⁻⁶ г/(см²·сут). Параметры соответствуют ГОСТ Р 50926–96 для отвержденных ВАО, что подтверждает перспективность изделия как альтернативы промышленным источникам на основе ¹³⁷CsCl.

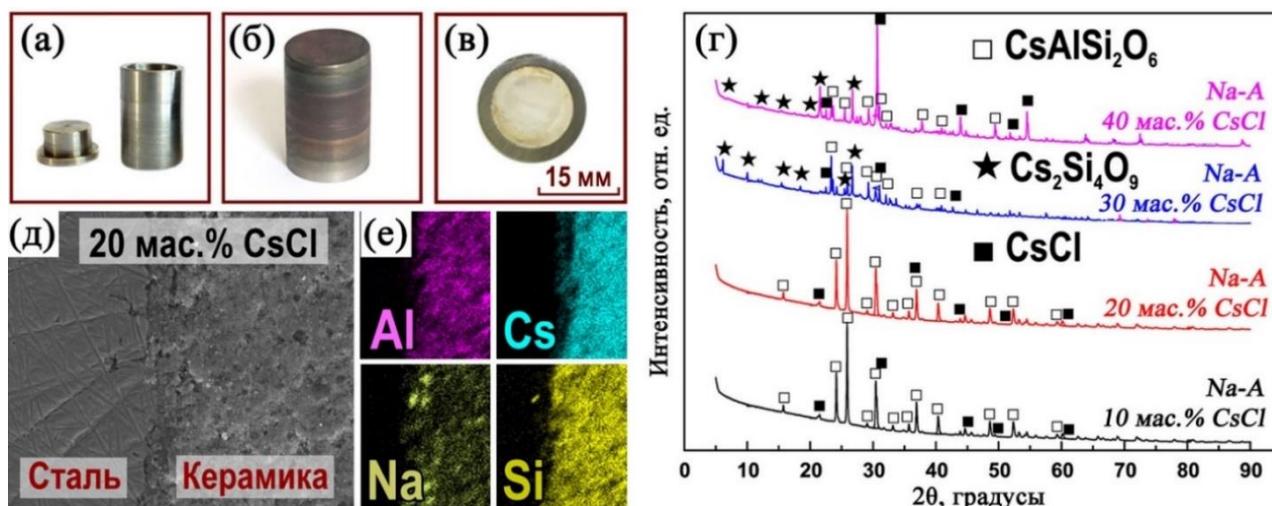


Рисунок 5 – Общий вид заготовки (а), образца изделия ИИИ (б), керамического сердечника в конструкции изделия (в) и его РФА (г), РЭМ (д), ЭДС (е) анализы

В четвертой главе «Перовскитоподобная керамика для иммобилизации радионуклидов стронция и источник ионизирующего излучения открытого типа на ее основе» представлены исследования по разработке керамики на основе SrTiO_3 со структурой перовскита (природный аналог CaTiO_3) для обеспечения надежной иммобилизации ^{90}Sr и продуктов его распада ^{90}Y и ^{90}Zr (на примере модельных изотопов). На первоначальном этапе работы методом *in situ* рентгеновской дифракции на источнике синхротронного излучения были исследованы процессы фазообразования при твердофазном взаимодействии компонентов реакционной смеси (SrCO_3 и TiO_2), в том числе допированной Y_2O_3 и ZrO_2 в качестве модельных продуктов распада стронция, что позволило оптимизировать условия искрового плазменного спекания SrTiO_3 керамики. По полученным данным кинетики фазовых превращений установлено (рис. 6а), что образование кристаллической фазы SrTiO_3 при твердофазном взаимодействии компонентов реакционной смеси, приготовленной механохимической “solvent-free” гомогенизацией, инициируется при температуре 850–900 °С через стадию разложения SrCO_3 с образованием промежуточной реакционноспособной фазы SrO , а также Sr_2TiO_4 . Однако интенсивное протекание данной реакции в условиях ИПС наблюдается при более высоких температурах (≥ 900 °С). Эти данные подтверждены результатами лабораторного РФА (рис. 6б), а также ТГА, для полученных керамических образцов, где показано, что повышение температуры разогрева до 1000–1200 °С приводит к интенсификации разложения SrCO_3 и взаимодействию компонентов с образованием целевой фазы SrTiO_3 . Монофазный состав керамики формируется при 1300 °С в условиях ИПС (рис. 6б).

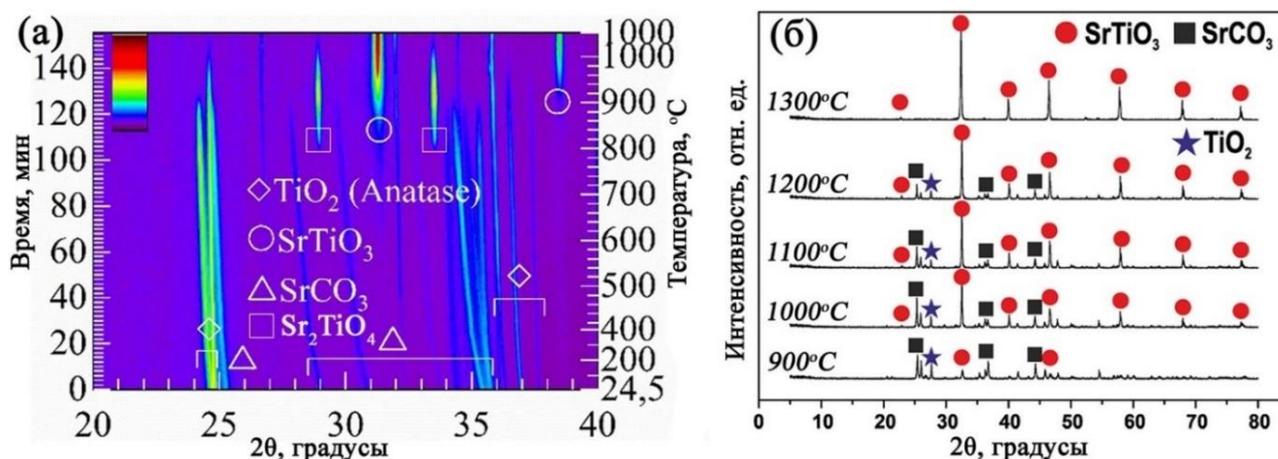
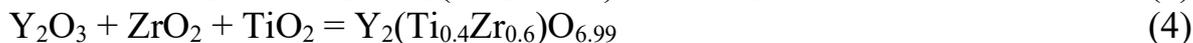
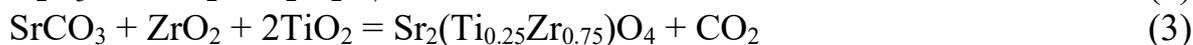
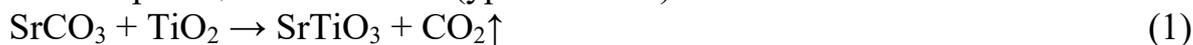


Рисунок 6 – Кинетика фазовых превращений по данным *in situ* синхротронной дифракции при нагреве реакционной смеси (SrCO_3 и TiO_2) на воздухе (а) и РФА образцов керамики, полученных при различной температуре ИПС (б)

По данным лабораторного РФА (рис. 7а) установлено, что в присутствии допантов Y^{3+} и Zr^{4+} (как моделей продуктов распада $^{90}\text{Sr} \rightarrow ^{90}\text{Y} \rightarrow ^{90}\text{Zr}$) в составе реакционной смеси, наряду с основной перовскитоподобной фазой SrTiO_3 кубической структуры, в условиях ИПС образуются фазы кубической структуры пироксенов $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Y}_2(\text{Zr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4})_2\text{O}_{6.99}$ (природный аналог $(\text{Na,Ca})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$) и следовые количества перовскитоподобной фазы $\text{Sr}_2(\text{Ti}_{0.25}\text{Zr}_{0.75})\text{O}_4$

тетрагональной структуры. Это обусловлено протеканием дополнительных химических реакций (уравнения 2–4) наряду с основным взаимодействием компонентов реакционной смеси (уравнение 1):



Однако исследования показали, что формирование пироклорной фазы в составе с допированным Zr^{4+} требует более высоких температур процесса ИПС ($\sim 1300^\circ\text{C}$) (рис. 7а) по сравнению с образованием фазы SrTiO_3 (рис. 6). Это также подтверждается данными *in situ* синхротронной дифракции: при нагреве реакционной смеси до 1000°C в спектрах установлено наличие SrTiO_3 как основной образованной фазы и $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (рис. 7б).

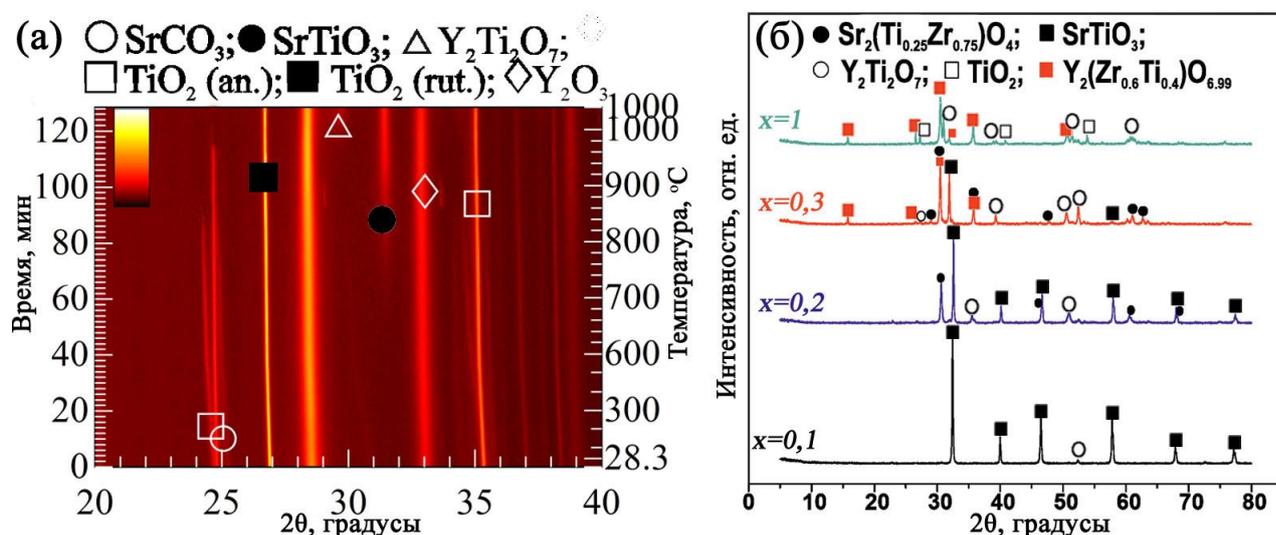


Рисунок 7 – Кинетика фазовых превращений по данным *in situ* синхротронной дифракции при нагреве реакционной смеси (SrCO_3 ; TiO_2 и Y_2O_3 на воздухе (а) и РФА керамики, с различной мольной долей Zr^{4+} и Y^{3+} , полученных ИПС (б))

Исследование кинетики консолидации реакционной смеси (SrCO_3 и TiO_2), включая наличие допантов (Y_2O_3 и ZrO_2), в температурном диапазоне до 1300°C в условиях ИПС, выявило многостадийный характер процесса реакционного спекания (рис. 8а). На начальной стадии наблюдается перегруппировка и упаковка частиц под действием механического прессования. Основная стадия включает термическую деструкцию SrCO_3 с последующим образованием целевой перовскитоподобной фазы SrTiO_3 (согласно уравнению 1) через промежуточные продукты, при этом в допированных системах формирование фазы $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ начинается при температурах выше 850°C . Завершающая стадия процесса ($\geq 1270^\circ\text{C}$) связана с активизацией диффузионных механизмов, пластической деформацией и вязким течением, приводящим к окончательному уплотнению материала, а в случае наличия Zr^{4+} в составе реакционной смеси – к образованию фазы $\text{Y}_2(\text{Zr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4})_2\text{O}_{6.99}$ со структурой пироклора.

Показано, что повышение температуры ИПС в процессе реакционного спекания ($900\text{--}1300^\circ\text{C}$) в системе SrTiO_3 влияет на структурные изменения:

образование пор, дефектов, рост и агломерацию зерен. Оптимальная бездефектная монолитная структура, соответствующая требованиям к материалам-иммобилизаторам радионуклидов, формируется при 1300 °С (рис. 8б). Введение допантов интенсифицирует агломерацию частиц при спекании с образованием монолитной керамики (рис. 8в).

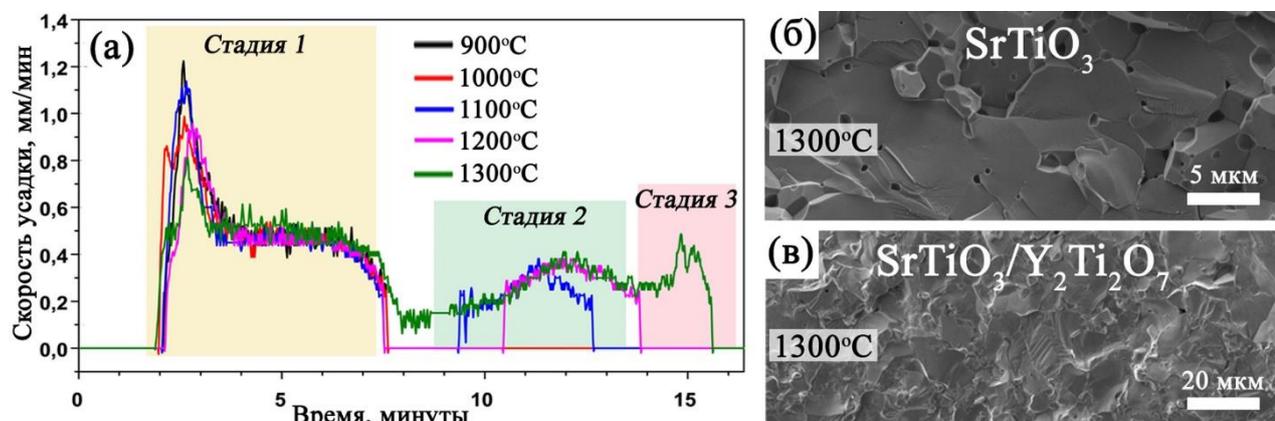


Рисунок 8 – Скорость усадки реакционной смеси (SrCO_3 и TiO_2) при различных температурах ИПС (а) и морфология керамики SrTiO_3 (б) и композита (в)

Установлено, что температура реакционного спекания (900–1300 °С) существенно влияет на физико-механические характеристики керамики: с ростом температуры увеличиваются плотность (3,76–4,49 г/см³, 73,7–88,1 % от теоретической), прочность при сжатии (104–279 МПа) и микротвердость (140–450 НВ) (табл. 3). Повышение концентрации допантов (Y_2O_3 и ZrO_2) увеличивает общую плотность и микротвердость керамики до ≥ 680 НВ из-за образования пироклорных фаз (табл. 3).

