

На правах рукописи



ВИНОГРАДОВ Владимир Юрьевич

**РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ ЦИРКОНАТА ГАДОЛИНИЯ И ЦИРКОНА
С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕХАНОАКТИВИРОВАННОГО ПРИРОДНОГО И
ТЕХНОГЕННОГО МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ**

Специальность 2.6.7 – Технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Апатиты – 2025

Работа выполнена в Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленном подразделении Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук» (ИХТРЭМС КНЦ РАН), г. Апатиты

**Научный
руководитель:**

Калинкин Александр Михайлович

доктор химических наук, доцент, главный научный сотрудник
отдела технологии силикатных материалов ИХТРЭМС КНЦ РАН

**Официальные
оппоненты:**

Богатырева Елена Владимировна

доктор технических наук, профессор кафедры цветных металлов
и золота Федерального государственного автономного
образовательного учреждения высшего образования
«Национальный исследовательский технологический
университет «МИСИС» (НИТУ МИСИС), г. Москва

Жуков Александр Васильевич

кандидат химических наук, доцент кафедры технологии редких
элементов и наноматериалов на их основе Федерального
государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Российский химико-технологический
университет имени Д.И. Менделеева» (РХТУ им. Д.И.
Менделеева), г. Москва

**Ведущая
организация:**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского
отделения Российской академии наук (ИХТТМ СО РАН), г.
Новосибирск

Защита состоится «18» декабря 2025 г. в 14 часов 30 минут на заседании диссертационного совета 24.1.226.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральном исследовательском центре «Кольский научный центр Российской академии наук» по адресу: 184209, г. Апатиты, Мурманской обл., Академгородок, д. 26 а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИХТРЭМС КНЦ РАН и на сайте <http://chemi-ksc.ru>.

Автореферат разослан «___» _____ 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.1.226.01
кандидат технических наук



Т.Ю. Прохорова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Цирконийсодержащие соединения – цирконаты редкоземельных элементов (РЗЭ) с общей формулой $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Ln – катион РЗЭ), а также циркон ZrSiO_4 – занимают важное место в современном материаловедении в связи с их уникальными физико-химическими свойствами. Керамики на основе цирконатов РЗЭ, включая цирконат гадолиния $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, благодаря высокой температуре плавления, фазовой стабильности, низкой теплопроводности, хорошей коррозионной устойчивости и сопротивлению к спеканию при высоких температурах являются перспективными термобарьерными покрытиями (ТБП) нового поколения для лопаток газотурбинных двигателей. Помимо ТБП, цирконаты РЗЭ привлекают повышенное внимание как материалы для получения катализаторов, сенсоров, ионных проводников с высокой кислород-ионной проводимостью и др. Керамика на основе ZrSiO_4 вследствие высокой химической, механической и термической устойчивости обладает большим потенциалом для развития как традиционных (огнеупорные материалы и покрытия, глазури, обмазки), так и новых технологий, например, в качестве матрицы для иммобилизации радиоактивных отходов. Хотя эти материалы имеют множество достоинств, такие факторы, как сложность методов синтеза и доступность исходных компонентов, могут сдерживать их массовое применение. В связи с этим важной задачей является оптимизация существующих и создание новых методов их получения для преодоления указанных трудностей.

Для синтеза цирконийсодержащих соединений с заданными функциональными свойствами применяют как традиционный твердофазный синтез, так и методы «мокрой» химии: гидротермальный синтез, соосаждение, золь-гель метод и другие. Более эффективным и прогрессивным, с учетом экологических требований, является использование механохимических подходов в сочетании с различными способами консолидации полученных порошков, в частности, методом электроискрового спекания (ЭИС). Такое комбинирование процессов позволяет не только улучшить параметры синтеза (сократить время, снизить температуру, уменьшить количество этапов термообработки, исключить необходимость утилизации жидкофазных отходов), но и получить нанокристаллические порошки и керамические материалы на их основе с повышенными физико-химическими и механическими характеристиками.

В ИХТРЭМС КНЦ РАН разработаны и продолжают совершенствоваться гидрометаллургические схемы переработки уникального Кольского циркониевого и редкоземельного минерального сырья (бадделеитового, эвдиалитового и др.). Их внедрение позволит получать разнообразные ценные соединения, такие как цирконаты РЗЭ и циркон, на основе «мягких» методов синтеза, в том числе с применением механоактивации (МА). Актуальность работы также обусловлена возможностью использования в качестве прекурсоров промпродуктов и растворов, образующихся на различных стадиях указанных технологических процессов. Это позволит в полной мере реализовать преимущества комплексного подхода к освоению минеральных богатств Мурманской области в рамках перспективного Кольского химико-технологического кластера.

Степень разработанности темы исследования

Изучением влияния условий синтеза на структурные, морфологические, функциональные и другие характеристики цирконатов РЗЭ, а также получением керамик на их основе занимаются в Национальном исследовательском ядерном университете «МИФИ» (Москва), Институте общей и неорганической химии им. Н.С.