Таблица 3 – Характеристики керамики на основе титаната стронция, в том числе в составе с Y^{3+} и Zr^{4+} , полученной ИПС

Состав керамики	Типс, °С	$\rho_{\text{отн}}$, %	$\sigma_{\text{сж}}$, МПа	НВ	R_{Sr} , г/см ² ·сут	Глубина выщелачивания, см	L	D_e , см ² /с
SrTiO_3	1100	73,7	104	140	$1,72 \cdot 10^{-5}$	$4,42 \cdot 10^{-4}$	9,07	$8,5 \cdot 10^{-10}$
SrTiO_3	1300	88,1	279	450	$1,35 \cdot 10^{-6}$	$1,47 \cdot 10^{-4}$	9,37	$4,25 \cdot 10^{-10}$
$\text{SrTiO}_3/\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	1300	91,7	423	710	$2,80 \cdot 10^{-7}$	$1,10 \cdot 10^{-5}$	11,81	$1,54 \cdot 10^{-12}$
$\text{Y}_2(\text{ZrTi})_2\text{O}_7$	1300	99,1	571	680	$2,63 \cdot 10^{-5*}$	$5,65 \cdot 10^{-4*}$	7,55*	$2,80 \cdot 10^{-8*}$
					$1,95 \cdot 10^{-5**}$	$2,86 \cdot 10^{-4**}$	8,74**	$1,84 \cdot 10^{-9**}$

Примечание: Т(ИПС)- температура спекания, ($\rho_{\text{отн}}$)- относительная плотность; ($\sigma_{\text{сж}}$)- прочность при сжатии; (НВ)- микротвердость по Виккерсу; (R_{Cs})- скорость выщелачивания Sr^{2+} ; (L)- показатель выщелачиваемости; (D_e)- коэффициент диффузии; (*) – выщелачивание Y^{3+} ; (**)- выщелачивание Zr^{4+}

Установлено, что монофазная перовскитоподобная SrTiO_3 керамика, полученная ИПС, демонстрирует высокую гидролитическую стойкость (табл. 3) со скоростью выщелачивания Sr^{2+} (R_{Sr}) 10^{-5} – 10^{-6} г/(см²·сут), а композитная $\text{SrTiO}_3/\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7/\text{Y}_2(\text{Zr}_{0,6}\text{Ti}_{0,4})_2\text{O}_{6,99}$ керамика – 10^{-6} – 10^{-7} г/(см²·сут), что соответствует требованиям ГОСТ Р 50926–96 для отвержденных ВАО. Скорости выщелачивания Y^{3+} и Zr^{4+} (модельных продуктов распада ^{90}Sr) также низкие и не

превышают 10^{-5} г/(см²·сут). Определено, что механизм выщелачивания ионов носит преимущественно диффузионный характер их выноса с поверхности керамики с минимальным проникновением раствора в объем образцов (не более 10^{-4} см), что подтверждается высоким индексом выщелачивания ($L > 8$) (табл. 3). Такая стабильность обусловлена изоморфным включением Sr²⁺ в перовскитную решетку (аналогично Ca²⁺ в структуре природного перовскита CaTiO₃), а Y³⁺ и Zr⁴⁺ – в пироклорные фазы (по аналогии замещения Ca²⁺, Na⁺ и Nb³⁺ в структуре (NaCa)₂Nb₂O₇), сформированные при ИПС.

В исследовании разработан новый способ получения опытного образца изделия источника ионизирующего излучения открытого типа в составе с керамическим сердечником на основе SrTiO₃ в виде активной зоны, армированной каркасом из сплава Ti6Al4V, с применением ИПС. Способ основан на реакционном спекании смеси (SrCO₃ и TiO₂) в объеме армирующего каркаса (рис. 9а), предварительно полученного селективным лазерным спеканием, с образованием монофазной SrTiO₃ керамики при 1100 °С с изотермической выдержкой в течение 20 мин (рис. 9б). Ключевой особенностью способа является достижение формирования целостной конструкции образца ИИИ и отсутствие структурных и межфазных дефектов, а также пористости, как в объеме, так и на границе контакта керамики и сплава (рис. 9в).

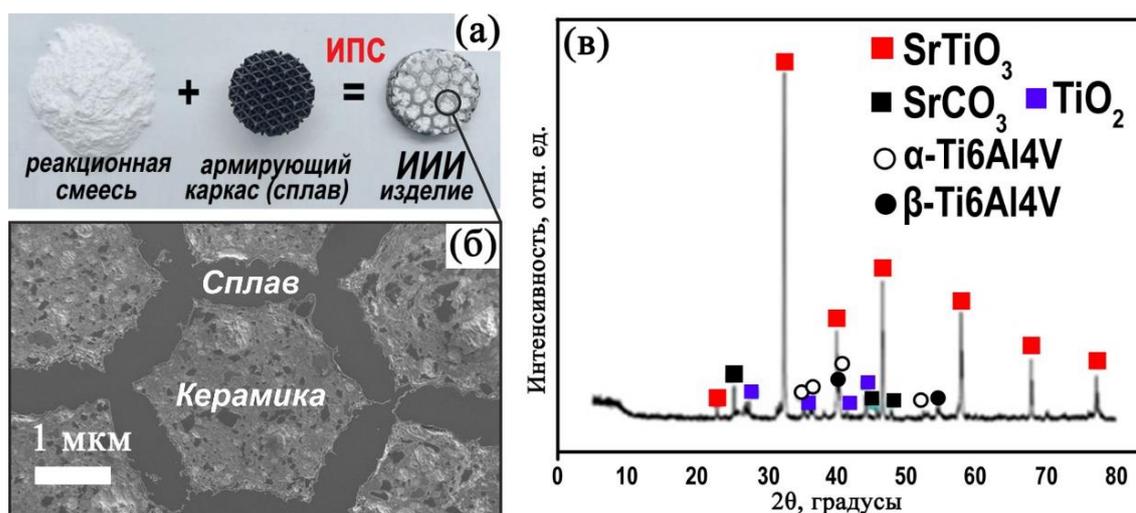


Рисунок 9 – Общий вид заготовки (шихта и армирующий каркас) и образца изделия ИИИ с керамическим сердечником (а), РЭМ (б) и РФА (в) анализ с его поверхности

Экспериментально подтверждена эффективная иммобилизация стронция в керамическом сердечнике изделия: методом РЭМ и ЭДС установлено лишь следовое содержание Sr²⁺ в приграничном слое армирующей матрицы при полном отсутствии его объемной диффузии за пределы керамики (рис. 10а). Образец изделия демонстрирует исключительную гидролитическую стабильность со скоростью выщелачивания стронция 10^{-5} - 10^{-6} г/(см²·сут) при длительном контакте с водой (рис. 10б), что соответствует требованиям ГОСТ Р 50926–96 для отвержденных ВАО.

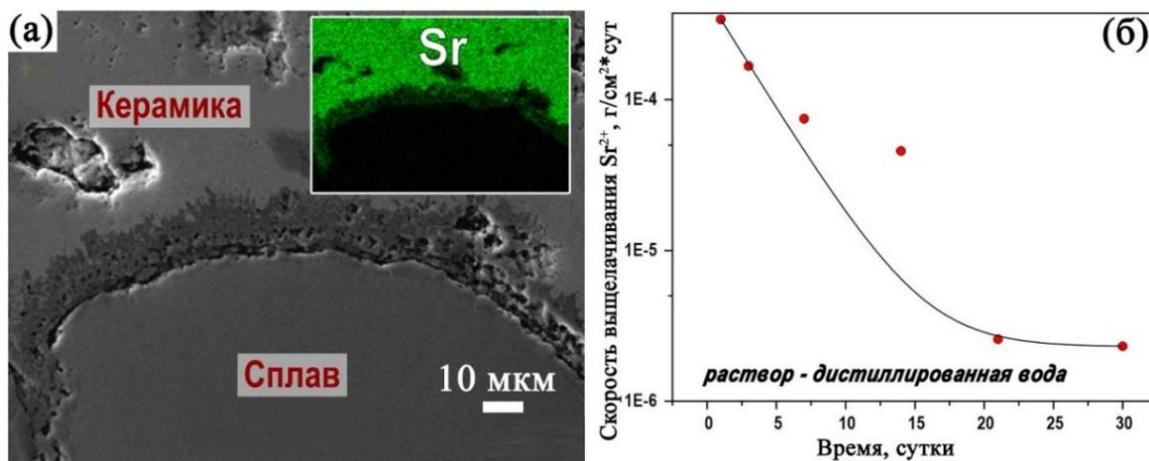


Рисунок 10 – РЭМ и ЭДС анализ (врезка) в области контакта керамического сердечника и армирующего каркаса (а) и скорость выщелачивания стронция (б)

В пятой главе «Карбидокремниевая керамика и функционально-градиентные материалы с неразъемным соединением на ее основе для изделий газотурбинного двигателя» представлены результаты исследования влияния режимов ИПС, включающих температуру, скорость разогрева, время выдержки и давление прессования, на кинетику консолидации порошка SiC, в том числе в составе с армирующей добавкой на основе вискеро-карбида кремния (SiCw), а также на фазовый состав, структуру, физико-механические характеристики и теплофизические свойства формируемой SiC и SiC/SiCw-керамики, предназначенной для создания ФГМ с неразъемным соединением. В ходе исследования установлена двухстадийная кинетика консолидации порошка SiC в условиях ИПС, включая составы с 1, 3 и 10 мас.% армирующей добавки SiCw, введенной в исходную порошковую смесь механохимической гомогенизацией. Показано, что максимальная скорость усадки спекаемого порошка достигается на первой стадии процесса при 1850 °С, тогда как вторая стадия, характеризующаяся меньшей интенсивностью, протекает в интервале 1950–2100 °С (рис. 11 а, б). При этом выявлено, что кинетика спекания не зависит от скорости разогрева (в диапазоне 25–200 °С/мин), времени выдержки (1–30 мин), давления прессования (20–100 МПа) и количества SiCw (1-10 мас.%).

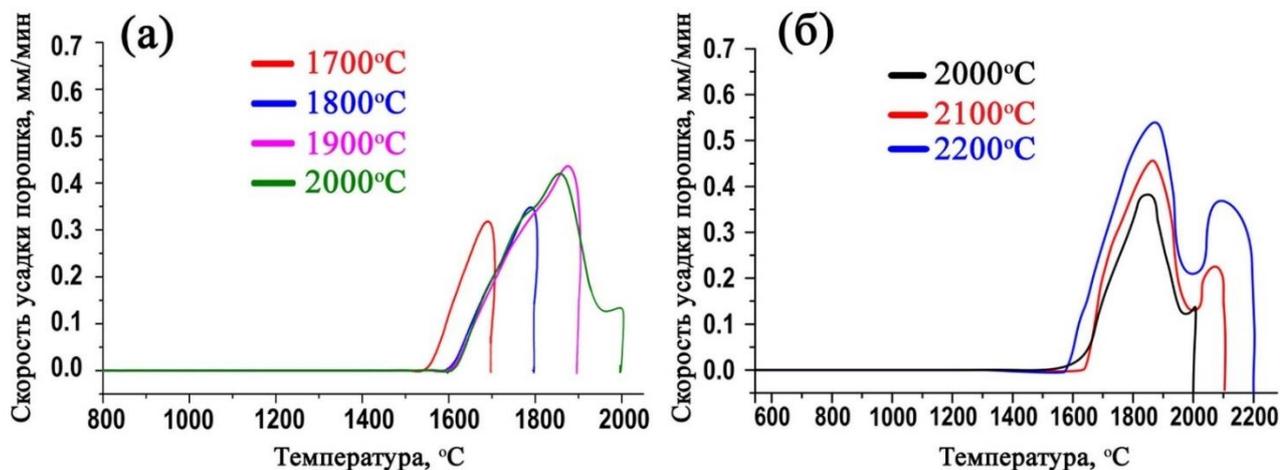


Рисунок 11 – Скорость усадки исходных порошков SiC при различных температурах ИПС: (а) – без добавки; (б) – с добавкой 10 мас.% SiCw вискеро-

Установлено, что температура спекания не влияет на фазовый состав SiC и SiC/SiCw-керамики в диапазоне 1800–2200 °С, который идентичен исходному порошку и соответствует двухфазной системе β -SiC кубической (политип 3C-SiC) и гексагональной SiC (политип 6H-SiC) модификаций с незначительной примесью ромбоэдрической фазы (рис. 12а). При этом, при повышении температуры, изменяется микроструктура керамических образцов, характеризующаяся снижением межзеренной пористости из-за роста зерна и его активного спекания (рис. 12б).

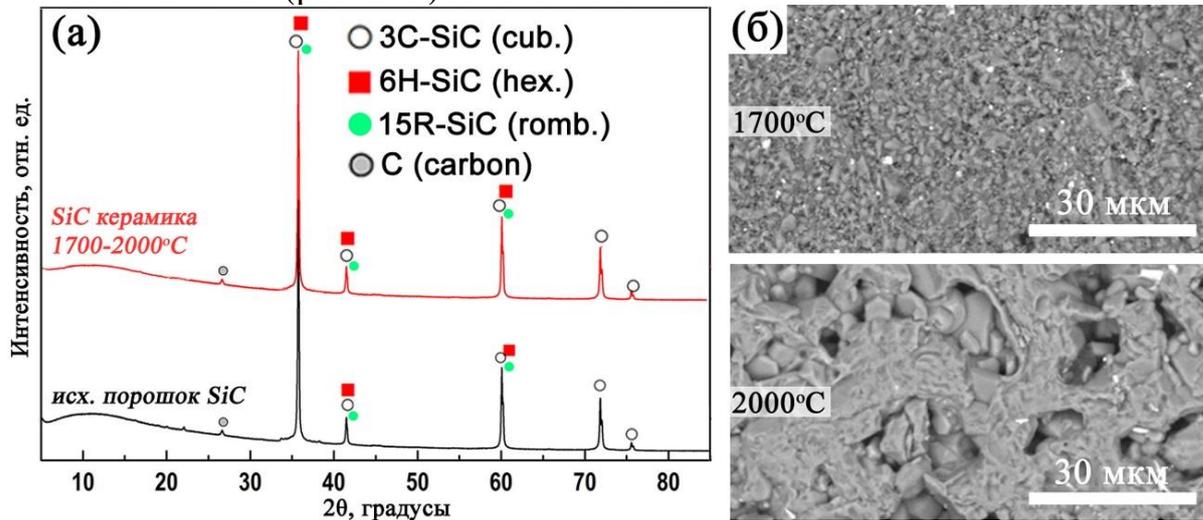


Рисунок 12 – Фазовый состав исходного порошка SiC и образцов керамики (а), полученных при различных температурах ИПС, а также их микроструктура (б)

Выявленное изменение микроструктуры, вызванное повышением температуры, способствует увеличению относительной плотности SiC-керамики $\geq 82\%$ и росту микротвердости от 2000 HV (рис. 13а, б), в том числе, в зависимости от давления прессования и времени изотермической выдержки. Определено, что армирующая добавка SiCw в количестве 1–10 мас.% повышает микротвердость SiC-керамики до 2500–2900 HV (рис. 13б).

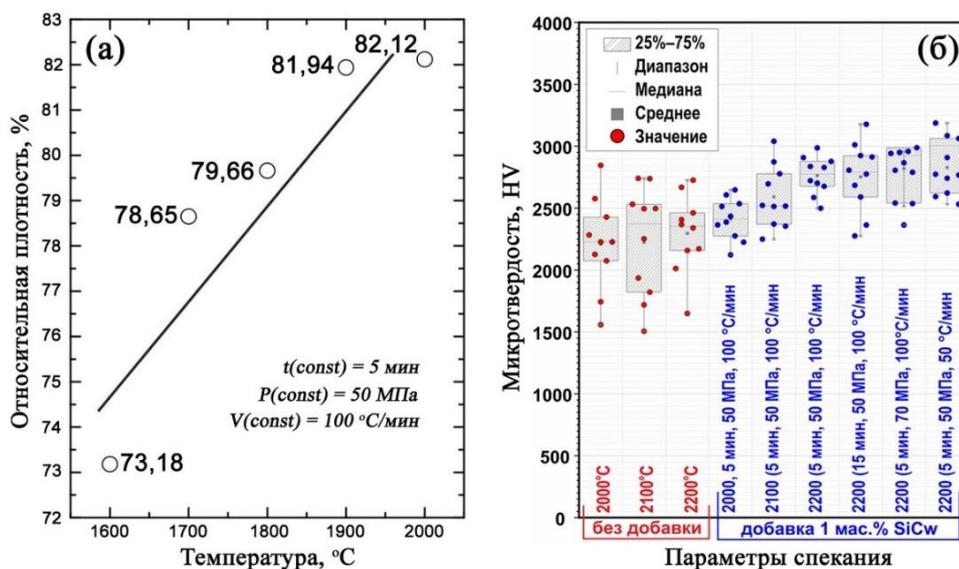


Рисунок 13 – Относительная плотность (а) и дисперсия микротвердости (б) по Виккерсу для образцов SiC и SiC/SiCw-керамики, полученных при различных режимах ИПС

На основании полученных результатов определено, что оптимальными режимами консолидации порошка SiC в условиях ИПС, обеспечивающими формирование SiC-керамики, следует считать температуру спекания ≥ 2000 °С, скорость нагрева ≥ 100 °С/мин, давление прессования ≥ 50 МПа и время изотермической выдержки в интервале 5–10 мин.

Исследованы физико-химические закономерности формирования образцов ФГМ с неразъемным соединением в условиях ИПС на основе образцов SiC и SiC/SiCw-керамики, полученных при оптимальных режимах, а также промышленной SiC-керамики “Композит-1600”, соединенных с высоколегированной сталью X18H15 или жаропрочным сплавом ЖС6У-ВИ. Установлено, что формирование образцов с прочным неразъемным соединением в системе ФГМ (рис. 14а-в) достигается при использовании металлического связующего Ti-Ag (или Ni-Ag для соединения с ЖС6У-ВИ) в соотношении 30:70 мас.% и плотного демпферного слоя Мо, компенсирующего разницу в ТКЛР между керамикой и сталью/сплавом.

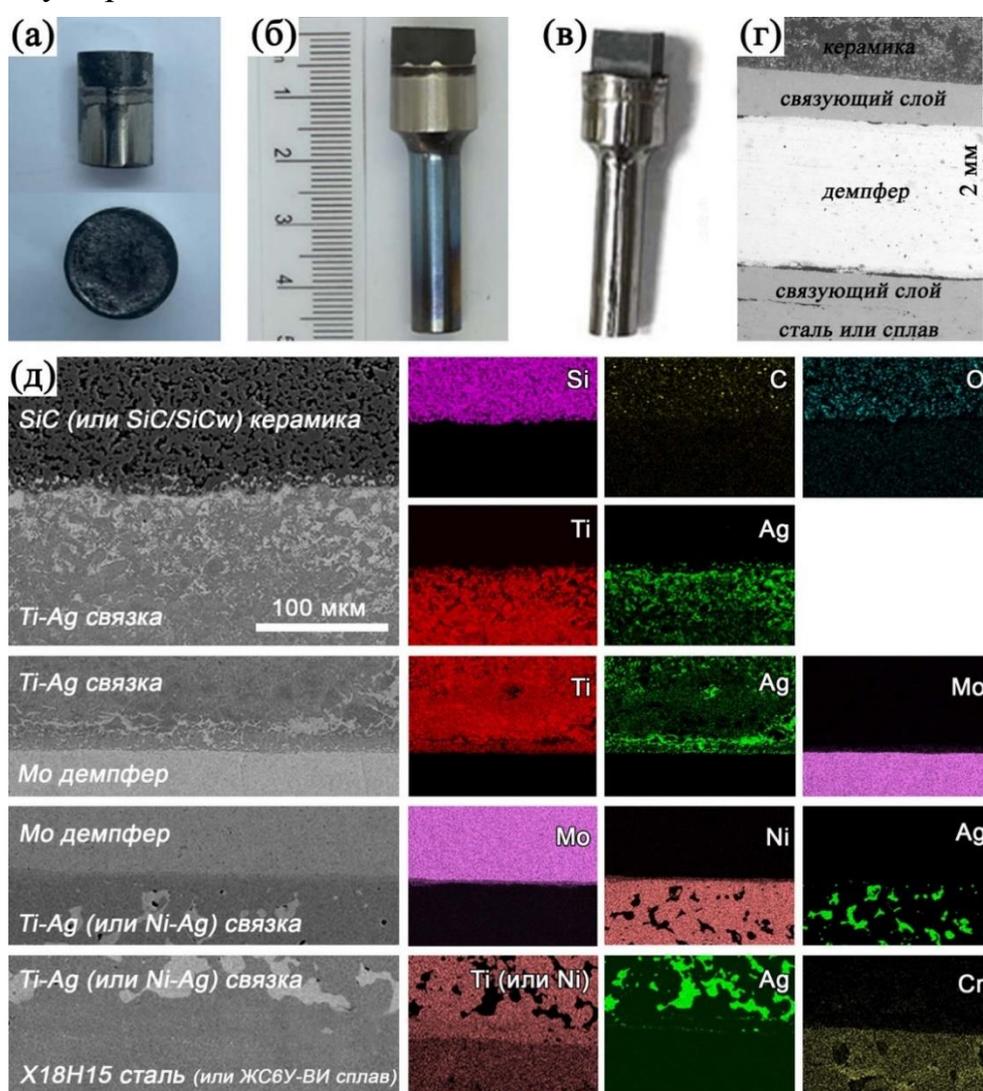


Рисунок 14 – Общий вид образцов ФГМ с неразъемным соединением на основе SiC—сталь X18H15 (а), SiC—сплав ЖС6У-ВИ (б), SiC (“Композит-1600”)—сплав ЖС6У-ВИ (в), полученных ИПС, а также РЭМ и ЭДС (г, д) поверхности среза ФГМ

Анализ поверхности среза методами РЭМ и ЭДС выявил слоистую структуру полученных образцов ФГМ (рис. 14г, д), состоящую из последовательно расположенных макрослоев с границами: (1) SiC-керамика/Ti-Ag; (2) Ti-Ag/Mo; (3) Mo/Ti-Ag (для стали X18H15) или Ni-Ag (для сплава ЖС6У-ВИ); (4) Ti-Ag (или Ni-Ag)/X18H15 (или ЖС6У-ВИ). Выявлено, что на границе контакта SiC-керамика/Ti-Ag происходит миграция Ag в приповерхностный слой SiC, а на границе контакта Ti-Ag/Mo наблюдается адгезия компонентов с образованием монолитного соединительного слоя без диффузии элементов. В области границы контакта Mo/Ti-Ag (или Mo/Ni-Ag) очевидна незначительная взаимодиффузия Ti (или Ni для ЖС6У-ВИ) и Mo. Менее активная взаимодиффузия Ti (или Ni) из связующего слоя, а также Ni из состава стали или сплава, присутствует на границе контакта Ti-Ag (или Ni-Ag)/X18H15 (или ЖС6У-ВИ) (рис. 14д).

С применением рентгеновской микротомографии выявлено, что наличие добавки SiC_w в составе керамики приводит к формированию неоднородной микроструктуры. Анализ снимков пяти слоев вертикального среза со стороны керамики в системе ФГМ показал, что монолитная SiC-керамика без добавок, соединенная со сплавом ЖС6У-ВИ, демонстрирует отсутствие дефектов в объеме материала (рис. 15а). В отличие от этого, SiC/SiC_w-керамика содержит микроструктурные дефекты в виде трещин, распределенных в объеме образца (рис. 15б). Образование таких дефектов обусловлено неоднородностью упаковки частиц порошка и вискероов при спекании, из-за их различия в размере и форме. Эта неоднородность снижает устойчивость такой структуры к внутренним напряжениям, вызванным различием ТКЛР между керамикой и сплавом.

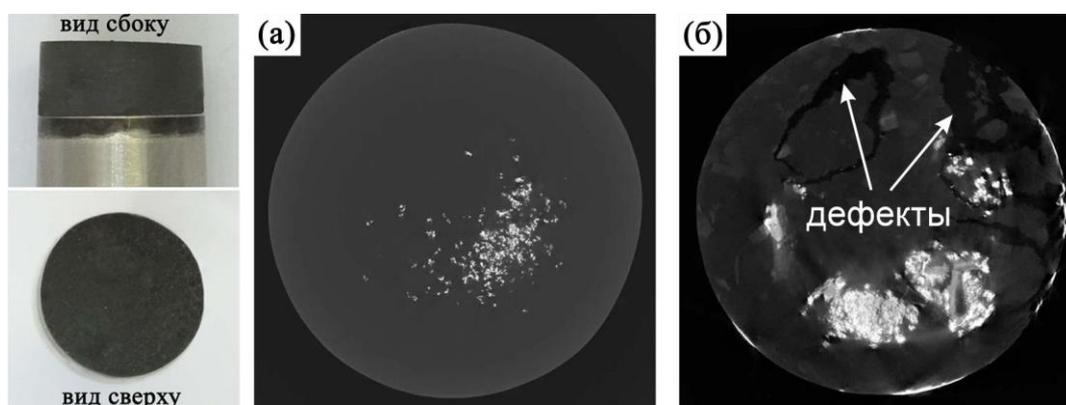


Рисунок 15 – Рентгеновская микротомография образцов ФГМ с неразъемным соединением, полученных ИПС: (а) SiC—ЖС6У-ВИ; (б) SiC/SiC_w—ЖС6У-ВИ

В рамках исследования проведены испытания на определение предела прочности при сдвиге разработанных образцов ФГМ на основе SiC и SiC/SiC_w-керамики, соединенных с жаропрочным сплавом ЖС6У-ВИ, включая создание специализированной оснастки для испытаний. Данные испытания являются важным этапом оценки качества изготовления перспективных изделий для газотурбинного двигателя, в частности лопаток турбины. Результаты испытаний (табл. 4) демонстрируют статистически значимые различия предела прочности при сдвиге между двумя сериями образцов ФГМ при сохранении однородности механических характеристик в каждой серии.

Таблица 4 – Значения предела прочности при сдвиге для образцов ФГМ с неразъемным соединением, полученных ИПС

Состав образца \ № образца	Предел прочности при сдвиге ($\tau_{пр}$), МПа			Ошибка, МПа
	№1	№2	№3	
SiC—ЖС6У-ВИ	25,6	28,1	27,7	±5
SiC/SiC _w —ЖС6У-ВИ	19,7	19,6	17,5	±5

Сравнение результатов с литературными данными показало отсутствие в открытых источниках сведений о прочности при сдвиге для подобных SiC-композитов, соединенных с жаропрочными сплавами, полученных ИПС. Имеющиеся данные по соединениям SiC/SiC и SiC с Mo, GH536, WC-Co и Ti6Al4V, полученным вакуумным спеканием, горячим прессованием или сваркой с прослойками из высокоэнтропийных сплавов, демонстрируют прочность 11–78 МПа. Для системы SiC/Mo этот показатель составляет 15–60 МПа. Разработанные образцы ФГМ демонстрируют сопоставимую прочность (17,5–27,7±5 МПа) при существенно более низкой температуре (< 1000 °С) и времени изотермической выдержки (5 мин) при их получении методом ИПС, по сравнению с традиционными технологиями (1150–1500 °С и 5–60 мин), что подтверждает преимущество ИПС в условиях ограничений по термостабильности жаропрочных сплавов (1050–1200 °С). По результатам исследований определено, что оптимальными режимами ИПС для получения исследуемых ФГМ с неразъемным соединением являются температура 1000 °С, скорость нагрева 100 °С/мин, сила прессования 4 кН, время выдержки не более 5 мин, с использованием указанных связующих и демпферного компонентов.

На основе полученных экспериментальных данных, с учетом установленных оптимальных режимов процесса, разработан способ изготовления ФГМ с неразъемным соединением на основе SiC-керамики и высоколегированной стали X18H15, воспроизводящего профиль лопатки турбины в соответствии с проектной моделью (рис. 16а). Реализация данного подхода осуществлена в виде конструктивно подобного элемента изделия для ГТД (рис. 16б) с применением ИПС, включая разработку специализированной пресс-оснастки. В том числе проведено исследование механизма формирования неразъемного соединения в системе ФГМ, в ходе которого изучены межфазные взаимодействия, обусловленные атомной диффузией на границах контакта разнородных соединяемых слоев в условиях ИПС. Для анализа структурных и физико-химических особенностей соединения исследован поперечный срез ФГМ с применением микрофокусного μ РФА на источнике синхротронного излучения, а также РЭМ и ЭДС. Полученные данные позволили установить закономерности формирования межфазных границ и диффузионных процессов в конструкции ФГМ. В частности, микроструктурный анализ показал, что соединение состоит из макрослоев SiC-керамики и стали X18H15, разделенных промежуточными слоями Ti-Ag (связующее) и Mo (демпфер). Выявлены четыре основные границы раздела: (1) SiC/Ti-Ag, (2) Ti-Ag/Mo, (3) Mo/Ti-Ag и (4) Ti-Ag/сталь X18H15 (рис. 16в). Морфология контактных зон (рис. 16г) характеризуется структурной неоднородностью, обусловленной гетерофазностью системы. Наблюдается образование микрослоев на границах

раздела вследствие активной межфазной диффузии при искровом плазменном спекании ФГМ.

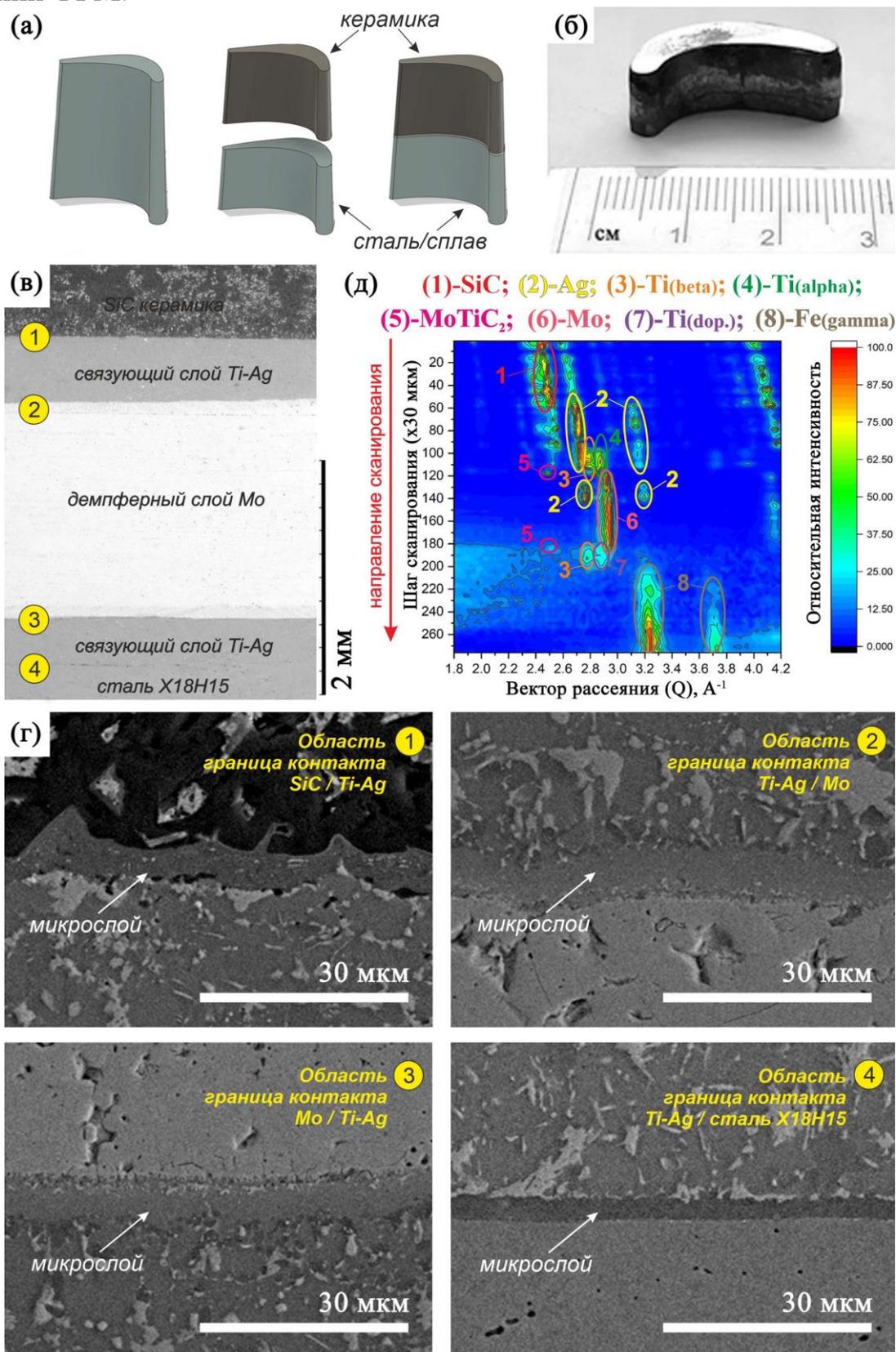


Рисунок 16 – Модель (а) и общий вид образца ФГМ в виде КПЭ с профилем лопатки турбины (б), РЭМ изображение всей поверхности поперечного среза (в) и микроструктура областей границ контактов соединенных слоев (г), синхротронная микрофокусная дифракция всей области поперечного среза (д)