Курнакова РАН (Москва), Всероссийском научно-исследовательском институте авиационных материалов НИЦ «Курчатовский институт» (Москва), Институте тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова МИРЭА – Российского технологического университета (Москва), Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН (Новосибирск), Уральском федеральном университете имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (Екатеринбург), Институте химической физики им. Н.Н. Семенова (Москва), Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (Москва), Национальном исследовательском технологическом университете «МИСИС» (Москва), Пермском национальном исследовательском политехническом университете (Пермь), в Сычуаньском университете (Чэнду, Китай), Центре исследований и перспективных разработок Национального политехнического института (Сальтильо, Мексика), Университете Саураштры (Раджкот, Индия), Университете Анны (Ченнаи, Индия), Институте материаловедения Австралийской организации ядерной науки и технологий (Киррауи, Австралия) и др. Исследования по моделированию иммобилизации радиоактивных отходов в цирконовой матрице проводятся в Радиевом институте имени В.Г. Хлопина (Санкт-Петербург), Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН (Санкт-Петербург), Юго-западном университете науки и технологий (Мяньян, Китай), Национальном центре научных исследований (Баньоль-сюр-Сез, Франция), Университете Монпелье (Монпелье, Франция), Университете штата Вашингтон (Пуллман, США).

В опубликованных работах по получению цирконатов РЗЭ и твердых растворов на основе циркона главным образом применялся традиционный твердофазный способ и методы «мокрой» химии. Механохимическим подходам, особенно с применением энергонапряженных центробежно-планетарных мельниц, не уделяли достаточного внимания. Данные по синтезу указанных соединений с применением реагентов, выделенных из природного и техногенного минерального сырья Кольского полуострова, в литературе отсутствуют.

Целью диссертационной работы являлось совершенствование существующих и разработка новых способов синтеза цирконийсодержащих соединений – нанокристаллического цирконата гадолиния $Gd_2Zr_2O_7$ и церийсодержащих твердых растворов на основе циркона $(Ce,Zr)SiO_4$ – для получения эффективных функциональных материалов, перспективных для применения в высокотехнологичных областях. Синтез указанных соединений проводили с использованием механохимических подходов, применяя реагенты, полученные из сырья Кольского полуострова. В частности, диоксид циркония был получен из бадделитового концентрата (БК) АО «Ковдорский ГОК», а кремнезем – из отвального шлака комбината «Печенганикель» Кольской горно-металлургической компании (ГМК).

Для достижения поставленной цели необходимо решить **следующие задачи**:

1. Исследовать процессы, протекающие при МА в центробежно-планетарной мельнице (ЦПМ) стехиометрической смеси ($Gd_2O_3 + ZrO_2$) и соосажденных гидроксидов Zr и Gd, полученных с использованием реактивов, а также при последующем прокаливании механоактивированных прекурсоров. Изучить влияние процессов карбонизации прекурсора на выход целевого продукта при получении цирконата гадолиния методом соосаждения гидроксидов. На основе полученных данных разработать оптимальные условия синтеза порошков нанокристаллического $Gd_2Zr_2O_7$, в том числе с использованием ZrO_2 , выделенного из БК.

2. Определить фазовый состав, особенности микроструктуры и механические характеристики керамических материалов, полученных ЭИС гидроксидных прекурсоров $Gd_2Zr_2O_7$, синтезированных без применения и с

применением МА. Разработать оптимальные условия получения керамики на основе цирконата гадолиния методом ЭИС.

3. Изучить процессы, протекающие при МА смесей диоксида циркония, кремнезема, диоксида церия реактивной чистоты и при последующей термической обработке механоактивированных смесей (МА-смесей) при различных температурах, включая определение фазового состава методом Ритвельда.

4. Разработать оптимальные условия синтеза церийсодержащих твердых растворов на основе циркона, в том числе с использованием ZrO_2 , полученного из БК, и кремнезема, выделенного из отвального шлака комбината «Печенганикель» Кольской ГМК.

5. Определить степени выщелачивания церия как аналога плутония из полученных материалов на основе циркона с целью проверки выполнения нормативных требований по иммобилизации радиоактивных отходов (РАО).

Научная новизна работы

1. Впервые показано, что нанокристаллический $Gd_2Zr_2O_7$ может быть синтезирован твердофазным способом: нагреванием при температуре 1100-1200 °С в течение 3 ч стехиометрической МА-смеси оксидов гадолиния и циркония.

2. Новыми являются результаты исследования влияния МА и карбонизации прекурсора, полученного путем совместного осаждения гидроксидов циркония и гадолиния, на фазообразование при его последующем прокаливании с целью определения оптимальных условий, обеспечивающих получение нанокристаллического $Gd_2Zr_2O_7$.