Анализ результатов синхротронного μ РФА выявил сложную гетерофазную систему в структуре сформированного соединения (рис. 16д). Установлено, что фазообразование происходит через последовательные межфазные взаимодействия на границах основных макрослоев SiC-керамики/стали X18H15 и промежуточных Ti-Ag/Mo, согласно схеме на рис. 17: (1) миграция Ag в приповерхностный слой SiC-керамики на границе контакта SiC/Ti-Ag, что улучшает адгезию ее поверхности и компенсирует различия в ТКЛР; (2) образование полиморфных модификаций α -Ti, β -Ti и их сплавов в микрослое контакта SiC/Ti-Ag, обладающих высокой механической прочностью и жаростойкостью; (3) формирование сложного карбида $MoTiC_2$ в составе микрослоев на границах Ti-Ag/Mo, повышающего механическую прочность формируемого соединения, за счет предотвращения скопления свободного углерода на границе контакта слоев, а также легирование Ti молибденом, что стабилизирует фазу β -Ti, повышая прочность и жаростойкость соединения; (4) образование модифицированных фаз β -Ti и легированного α -Ti в микрослое Ti-Ag/сталь X18H15 при минимальной межслойной атомной диффузии; (5) мелкодисперсное распределение Ag вдоль границ контакта нескольких слоев, что способствует их упрочнению из-за ограничения роста напряжений.

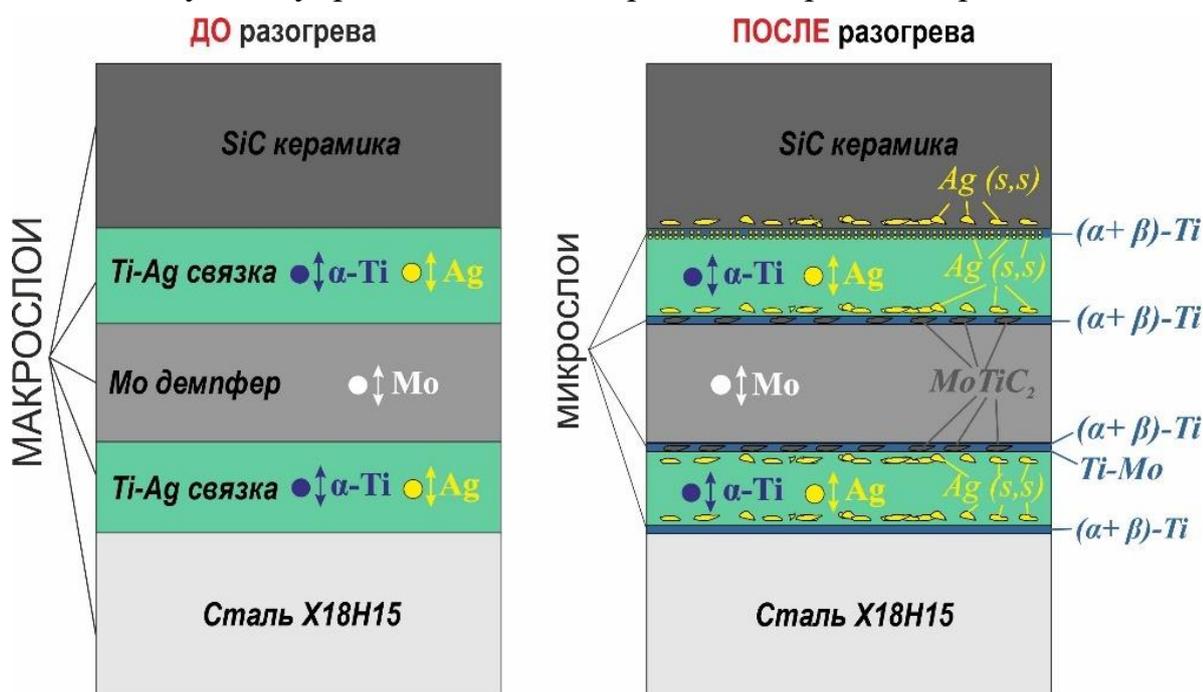


Рисунок 17 – Общая схема механизма формирования неразъемного соединения в конструкции ФГМ в условиях ИПС

Таким образом, экспериментально подтверждена эффективность использования многокомпонентной системы на основе металлического связующего Ti-Ag и демпфера Mo для формирования бездефектных неразъемных соединений в конструкции ФГМ сложного профиля. Предложенная система связующего и демпфера обеспечивает высокую структурную целостность ФГМ при соединении разнородных материалов со значительной разницей в ТКЛР.

В шестой главе «Оксидная керамика и радиозащитное изделие на ее основе для поглощения рентгеновского излучения при радиотерапии» проведена разработка высокоплотной керамики на основе Ta_2O_5 и опытных изделий на ее основе для защиты глаз при радиотерапии онкологических заболеваний кожи лица, обладающих высокой способностью поглощения рентгеновского излучения и биологической совместимостью с живым организмом, с применением технологии ИПС. Исследована кинетика консолидации, формирования структурно-фазового состава и физико-механических характеристик керамики на основе Ta_2O_5 в зависимости от температуры ИПС и концентрации температуропонижающей спекающей добавки LiF. Установлено, что консолидация порошка Ta_2O_5 в условиях ИПС протекает в одну стадию, при этом основная усадка материала наблюдается в диапазоне 1000–1100 °С на 6–8 минуте процесса разогрева, а максимальное уплотнение достигается при ≥ 1200 °С (рис. 18а). Показано, что повышение температуры спекания до 1400 °С не оказывает существенного влияния на фазовый состав керамики, который соответствует смеси двух орторомбических фаз Ta_2O_5 с разными пространственными группами $Pccm$ и $Pmm2$ (рис. 18б). При этом отмечено незначительное уменьшение объема кристаллической решетки и теоретической плотности, что свидетельствует о переходе оксида в β -форму.

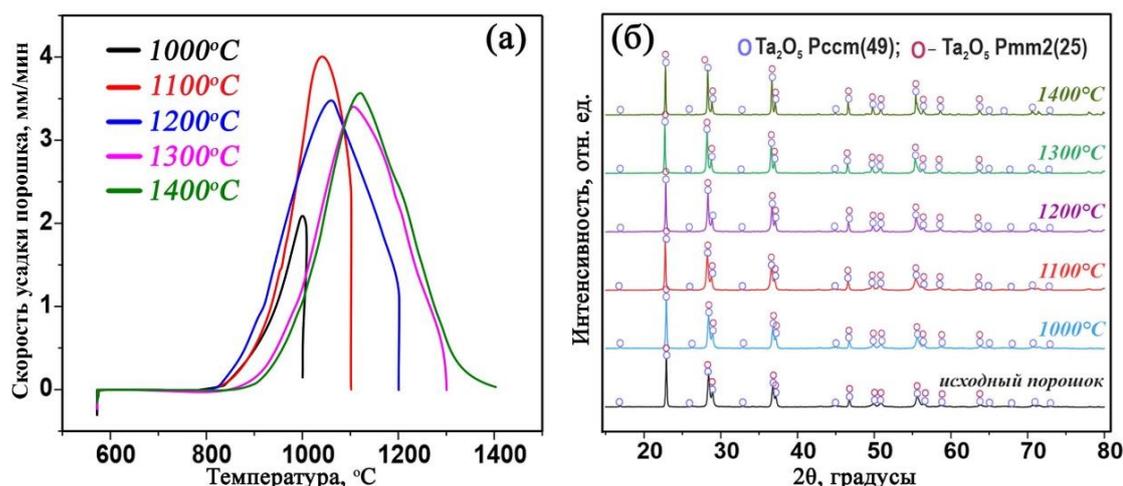


Рисунок 18 – Скорость усадки порошка Ta_2O_5 (а) и фазовый состав образцов керамики (б), полученных при различных температурах ИПС

Дилатометрические исследования показали, что использование спекающей добавки LiF в количестве 0,1–0,4 мас.% существенно улучшает спекание Ta_2O_5 . Установлено, что добавка способствует увеличению общей усадки порошковой смеси до 10,9 %, что на 2,5 % превышает показатели образцов без добавки, при этом достигается повышение плотности материала на 20 %. Кинетика уплотнения Ta_2O_5 в присутствии LiF характеризуется трехстадийным процессом в отличие от спекания порошка без добавки: первая стадия на начальном этапе разогрева (2–3 мин) и следом основная стадия при температуре в пределах 800–850 °С (3–4 мин), где и происходит основное спекание, а третья стадия отличается планомерным уплотнением (рис. 19а). Улучшение прессуемости и спекания порошка обусловлено более активной

переориентацией частиц, снижением коэффициента поверхностного трения, а также плавлением LiF и смачиванием поверхности частиц Ta₂O₅. Выявлено, что добавка LiF не влияет на фазовый состав керамики Ta₂O₅ (рис. 19б). Однако отмечено незначительное изменение интенсивности дифракционных максимумов в области 47–48°, а также выявлено появление некоторого эндоэффекта в области 500–800 °С по данным ТГА. Это может свидетельствовать об образовании следовых количеств оксифторидов (LiTaO₃/Li₃TaO₄), которые не идентифицированы лабораторным РФА из-за их малого содержания.

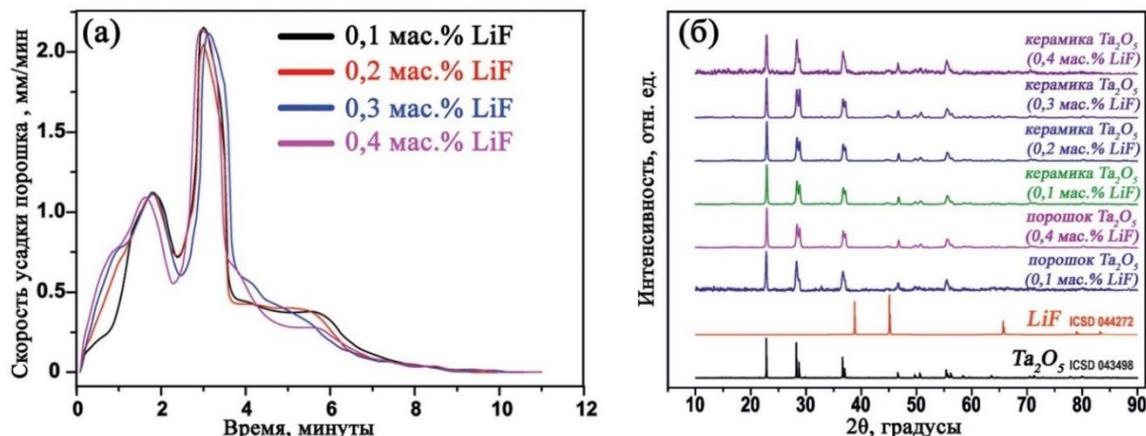


Рисунок 19 – Скорость усадки порошка Ta₂O₅ с добавкой 0,1–0,4 мас.% LiF (а) и фазовый состав образцов керамики (б), полученных ИПС при 1000 °С

Определено, что спекание Ta₂O₅ в интервале 1100–1300 °С в условиях ИПС приводит к формированию практически монолитной микроструктуры керамики, тогда как повышение температуры до 1400 °С сопровождается рекристаллизацией и увеличением размера зерна с формированием поликристаллической структуры керамики (рис. 20а, б). Использование добавки LiF оказывает существенное влияние на микроструктуру керамики, способствуя образованию наноструктурированного поликристаллического каркаса, что подтверждает эффективность добавки как стабилизатора роста частиц в условиях ИПС (рис. 20в). Наблюдаемый эффект объясняется способностью LiF подавлять избыточный рост зерен за счет образования жидкой фазы, регулирующей процессы массопереноса и поверхностной диффузии.

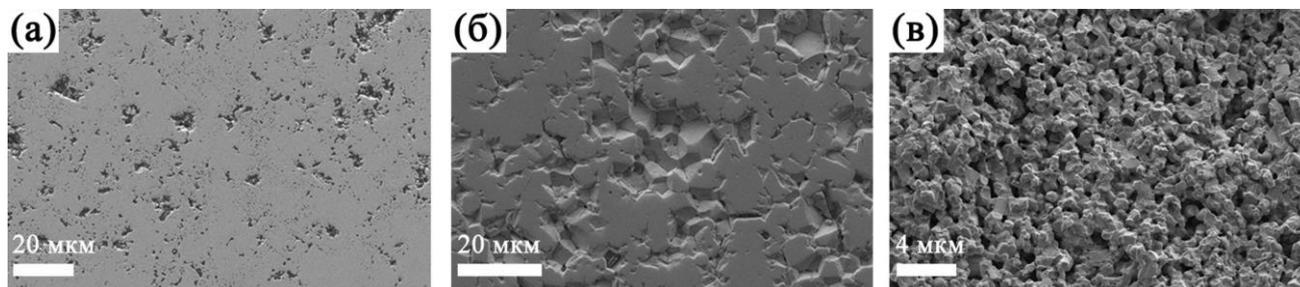


Рисунок 20 – Микроструктура образцов Ta₂O₅ керамики, полученных ИПС: (а) 1100 °С и (б) 1400 °С без спекающей добавки; (в) 1000 °С с добавкой 0,4 мас.% LiF

Установлено, что повышение температуры ИПС до 1200 °С и выше позволяет получать Ta₂O₅ керамику с высокими показателями относительной

плотности (98,9–100 %) и микротвердости по Виккерсу (419–508 HV) (рис. 21а). Добавка LiF в количестве 0,1–0,4 мас.% также повышает эффективность спекания Ta₂O₅ керамики при 1000 °С, что выражается в увеличении относительной плотности до 98,3 % и микротвердости до 465 HV. Это соответствует параметрам образцов, полученных при более высоких температурах (1200 °С) без добавки (рис. 21б). Определено, что оптимальным режимом ИПС для получения высокоплотной Ta₂O₅ керамики следует считать температуру 1200–1300 °С в случае спекания без добавок и 1000 °С при спекании с добавкой до 0,4 мас.% LiF при скорости разогрева 100 °С/мин, времени изотермической выдержки 5 мин и давлении прессования 30 МПа.

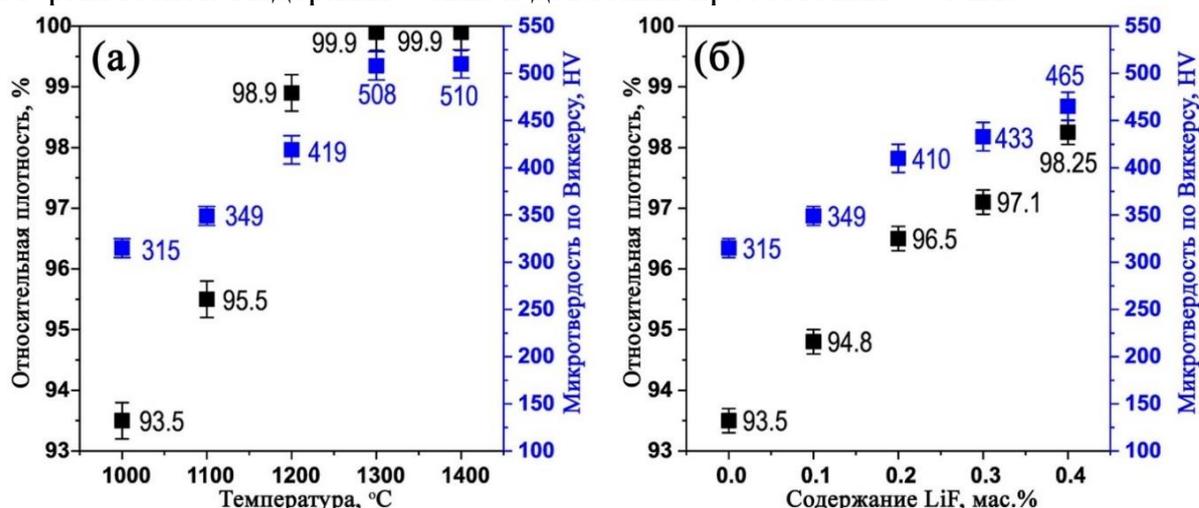


Рисунок 21 – Зависимость физико-механических характеристик образцов Ta₂O₅ керамики от температуры ИПС (а) и от содержания спекающей добавки LiF (б)

На основе проведенных исследований разработан способ и изготовлен опытный образец радиозащитного изделия для глаз на основе высокоплотной Ta₂O₅ керамики с нанесенным полимер-биосовместимым покрытием (рис. 22а, б) для защиты роговицы и других частей глаза от рентгеновского излучения при радиотерапии в пара- и периорбитальной области.

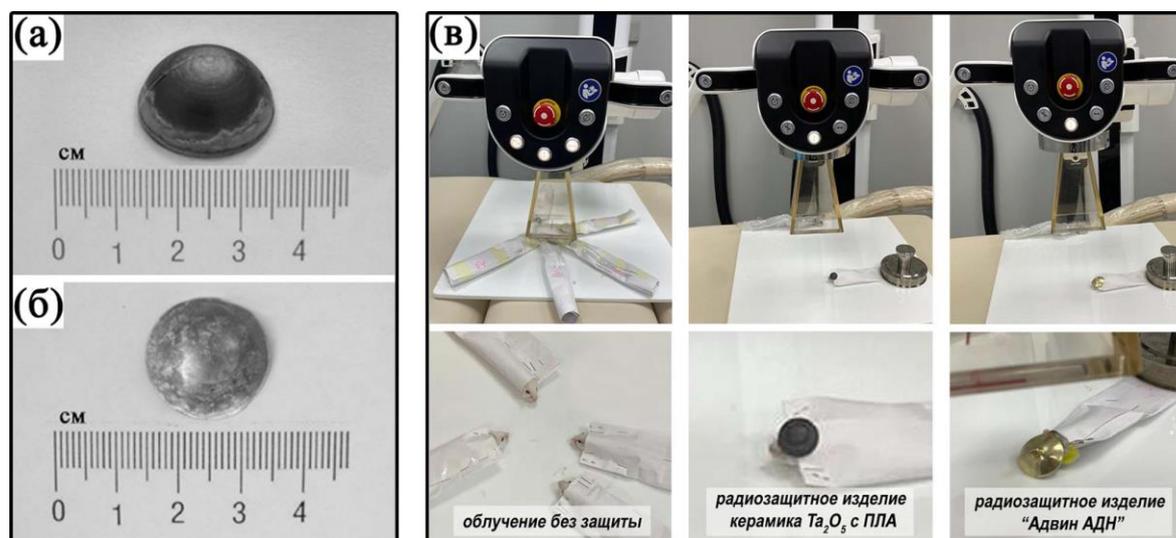


Рисунок 22 – Радиозащитное изделие для глаз на основе Ta₂O₅ без покрытия (а) и с покрытием из полилактида (б), полученное ИПС, а также эксперименты по эксплуатационному испытанию при облучении лабораторных животных (в)

По результатам испытаний эксплуатационных свойств образцов керамики и опытного радиозащитного изделия в условиях сеанса близкофокусной лучевой терапии показано (табл. 5), что наибольшей поглощающей способностью при облучении рентгеновским излучением обладают два типа керамических образцов: керамика, изготовленная при температурах ≥ 1200 °С без добавки, и керамика, спеченная с добавкой 0,4 мас.% LiF при 1000 °С (с учетом нанесения на образцы дополнительного слоя полимера - полиэтилена или полилактида). Установлено, что коэффициент пропускания рентгеновского излучения для испытываемых образцов керамики и радиозащитного изделия не превышает 0,7–6 % при облучении с напряжением 60–120 кВ, что соответствует поглощению 94–100 %. Полученные результаты удовлетворяют медицинским требованиям к радиозащитным устройствам.

Результаты биоиспытаний продемонстрировали очевидную эффективность радиозащитного изделия на основе Ta₂O₅ с биосовместимым полимерным покрытием для защиты органов зрения лабораторных животных (мышей) от воздействия рентгеновского излучения (рис. 22в).

Таблица 5 – Характеристики испытаний образцов керамики и радиозащитного изделия в условиях близкофокусной лучевой терапии (рентгеновское излучение)

№ п/п	Наименование образцов	Описание образцов	Режимы облучения (напряжение)			
			1 (60 кВ)	2 (80 кВ)	3 (100 кВ)	4 (120 кВ)
			Коэффициент пропускания, %			
1	Образец сравнения (эталон)	свинец (покрытие резина ~2 мм)	2	4,9	7,5	15,1
2	Ta ₂ O ₅ -1000	керамика, 1000 °С	0	11	15	30,0
3	Ta ₂ O ₅ -1200	керамика, 1200 °С	0	1,9	3,2	6,9
4	Ta ₂ O ₅ -1300	керамика, 1300 °С	0	2,5	3,9	8,8
5	Ta ₂ O ₅ -1200-ПЭ	керамика, 1200 °С (покрытие полиэтилен)	0	0	0,1	0,7
6	Ta ₂ O ₅ -1300-ПЭ	керамика, 1300 °С (покрытие полиэтилен)	0	0	0,2	0,9
7	Ta ₂ O ₅ -(0,4)LiF	керамика, 1000 °С (добавка 0,4 мас.% LiF)	0	7,1	12,0	26,0
8	Ta ₂ O ₅ -(0,4)LiF-ПЭ	керамика 1000 °С (добавка 0,4 мас.% LiF) (покрытие полиэтилен)	0	0	3,4	5,0
9	Ta ₂ O ₅ -И	изделие, 1200 °С	0	0	4,0	9,1
10	Ta ₂ O ₅ -ПЛА-И	изделие, 1200 °С (покрытие полилактид)	0	0	0,3	1,1

Анализ морфометрических параметров структур глаза (роговицы (рис. 23а) и хрусталика (рис. 23б)) показал, что воздействие рентгеновского излучения в терапевтических дозах вызывает значительные патологические изменения у незащищенных подопытных животных: увеличение общей толщины роговицы на 31 % ($p < 0,001$), повреждение многослойного плоского эпителия на 43 % ($p < 0,01$), утолщение Боуеновой мембраны на 35 % ($p < 0,001$) и собственного вещества роговицы на 25 % ($p < 0,001$), а также структурные изменения в

хрусталике, обусловленные увеличением толщины капсулы на 25 % и волокон на 45 % ($p < 0,01$). Использование разработанного радиозащитного изделия показало статистически значимый ($p < 0,01$) защитный эффект, сохраняя морфометрические параметры на уровне необлученного контроля, что превосходит показатели коммерческого изделия «Адвин АДН» (пр-во Беларусь).

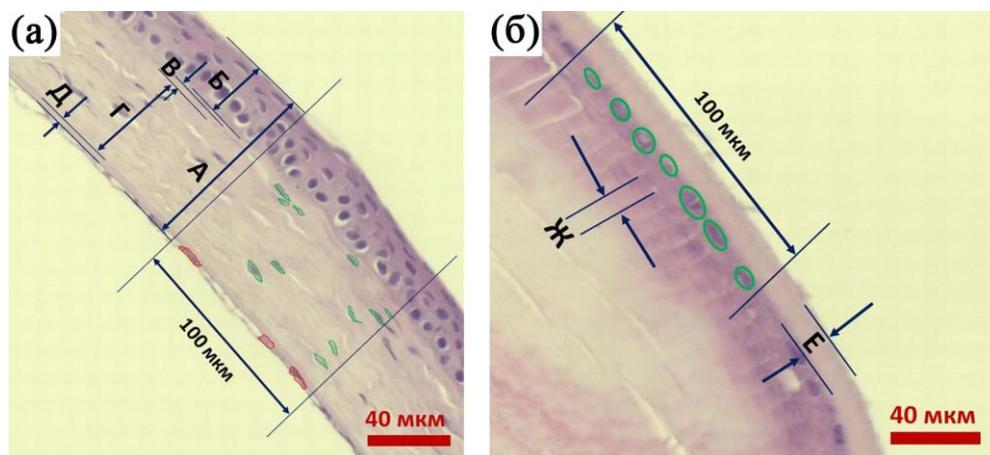


Рисунок 23 – Снимки гистологических срезов и схема измерения показателей морфометрии роговицы (а) и хрусталика (б) глаза подопытных животных (мыши): (А) – общая толщина роговицы; (Б) – толщина многослойного плоского эпителия; (В) – толщина Боуменовой мембраны; (Г) – толщина собственного вещества роговицы; (Д) – толщина задней пограничной мембраны; (Е) – толщина капсулы хрусталика; (Ж) – толщина хрусталиковых волокон

В частности, согласно данным таблицы 6, толщина роговицы в группе с разработанной защитой ($97,0 \pm 3,56$ мкм) не отличалась от контроля ($91,40 \pm 2,70$ мкм, $p > 0,05$), тогда как при использовании коммерческого изделия наблюдалось увеличение до $108,22 \pm 3,16$ мкм ($p < 0,01$). Аналогичная тенденция отмечена для всех исследуемых структур роговицы и хрусталика.

Таблица 6 – Результаты морфометрии общей толщины роговицы глаза у подопытных животных (мышей)

Группа	Исследуемый материал для защиты глаза	Показатели морфометрии, мкм	
		3 сутки	30 сутки
1	без облучения	$91,40 \pm 2,70$	
2	облучение без защиты	$119,81 \pm 2,27^{**}$ $**t=8,05$ $p=0,0000001$	$120,26 \pm 7,2^{**}$ $**t=3,75$ $p=0,00053$
3	изделие Ta ₂ O ₅ -ПЛА-И (разработанное в работе)	$97,0 \pm 3,56^*$ $*t=4,79$ $p=0,000053$	$93,87 \pm 1,07^*$ $*t=3,63$ $p=0,001181$
4	изделие «Адвин АДН» (коммерческое изделие)	$108,22 \pm 3,16^{***}$ $*t=2,98$ $p=0,000605$ $**t=4,79$ $p=0,000053$	$96,2 \pm 2,11^*$ $*t=3,21$ $p=0,0034$

Примечание: имеется статистически значимое различие: *с контролем Группы 2 (облучение без защиты); **с контролем Группы 1 (без облучения).

Полученные данные свидетельствуют о высокой эффективности разработанного радиозащитного изделия, обеспечивающего предотвращение острых лучевых повреждений структур глаза и сохранение морфометрических параметров на физиологическом уровне. Результаты исследования

подтверждают перспективность применения разработанного изделия в клинической практике для защиты органов зрения при проведении радиотерапии в пара- и периорбитальной области.

Седьмая глава «Биокомпозитная керамика и костно-керамические имплантаты на ее основе для остеосинтеза» посвящена разработке Al_2O_3 и ZrO_2 биокерамики в составе с биоактивными фазами гидроксиапатита (ГАП) и ортофосфата кальция (ОФК) с применением реакционного ИПС, включая метод формирования пористой структуры биокерамических композитов и комплексные биоиспытания имплантатов на их основе на моделях *in vivo*.

Первоначальные исследования процессов образования и тремоустойчивости биоактивных кальций-фосфатных фаз (ГАП и ОФК) при *in situ* взаимодействии компонентов реакционной смеси в условиях искрового плазменного спекания систем Al_2O_3 и ZrO_2 показали, что формирование кристаллических фаз ГАП и ОФК (15, 20 и 50 мас.% в пересчете на ГАП) происходит в результате твердофазного взаимодействия компонентов реакционной смеси (CaO и $CaHPO_4$) в составе Al_2O_3 и(или) ZrO_2 непосредственно в процессе спекания оксидов (рис. 24), согласно уравнению реакции 5. Установлено, что термическая стабильность ГАП в условиях ИПС сохраняется до $1000^\circ C$, после чего наблюдается его деструкция с образованием фазы ОФК (рис. 24) согласно уравнению реакции 6. При этом продукты деструкции ГАП при температурах $\geq 1100^\circ C$ инициируют образование фазы $CaAl_2O_4$ в системе Al_2O_3 и фазы $CaZrO_3$ в системе ZrO_2 (рис. 24), согласно уравнениям реакции 7–9. С точки зрения биомедицинского применения, обе кристаллические фазы - ГАП и ОФК обладают функциональной значимостью.

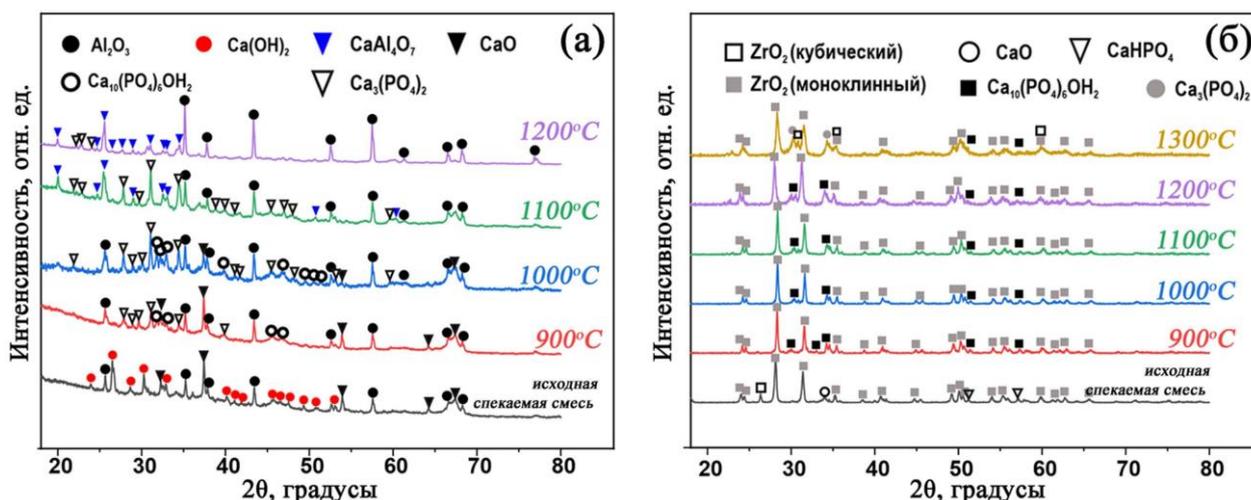
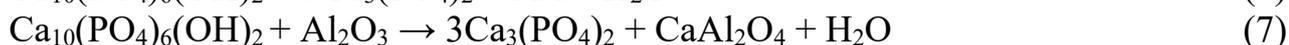


Рисунок 24 – Фазовый состав биокерамики на основе: (а) Al_2O_3 -фосфатной системы; (б) ZrO_2 -фосфатной системы, полученной реакционным ИПС при различных температурах

Изучение кинетики консолидации, влияния температуры реакционного спекания и порообразователя на структуру Al_2O_3 - и ZrO_2 -фосфатной биокерамики выявило двухстадийный характер процесса усадки спекаемых оксидов в составе с реакционной смесью в условиях ИПС (рис. 25): первая стадия (до 680°C) с низкой скоростью усадки обусловлена перегруппировкой и упаковкой частиц спекаемой смеси при прессовании, а также *in situ* взаимодействием компонентов с образованием биоактивных фаз (ГАП и ОФК); вторая стадия ($\geq 850^\circ\text{C}$) - основная и определяет спекание при термовоздействии и прессовании, включая возможную деструкцию ГАП при разогреве ($\geq 1000^\circ\text{C}$).

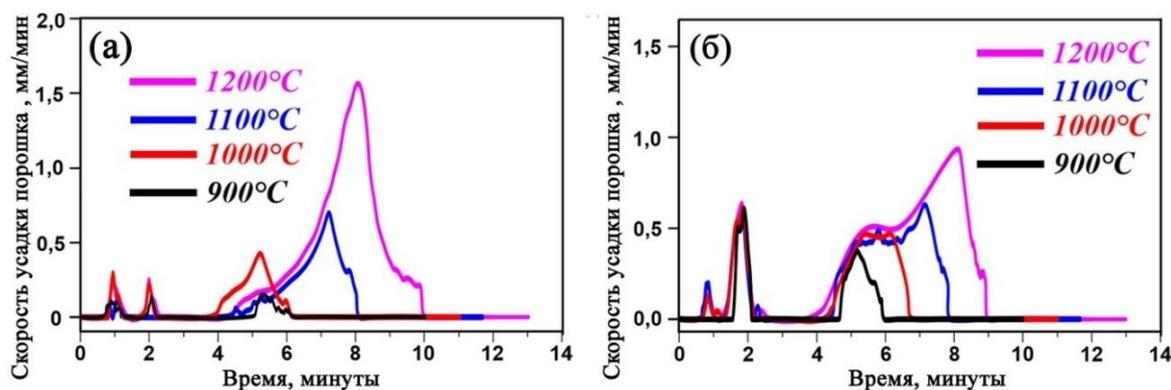


Рисунок 25 – Скорость усадки порошка Al_2O_3 в составе с реакционной смесью (CaO и CaHPO_4) в количественном расчете на ГАП: (а) 20 мас.%; (б) 50 мас.%

Установлена принципиальная возможность направленного формирования мезо- и макро пористой микроструктуры биокерамики, что показано на примере ZrO_2 -фосфатной биокерамики (рис. 26), получаемой реакционным ИПС, за счет использования порообразователя - дисперсного углерода (ДУ). Формирование пор размером 10–300 нм зависит от степени связанности спекаемых частиц оксидов, а также от количества образующихся фосфатов кальция (ГАП и ОФК). Выявлено, что макропоры размером ≥ 1 мкм регулируются размером и количеством порообразователя, использование которого исключает микро- и мезопоры (рис. 26а). Микроструктура также включает поры в виде крупных дефектов (рис. 26б), формирование которых связано с газовыделением при взаимодействии компонентов реакционной смеси и образованием ГАП и ОФК.

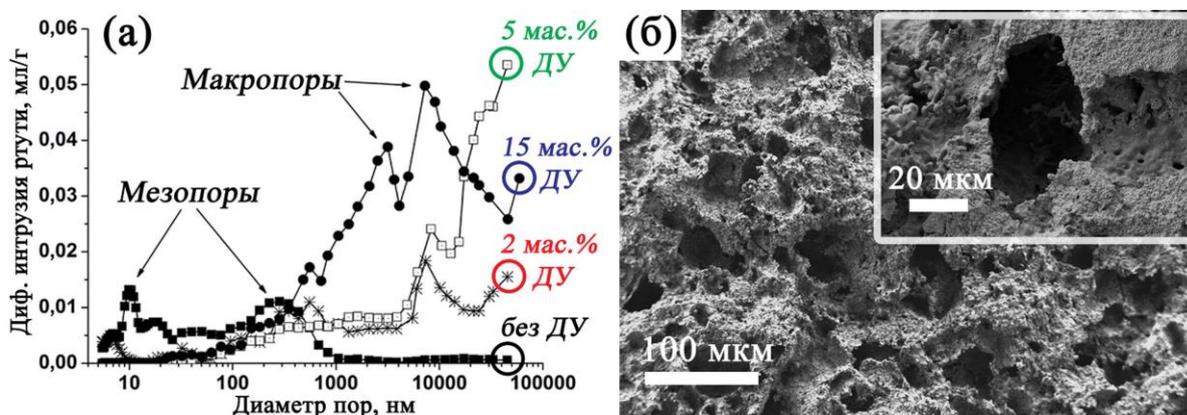


Рисунок 26 – Распределение пор по размерам (а) и микроструктура (б) образцов ZrO_2 -фосфатной биокерамики, полученных реакционным ИПС при 1300°C с различным содержанием порообразователя (дисперсного углерода)

Определены физико-механические характеристики Al_2O_3 - и ZrO_2 -фосфатной биокерамики, формируемые при различных температурах ИПС. Материалы демонстрируют высокие показатели: относительную плотность до 95,1 % (Al_2O_3) и 96 % (ZrO_2), прочность при сжатии до 640 МПа и 560 МПа соответственно, микротвердость по Виккерсу 700–730 НВ, что показано на примере ZrO_2 -фосфатной биокерамики на рисунке 27. Наиболее высокие механические характеристики достигаются при 1300 °С (рис. 27а), при этом плотность, общий объем и размер пор снижаются в связи с деструкцией пористого каркаса, «схлопыванием» пор и формированием монолитной микроструктуры биокерамики. Повышение содержания кальций-фосфатных фаз в составе спекаемой смеси также способствует росту плотности и прочности биокерамики (рис. 27а). Наоборот, повышение содержания порообразователя снижает данные характеристики (рис. 27б).

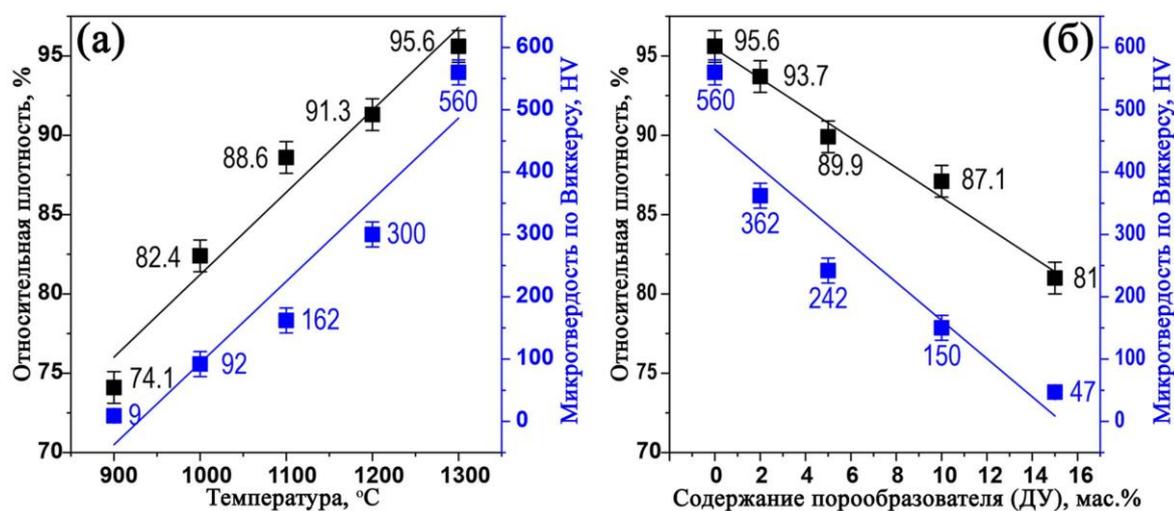


Рисунок 27 – Зависимости физико-механических характеристик образцов ZrO_2 -фосфатной биокерамики от температуры реакционного ИПС (а) и количества порообразователя (дисперсного углерода) (б)

Оптимально развитая и конструкционно-прочная пористая структура бимодального типа достигается при содержании кальций-фосфатных фаз 15–20 мас.% и порообразователя не более 2 мас.%. Al_2O_3 - и ZrO_2 -фосфатная биокерамика соответствует требованиям к имплантационным биоматериалам, имея прочность при сжатии (88–350 МПа), сопоставимую с естественной костной тканью.

В работе проведена оценка биосовместимых и биоактивных свойств образцов имплантатов на основе Al_2O_3 - и ZrO_2 -фосфатной биокерамики, включая антибактериальную активность, токсичность и направленную костную регенерацию на моделях *in vivo*, с применением комплекса гистологических, морфометрических, рентгенологических методов исследования и гематологического анализа.

Микробиологические исследования выявили зависимость образования биопленок *Pseudomonas aeruginosa* (возбудителя инфекционных процессов в хирургической практике) на поверхности Al_2O_3 - и ZrO_2 -фосфатной биокерамики от содержания фосфатных фаз (ГАП и ОФК). На примере ZrO_2 -фосфатной

биокерамики количественно определено, что наибольшая адгезия бактерий (88,46 % покрытия поверхности) наблюдалась при 50 мас.% ГАП, тогда как образец с 15 мас.% ГАП показал минимальное образование биопленки (28,33 %). Таким образом, включение ГАП в состав биокерамики представляется перспективным шагом для минимизации рисков инфекционных осложнений, связанных с имплантационными процедурами. Результаты свидетельствуют, что снижение содержания фосфатных фаз до 15–20 мас.% уменьшает риск инфекционных осложнений при имплантации.

Исследования на модели *in vivo* продемонстрировали высокую биосовместимость Al_2O_3 -фосфатной биокерамической имплантатов при 90-дневной имплантации в области трапециевидной и широчайшей мышц спины лабораторного животного (кролика-самки) (рис. 28а, б). Гистологический анализ выявил образование плотной соединительнотканной капсулы с типичной неспецифической гигантоклеточной реакцией, характерной при имплантации инородных тел (рис. 28в). Доказано отсутствие некроза, специфического воспаления и опухолевых изменений в мышечных тканях за период имплантации – имплантаты не проявляют токсичность вне зависимости от содержания ГАП (20–50 мас.%).

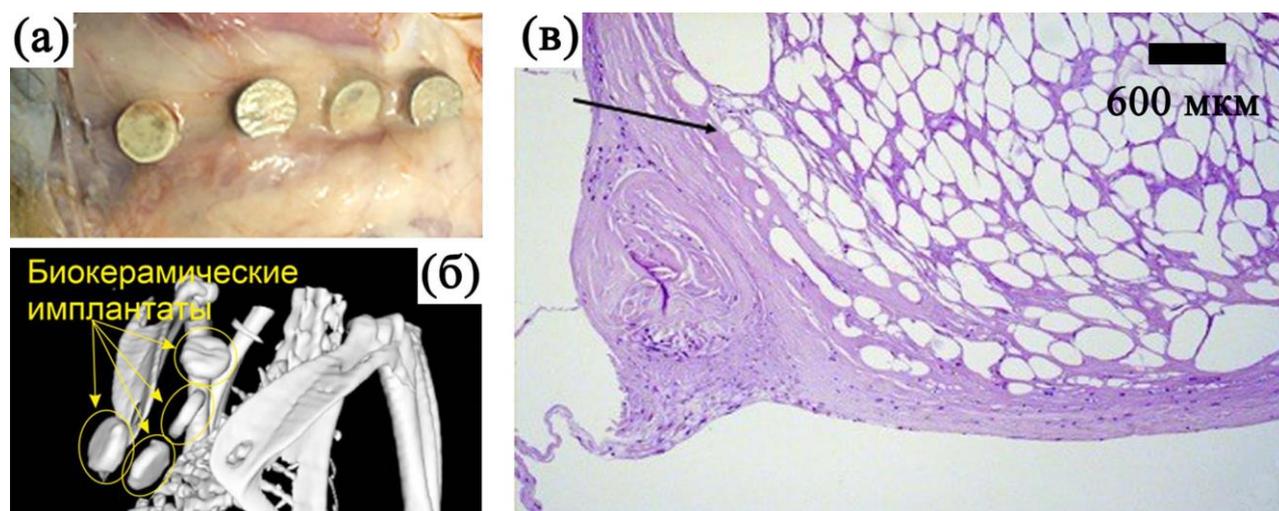


Рисунок 28 – Общий вид (а) и КТ изображение (б) вживленных Al_2O_3 -фосфатных биокерамических имплантатов в мышечную ткань животного, гистологический снимок (в) соединительнотканной капсулы, сформированной в контакте с имплантатом, окруженным фиброзной капсулой и жировой тканью (отмечено стрелкой на изображении)

Изучен механизм остеоинтеграции разработанного имплантата на основе ZrO_2 -фосфатной биокерамики (15 мас.% ГАП) на модели *in vivo* в условиях направленной костной регенерации при трепанации черепа лабораторного животного (кролик-самка) (рис. 29а, б). Выявлен комплексный процесс регенерации, включающий последовательные стадии хондрогенеза и костеобразования. Установлена высокая остеоинтеграционная активность, которая реализуется через оссификацию новообразованной хрящевой ткани и перестройку костного матрикса в области трепанационного дефекта. Это подтверждается гистологическими (рис. 29в) и морфометрическими данными:

увеличением количества остеобластов до $23,1 \pm 4,0 / \text{мм}^2$ (контроль $12,5 \pm 1,9 / \text{мм}^2$, $p < 0,05$), активным формированием остеоида толщиной $9,2 \pm 1,6$ мкм (контроль $1,6 \pm 0,9$ мкм) и резорбцией костных балок - эрозивная поверхность $16,3 \pm 4,6$ % (контроль $1,8 \pm 0,6$ %).

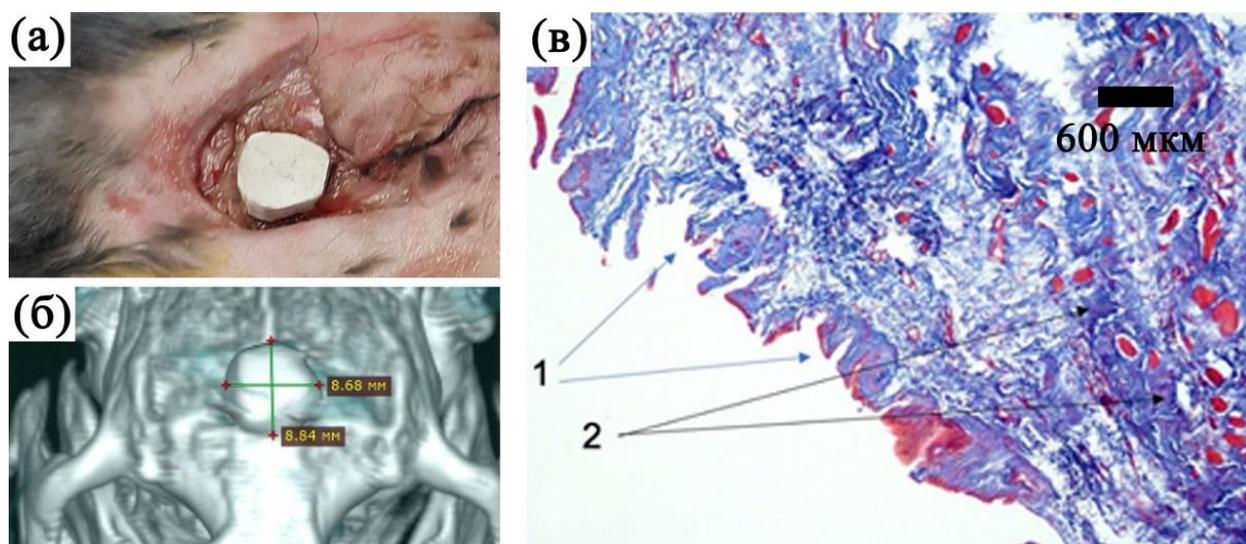


Рисунок 29 – Общий вид (а) и МСКТ изображение (б) установленного ZrO_2 -фосфатного биокерамического имплантата в область дефекта черепа лабораторного животного (кролик-самка), гистологический снимок (в) внешней поверхности апоневроза, обращенной к имплантату: покрыта зрелым хрящом (отмечено стрелкой 1), на поверхности хряща сформирована зрелая грануляция с ангиогенезом (отмечено стрелкой 2)

Динамика остеоинтеграции, контролируемая методами мультиспиральной компьютерной томографии (МСКТ), показала полное исчезновение зазора между имплантатом и костью к 210 суткам, с повышением плотности краевой кости до +970 ЕН (рис. 30а, б), что свидетельствует о формировании прочного контакта между костью и имплантатом (рис. 30в). Ключевыми факторами эффективности имплантата стали его шероховатая поверхность, стимулирующая адгезию клеток, и химический состав, обеспечивающий биосовместимость и отсутствие остеолита в зоне контакта с имплантатом. Срок полной интеграции составил 4–6 недель.

Активация остеогенеза при имплантации ZrO_2 -фосфатного материала также была подтверждена результатами комплексного анализа гематологических и биохимических показателей (рис. 31), которые выявили транзиторную гиперкальцемию вследствие резорбции ГАП, трехкратное повышение щелочной фосфатазы, отражающее остеобластическую активность, а также эозинофилию как возможный маркер тканевой регенерации. Отсутствие клинических признаков аллергии при нормализации показателей к 45 суткам свидетельствовало о физиологическом характере наблюдаемых реакций, что согласуется с известными литературными данными о механизме процесса остеоинтеграции.

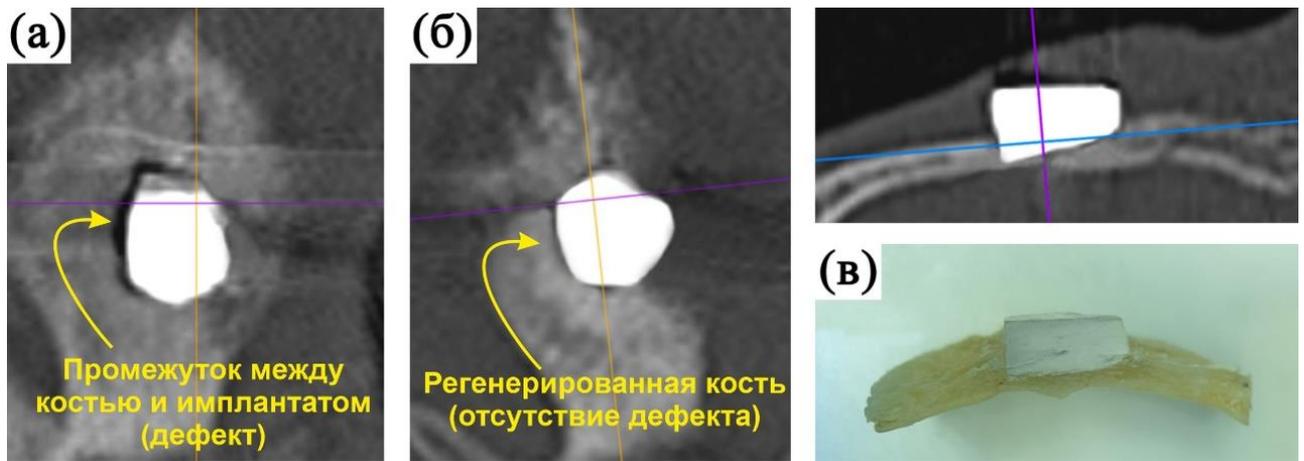


Рисунок 30 – МСКТ изображения черепа лабораторного животного (кролик-самка) с биокерамическим имплантатом на 7-е сутки (а) и 210-е сутки (б) после его вживления в область дефекта, макрофотография извлеченного биоматериала имплантат-кость (в)

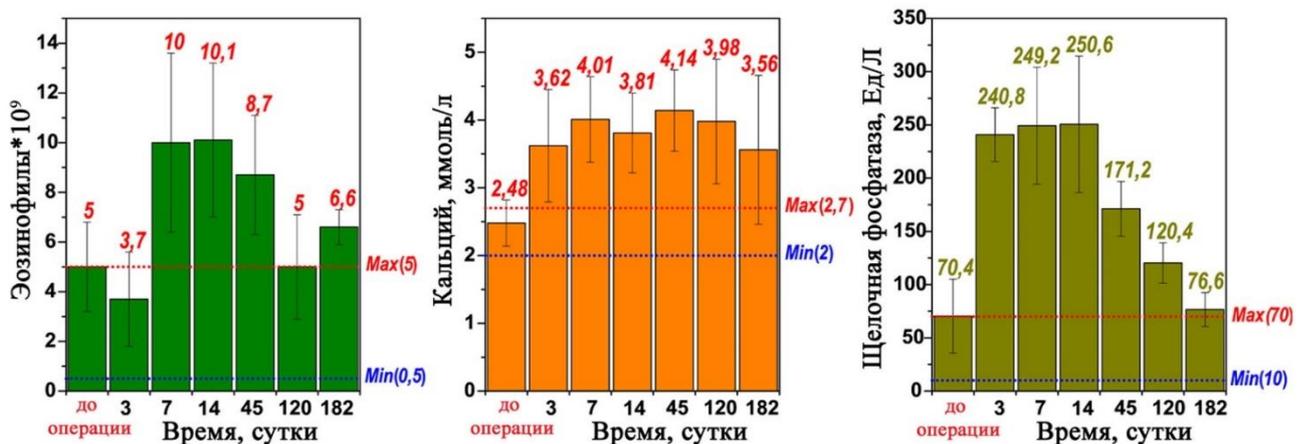


Рисунок 31 – Результаты гематологических и биохимических показателей крови лабораторного животного, отклоняющиеся от нормированных значений

Полученные результаты согласуются с известными механизмами остеогенеза, подтверждая, что разработанные имплантаты индуцируют физиологичную регенерацию посредством двухфазного процесса: формирования временного хрящевого матрикса с последующей заменой зрелой костной тканью. Результаты обосновывают перспективность применения ZrO_2 -фосфатной биокерамики в клинической практике для направленной костной регенерации.

В заключении сформулированы основные выводы по результатам диссертационного исследования.

Приложения включают результаты сравнения характеристик полученных образцов керамик и опытных изделий с нормативными требованиями и известными аналогами, расширенные данные биоиспытаний, копии актов и справок, подтверждающих использование результатов работы и эксплуатационных испытаний изделий.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ ПО СОДЕРЖАНИЮ РАБОТЫ

1. Впервые исследована кинетика консолидации синтетических алюмосиликатов (микрочастичеческих цеолитов натриевой формы А, Y, и магнитного нозеана), содержащих 24,3–26,1 мас.% цезия, при искровом плазменном спекании. Установлено, что механизм их уплотнения (усадки) аналогичен спеканию высокодисперсных (наноразмерных) систем и протекает в одну стадию, объединяющую все твердофазные изменения, вызванные механическим и термическим воздействием. Показано, что повышение температуры спекания до 900 °С при времени выдержки не более 3 минут обеспечивает формирование керамики на основе кристаллического поллуцита (CsAlSiO_4) и его магнитной формы ($\text{CsFeSi}_2\text{O}_6$) монолитной структуры с высокой относительной плотностью (до 99,8 %), прочностью при сжатии (до 732 МПа) и микротвердостью (до 1019 HV), пригодной для иммобилизации цезия.

2. Установлено, что консолидация реакционной смеси (SrCO_3 и TiO_2) в условиях искрового плазменного разогрева имеет многостадийный механизм уплотнения (усадки), включающий стадии деструктивных, реакционных (фазовых) и диффузионных процессов в твердой фазе. На основе впервые полученных данных синхротронной рентгеновской дифракции в условиях *in situ* нагрева реакционной смеси определено, что образование перовскитоподобной кристаллической фазы SrTiO_3 инициируется при 850 °С и протекает с образованием промежуточной фазы Sr_2TiO_4 при 900 °С, а в присутствии допантов Y^{3+} и Zr^{4+} , моделирующих продукты распада стронция, образуются фазы пирохлора ($\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Y}_2(\text{Zr}_{0,6}\text{Ti}_{0,4})_2\text{O}_{6,99}$), но наличие Zr^{4+} требует более высокой температуры для указанного фазообразования (~1300 °С). Показано, что в пределах 900–1300 °С повышается относительная плотность (85–96 %), прочность при сжатии (104–279 МПа) и микротвердость (100–650 HV) керамики с достижением ее монолитной структуры. Наличие менее плотных фаз пирохлора в составе керамики снижает ее относительную плотность.

3. Экспериментально определена высокая гидролитическая стойкость керамик на основе поллуцита ($R_{\text{Cs}} = 10^{-7}$ – 10^{-8} г/см²·сут), титаната стронция структуры перовскита ($R_{\text{Sr}} = 10^{-5}$ – 10^{-6} г/см²·сут) и их композитов, содержащих до 26,1 мас.% цезия и до 32,59 мас.% стронция – показатели соответствуют ГОСТ Р 50926-96 для отвержденных ВАО. Установлен механизм выщелачивания ионов цезия и стронция, который характеризуется преимущественно диффузией данных ионов с поверхности керамики без разрушения ее структуры, при минимальной глубине их диффузии из объема к поверхности керамики, а также при минимальном проникновении раствора в ее объем. Показано, что гидролитическая стойкость повышается с ростом температуры спекания, что обусловлено формированием бездефектной монолитной структуры и фазового состава, где ионы цезия прочно связаны электростатически в каркасной структуре поллуцита, а ионы стронция в кристаллической структуре перовскита (изоморфное замещение Ca^{2+} в CaTiO_3) и Y^{3+} , Zr^{4+} в структуре пирохлора (изоморфное замещение Ca^{2+} , Na^+ и Nb^{3+} в $(\text{NaCa})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$).

4. На основании результатов впервые проведенного сравнительного исследования экспериментально доказано преимущество искрового плазменного спекания перед традиционными методами холодного прессования и спекания, микроволнового спекания, горячего прессования, которое обеспечивает более эффективное получение относительно плотной, механически прочной, бездефектной и монолитной керамики на основе поллуцита с высокой гидролитической стойкостью (скорость выщелачивания цезия $<10^{-8}$ г/см²·сут), что соответствует ГОСТ Р 50926-96 для отвержденных ВАО.

5. Разработан способ изготовления опытных изделий ИИИ закрытого и открытого типа с применением ИПС. Впервые описаны физико-химические основы консолидации алюмосиликатной шихты, адсорбционно насыщенной цезием в составе с CsCl, а также реакционной шихты, содержащей стронций в объеме герметичного стального контейнера и армирующей матрицы из титанового сплава, с получением керамик на основе поллуцита и титаната стронция структуры перовскита в качестве активных зон в конструкциях данных источников. Показано, что способ реализуется в одну стадию при относительно низкой температуре и коротком времени процесса (минуты) с достижением высокой эксплуатационной безопасности и свойств изделий согласно ГОСТ Р 50926–96.

6. Впервые установлены физико-химические закономерности формирования ФГМ дискретного (слоистого) типа, в том числе с профилем лопатки газотурбинного двигателя, на основе SiC-керамики, включая ее армированную SiC/SiCw форму, и высоколегированной стали (X18H15) или жаропрочного сплава (ЖС6У-ВИ) по технологии ИПС с использованием металлического связующего Ti-Ag (или дополнительно Ni-Ag для ЖС6У-ВИ) и демпфера Mo для компенсации ТКЛР. Установлен механизм формирования неразъемного прочного соединения в конструкции ФГМ, описывающий межфазные взаимодействия на границах контакта соединяемых поверхностей, включающих объемную миграцию Ag и атомную диффузию Ti, Mo и C, с образованием связующих микрослоев на основе сплава полиморфных модификаций α -Ti и β -Ti и сложного карбида MoTiC₂, дисперсионно упрочненных Ag.

7. Установлено влияние температуропонижающей спекающей добавки (0,1-0,4 мас.%) LiF на процесс консолидации порошка Ta₂O₅ в условиях искрового плазменного спекания, использование которой позволяет формировать керамику высокой относительной плотности ($\geq 98,3\%$) и микротвердости 465 HV при более низкой температуре (1000 °C) по сравнению со спеканием без добавки (1200 °C). Разработан способ и изготовлен опытный образец радиозащитного изделия для глаз на основе Ta₂O₅ с нанесенным полимер-биосовместимым покрытием с применением ИПС для медицинской клинической практики. Определена эксплуатационная эффективность керамики и радиозащитного изделия в условиях облучения рентгеновским излучением, которая достигает рекордной поглощающей способности (94–100 %) в диапазоне энергий 60–120 кВ. По результатам впервые проведенных биоиспытаний *in vivo*

доказана высокая эффективность радиозащитного изделия в предотвращении морфологических повреждений структур глаза (роговицы и хрусталика) у подопытных животных в условиях близкофокусной лучевой терапии пара- и периорбитальной области.

8. Установлено, что формирование биоактивных фаз кристаллического ГАП и ОФК в составе биокерамики на основе Al_2O_3 и ZrO_2 обеспечивается твердофазным взаимодействием компонентов реакционной смеси (CaO и $CaHPO_4$) по реакции *in situ* в составе оксидов при искровом плазменном спекании. Определено, что термодеструкция ГАП происходит выше $1000\text{ }^\circ\text{C}$ и приводит к образованию ОФК, а также вторичных фаз $CaAl_2O_4$ и $CaZrO_3$ при $\geq 1100\text{ }^\circ\text{C}$ в условиях ИПС. Показано, что направленное формирование бимодальной мезо- и макропористой структуры биокерамики достигается с использованием дисперсного углерода в качестве порообразователя и зависит от его количества и температуры спекания. На моделях *in vivo* впервые доказана биосовместимость разработанных биокерамических имплантатов и установлен механизм их остеоинтеграции после трепанации черепа подопытного животного, где процесс регенерации костного дефекта сопровождается оссификацией новообразованной хрящевой ткани и перестройкой костного матрикса.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Список публикаций в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, «Белый список», Scopus и Web of Science

1. Получение металл-керамических композитов с неразъемным соединением с применением искрового плазменного спекания / **Е. К. Папынов**, С. В. Чуклинов, О. О. Шичалин, В. И. Сергиенко, Е. Ю. Марчуков, А. Н. Мухин, А. А. Белов, С. Г. Чистяков // Журнал неорганической химии. – 2025. – Т. 70, № 3. – С. 455–467.

2. Preparation of pollucite ceramic matrices as ^{137}Cs ionizing radiation source by spark plasma sintering technology / **Е. К. Папынов**, О. О. Shichalin, I. Yu. Buravlev, A.A. Belov, A. N. Fedorets, A. I. Ivanets, I. G. Tananaev // Ceramics International. – 2024. – Vol. 50. – P. 2759–2771.

3. Sustainable synthesis of composite ceramics using *in situ* synchrotron X-ray diffraction for effective immobilization of Sr-90 and its fission products / **Е. К. Папынов**, А. А. Belov, О. О. Shichalin, А. Р. Zavjalov, I. Yu. Buravlev, А. N. Drankov, S. А. Azon, А. N. Fedorets, А. А. Buravleva, S. В. Yarusova, V. Yu. Mayorov, N. В. Kondrikov, I. G. Tananaev, V. I. Sergienko // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2024. – DOI:10.1007/s10967-024-09954-0.

4. Формирование неразъемного соединения карбидокремниевой керамики и жаропрочного сплава с применением искрового плазменного спекания / **Е. К. Папынов**, С. В. Чуклинов, О. О. Шичалин, В. И. Сергиенко, Е. Ю. Марчуков, А. Н. Мухин, А. А. Белов // Авиационные двигатели. 2024. – № 3(24). – С. 3–14.

5. Production of X-ray Absorbing Ceramics and Products Based on Them for Radiotherapy of the Periorbital Eye Region / **E. K. Papynov**, O. O. Shichalin, V. I. Apansevich, N. O. Nikiforova, A. A. Belov, I. Yu. Buravlev, S. A. Azon, A. A. Buravleva, E. A. Gnilyak, I. V. Pankratov, K. V. Stegnyy // *Ceramics International*. – 2024. – Vol. 50. – P. 41581–41589.

6. Получение высокотемпературной армированной SiC/SiCw-керамики по технологии искрового плазменного спекания для задач авиадвигателестроения / **E. К. Папынов**, О. О. Шичалин, С. В. Чуклинов, В. И. Сергиенко, Е. Ю. Марчуков, А. А. Белов, И. Ю. Буравлев // *Авиационные двигатели*. – 2024. – № 1(22). – С. 11–26.

7. Immobilization of ^{137}Cs in NaY type zeolite matrices using various heat treatment methods / O. O. Shichalin, **E. K. Papynov**, A. A. Belov, N. P. Ivanov, I. Yu. Buravlev, A. O. Lembikov, M. I. Dvornik, P. G. Chigrin, N. M. Vlasova, Yu. A. Mirovoy, N. D. Kulagin, E. S. Mirovay, A. V. Syuy, T. A. Borisenko, A. V. Ukhina, V. O. Kartakov, A. P. Zavjalov, Yun Shi, A. I. Ivanets // *Solid State Sciences*. – 2024. – Vol. 154. – Art. numb. 107619.

8. Study of adsorption and immobilization of Cs^+ , Sr^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , La^{3+} ions on Na-Faujasite zeolite transformed in solid state matrices / O. O. Shichalin, **E. K. Papynov**, N. P. Ivanov, M. I. Balanov, A. N. Dran'kov, A. L. Shkuratov, N. V. Zarubina, A. N. Fedorets, V. Yu. Mayorov, A. O. Lembikov, Yun Shi, I. G. Tananaev, A. I. Ivanets // *Separation and Purification Technology*. – 2024. – Vol. 332. – Art. numb. 125662.

9. Spark plasma sintering for cesium containing magnetic zeolite spent sorbent solidification / **E. K. Papynov**, O. O. Shichalin, A. A. Belov, V. S. Pechnikov, A. V. Ognev, A. L. Shkuratov, I. Yu. Buravlev, M. I. Dvornik, P. G. Chigrin, N. M. Vlasova, A. N. Fedorets, S. A. Azon, O. V. Kapustina, A. O. Lembikov, V. A. Nepomnyushchaya, Z. E. Kornakova, E. A. Gridasova, I. G. Tananaev, Yun Shi, A. I. Ivanets // *Materials Chemistry and Physics*. – 2023. – Art. numb. 127648.

10. Perovskite/Pyrochlore Composite Mineral-Like Ceramic Fabrication for $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ Immobilization Using SPS-RS Technique / **E. K. Papynov**, O. O. Shichalin, A. A. Belov, I. Yu. Buravlev, A. P. Zavjalov, S. A. Azon, A. N. Fedorets, Z. E. Kornakova, A. O. Lembikov, E. A. Gridasova, A. I. Ivanets, I. G. Tananaev // *Coatings*. – 2023. – Vol. 13. – Art. numb. 2027.

11. Al_2O_3 -Phosphate Bioceramic Fabrication via Spark Plasma Sintering-Reactive Synthesis: In Vivo and Microbiological Investigation / **E. K. Papynov**, O. O. Shichalin, V. I. Apansevich, N. G. Plekhova, A. A. Belov, I. Yu. Buravlev, A. S. Portnyagin, V. Yu. Mayorov, Yu. E. Skurikhina, A. N. Fedorets, A. A. Buravleva, E. A. Gridasova, Yun Shi // *Journal of Composites Science*. – 2023. – Vol. 7. – Art. numb. 409.

12. Hybrid Sol–Gel and Spark Plasma Sintering to Produce Perovskite-like SrTiO_3 Ceramics for Radioactive Waste Isolation / A. A. Belov, O. O. Shichalin, **E. K. Papynov**, I. Yu. Buravlev, E. S. Kolodeznikov, O. V. Kapustina, S. A. Azon, N.

B. Kondrikov, A. N. Fedorets, I. G. Tananaev // Journal of Composites Science. – 2023. – Vol. 7. – Art. numb. 421.

13. Ionizing radiation source-open type fabrication using additive technology and spark plasma sintering / **Е. К. Папынов**, O. O. Shichalin, A. A. Belov, I. Yu. Buravlev, A. S. Portnyagin, A. G. Kozlov, E. A. Gridasova, I. G. Tananaev, V. I. Sergienko // Ceramics International. – 2023. – Vol. 49 – P. 3083–3087.

14. Получение функционально-градиентных материалов на основе карбида кремния и высоколегированной стали по технологии искрового плазменного спекания / С. В. Чуклинов, В. И. Сергиенко, **Е. К. Папынов**, O. O. Шичалин, А. А. Белов, Е. Ю. Марчуков, А. Н. Мухин // Журнал неорганической химии. – 2023. – Т. 68, № 1. – С. 115–132.

15. Influence of a highly porous ceramic implant based on zirconium oxide (ZrO_2) on bone tissue regeneration / I. O. Evdokimov, **Е. К. Папынов**, O. O. Shichalin, I. S. Afonin, V. I. Apanasevich, V. E. Tolmachev, Yu. A. Krasnikov, Yu. I. Gainullina, G. V. Reva, I. V. Reva, V. V. Usov // Archive euromidica. – 2023. – Vol. 13, № 1. – P. 1–6.

16. Rabbit's cranial defect regeneration using a fine-grained ZrO_2 -(15 mas.%)HAp ceramic implant fabricated by SPS-RS technique / **Е. К. Папынов**, V. I. Apanasevich, N. G. Plekhova, S. V. Zinoviev, E. A. Kotciurbii, O. O. Shichalin, E. B. Modin, O. V. Korshunova, I. S. Afonin, I. O. Evdokimov, A. A. Bardin, I. Yu. Buravlev, A. S. Portnyagin // Ceramics International. – 2022. – Vol. 48. – P. 13817–13825.

17. Hydrothermal synthesis and spark plasma sintering of NaY zeolite as solid-state matrices for cesium-137 immobilization / O. O. Shichalin, **Е. К. Папынов**, V. A. Nepomnyushchaya, A. I. Ivanets, A. A. Belov, A. N. Dran'kov, S. B. Yarusova, I. Yu. Buravlev, A. E. Tarabanova, A. N. Fedorets, S. A. Azon, Z. E. Kornakova, S. Yu. Budnitskiy, I. G. Tananaev, Yun Shi, Yifei Xiong, Haibo Wang // Journal of the European Ceramic Society. – 2022. – Vol. 42. – P. 3004–3014.

18. Hydrothermal synthesis, structure and sorption performance to cesium and strontium ions of nanostructured magnetic zeolite composites / A. N. Dran'kov, O. O. Shichalin, **Е. К. Папынов**, A. N. Nomerovskii, V. Yu. Mayorov, V. S. Pechnikov, A. I. Ivanets, I. Yu. Buravlev, S. B. Yarusova, A. P. Zavjalov, A. V. Ognev, V. A. Balybina, A. O. Lembikov, I. G. Tananaev, N. P. Shapkin // Nuclear Engineering and Technology. – 2022. – Vol. 54. – P. 1991–2003.

19. Reaction synthesis of $SrTiO_3$ mineral-like ceramics for strontium-90 immobilization via additional in-situ synchrotron studies / O. O. Shichalin, A. A. Belov, A. P. Zavyalov, **Е. К. Папынов**, S. A. Azon, A. N. Fedorets, I. Yu. Buravlev, M. I. Balanov, I. G. Tananaev, Yun Shi, Q. Zhang, M. Niu, W. Liu, A. S. Portnyagin // Ceramics International. – 2022. – Vol. 48. – P. 19597–19605.

20. ZrO_2 -phosphates porous ceramic obtained via SPS-RS “in situ” technique: Bacteria test assessment / **Е. К. Папынов**, O. O. Shichalin, Yu. E. Skurikhina, V. B. Turkutyukov, M. A. Medkov, D. N. Grishchenko, A. S. Portnyagin,

E. B. Merkulov, V. I. Apanasevich, B. I. Geltser, I. O. Evdokimov, I. S. Afonin, A. M. Zaharenko, I. G. Tananaev, I. G. Agafonova // *Ceramics International*. – 2019. – Vol. 45. – P. 13838–13846.

Главы в монографиях:

1. **Папынов Е. К.** Дальневосточная секция Научного совета РАН по керамическим материалам: итоги пятилетней работы / Е. К. Папынов [и др.] // *Керамика и композиты: направленный синтез, функциональные свойства, практическое применение: монография* / под ред. Е. К. Папынова. – Владивосток : Изд-во ВВГУ, 2024. – С. 309–318.

2. **Папынов Е. К.** Магнитный сорбент на основе цеолита структуры нозеана для очистки водных сред от радионуклидов цезия и стронция / Е. К. Папынов [и др.] // *Экологические исследования на Дальнем Востоке России: история и современность: монография* / под ред. Ю. В. Цыганкова [и др.]. – Владивосток : Изд-во ВВГУ, 2023. – С. 254–273.

3. **Папынов Е. К.** Минералоподобная керамика структуры перовскита для иммобилизации высокоэнергетического радионуклида стронция-90 и прототип радиоизотопной продукции на его основе / Е. К. Папынов [и др.] // *Функциональные керамические и композитные материалы практического назначения: синтез, свойства, применение: монография* / под ред. В. И. Сергиенко, Е. К. Папынова, С. Б. Ярусовой. – Владивосток : Изд-во ВВГУ, 2022. – С. 70–91.

Патенты на изобретения и полезные модели

1. Патент №2831498 Российская Федерация. С04В 35/19 (2024.08); С04В 35/624 (2024.08); G21F 9/162 (2024.08). Способ иммобилизации радионуклидов цезия в керамике // **Е. К. Папынов**, О. О. Шичалин, И. Ю. Буравлев, А. А. Белов, И. Г. Тананаев, заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО «Дальневосточный федеральный университет» (ДВФУ); №2023134237; заявл. 21.12.2023, опубл. 09.12.2024, Бюл. 34, 19 с.

2. Патент №2835004 Российская Федерация. С04В 35/117 (2024.08); С04В 35/447 (2024.08); С04В 35/645 (2024.08); А61L 27/12 (2024.08); А61L 27/427 (2024.08). Способ изготовления биокерамики с использованием соединений кальция / **Е. К. Папынов**, О. О. Шичалин, И. Ю. Буравлев, В. И. Апанасевич, И. С. Афонин, заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО «Дальневосточный федеральный университет» (ДВФУ); №2023110524; заявл. 25.04.2023, опубл. 20.02.2025, Бюл. 5, 25 с.

3. Патент №2826702 Российская Федерация. С04В 35/117 (2024.08); С04В 35/447 (2024.08); А61L 27/12 (2024.08); А61L 27/105 (2024.08); А61L 27/42 (2024.08); А61L 27/58 (2024.08). Способ изготовления биокерамики с использованием соединений кальция / **Е. К. Папынов**, О. О. Шичалин, И. Ю. Буравлев, В. И. Апанасевич, И. С. Афонин, заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО «Дальневосточный федеральный университет» (ДВФУ); №2023110525; заявл. 25.04.2023, опубл. 16.09.2024, Бюл. 26, 25 с.

4. Патент №2825254 Российская Федерация. В01J 20/30 (2006.01), В01J (2006.01). Способ получения алюмосиликатного сорбента / **Е. К. Папынов**, О. О. Шичалин, А. Н. Драньков, В. А. Непомнющая, А. А. Белов, А. С. Азон; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО «Дальневосточный федеральный университет» (ДВФУ); №2022123018; заявл. 29.08.2022, опубл. 22.08.2024, Бюл. № 24, 13 с.

5. Патент №2826365 Российская Федерация. В01J 20/30 (2024.01), В01J 20/04 (2024.01), В01J 20/28 (2024.01). Способ получения магнитного композитного сорбента / **Е. К. Папынов**, О. О. Шичалин, А. Н. Драньков, В. А. Непомнющая, А. А. Белов, Н. П. Иванов; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО «Дальневосточный федеральный университет» (ДВФУ); №2022123019; заявл. 29.08.2022, опубл. 29.02.2024, Бюл. № 25, 27 с.

6. Патент №2682634 Российская Федерация. В01D 71/02 (2019.02); В01D 67/00 (2019.02). Способ получения формованной керамической мембраны / Н. П. Шапкин, **Е. К. Папынов**, И. Г. Хальченко, А. Л. Шкуратов, О. О. Шичалин; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО «Дальневосточный федеральный университет» (ДВФУ); №2018129661; заявл. 15.08.2018, опубл. 19.03.2019, Бюл. №8, 8 с.

7. Патент №2682512 Российская Федерация. В22F 3/08 (2018.08), В22F 2003/033 (2018.08). Устройство для получения изделий из композиционных порошков искровым плазменным спеканием / **Е. К. Папынов**, А. Н. Драньков, О. О. Шичалин, В. Ю. Майоров; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО «Дальневосточный федеральный университет» (ДВФУ); №2018123838; заявл. 02.07.2018, опубл. 19.03.2019, Бюл. № 8, 9 с.

8. Патент №185572 Российская Федерация. В22F 2003/031 (2018.08), В22F 3/14 (2018.08), В22F 3/087 (2018.08). Устройство для получения изделий типа полых цилиндрических обечаек из композиционных порошков искровым плазменным спеканием / **Е. К. Папынов**, А. Н. Драньков, О. О. Шичалин, И. Ю. Буравлев; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО «Дальневосточный федеральный университет» (ДВФУ); №2018130643; заявлено 24.08.2018, опубл. 11.12.2018, Бюл. № 35, 6 с.