3. Впервые проведено сравнительное исследование микроструктуры и механических свойств керамик цирконата гадолиния, полученных методом ЭИС из гидроксидных прекурсоров, синтезированных без и с использованием МА. Установлено, что применение МА гидроксидного прекурсора позволяет повысить микротвердость, модуль Юнга, а также плотность получаемых керамик до значения, близкого к теоретическому.

4. Новыми являются результаты исследования фазообразования при термической обработке МА-смесей оксидов циркония, кремния и церия в интервале температур 1100-1500 °С. Предложен новый метод синтеза церийсодержащих твердых растворов на основе циркона твердофазным методом с применением МА, который позволяет повысить степень иммобилизации церия до 6,4 ат.%. На примере прокаленных смесей оксидов циркония, кремния и церия разработан метод количественного анализа фаз по валовому составу системы и параметрам решетки компонентов, полученных на основе данных рентгеновской дифракции, с применением правила Вегарда.

Теоретическая и практическая значимость работы

Результаты изучения фазовых и структурных превращений механоактивированных композиций на основе оксидов и гидроксидов циркония и гадолиния, оксидов кремния и церия в широком интервале температур (от комнатной до 1500 °С) вносят вклад в понимание процессов, протекающих при получении функциональных материалов на основе цирконатов РЗЭ и циркона.

Прокаливанием стехиометрической МА-смеси Gd_2O_3 и ZrO_2 , полученного из БК АО «Ковдорский ГОК», синтезирован цирконат гадолиния $Gd_2Zr_2O_7$. По сравнению с традиционным твердофазным методом за счет применения МА достигнуто существенное снижение температуры прокаливания (на 300-500 °С) и его длительности (более чем на порядок), что позволило получить $Gd_2Zr_2O_7$ со структурой флюорита в нанокристаллическом виде.

Определены оптимальные условия синтеза нанокристаллического порошка $Gd_2Zr_2O_7$ на основе гидроксидного прекурсора. Методом ЭИС при 1300 и 1550 °C получена нанокристаллическая керамика $Gd_2Zr_2O_7$ с плотностью 91-99% от теоретической и микротвёрдостью (6-15 ГПа). Установлено, что МА гидроксидного прекурсора повышает плотность, микротвердость и модуль Юнга керамики.

Разработан и запатентован твердофазный способ получения Се-содержащих твердых растворов на основе циркона с применением МА. Данный способ позволяет повысить степень иммобилизации церия в цирконовой матрице с 5,0 до 6,4 ат.% при пониженных (на 200-400 °C) температурах и меньшей (в 20 раз) продолжительности термической обработки в сравнении с традиционным твердофазным методом. Показано, что твердые растворы $(Ce,Zr)SiO_4$ с высоким выходом (~90%) можно получать с применением ZrO_2 , выделенного из БК АО «Ковдорский ГОК», и микрокремнезема из отвального шлака комбината «Печенганикель» Кольской ГМК.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Образование нанокристаллического $Gd_2Zr_2O_7$ с выходом близким к 100% происходит при прокаливании при температуре 1100-1200 °C в течение 3 ч предварительно механоактивированной в ЦПМ стехиометрической смеси Gd_2O_3 и ZrO_2 , в том числе с применением диоксида циркония, выделенного из БК.
2. Применение МА гидроксидного прекурсора $Gd_2Zr_2O_7$ ускоряет кристаллизацию цирконата гадолиния при прокаливании в интервале температур 700-1200 °C и позволяет получать высокодисперсные порошки нанокристаллического цирконата гадолиния с удельной поверхностью в 5-7 раз большей по сравнению с аналогичными порошками, синтезированными без применения МА прекурсора. Карбонизация гидроксидного прекурсора $Gd_2Zr_2O_7$ снижает выход цирконата Gd.
3. При ЭИС механоактивированного гидроксидного прекурсора $Gd_2Zr_2O_7$ образуется нанокристаллическая керамика с высокой микротвердостью (до $15,3 \pm 2,3$ ГПа) и плотностью, близкой к теоретической.
4. Применение МА смеси оксидов кремния, циркония и церия позволяет синтезировать церийсодержащие твердые растворы на основе $ZrSiO_4$ при пониженных (на 200-400 °C) температурах и продолжительности прокаливания в 20 раз меньшей в сравнении с традиционным твердофазным методом. Степень иммобилизации церия при этом возрастает с 5,0 до 6,4 ат.%, а скорость выщелачивания Се из полученных образцов соответствует нормативу для отвержденных радиоактивных отходов согласно ГОСТ Р 50926-96. Для синтеза твердых растворов на основе циркона можно использовать реагенты, полученные из минерального сырья Кольского полуострова.

Достоверность представленных в диссертации результатов обеспечивается корректным использованием современных методик и методов исследования, применением статистической обработки данных, их воспроизводимостью, а также согласованностью результатов, полученных независимыми методами.

Апробация работы

Основные результаты исследований были представлены на российских и международных научных конференциях: XII и XIII Межрегиональных и XIV, XV, XVI, XVII и XVIII Всероссийских научно-технических конференциях молодых ученых, специалистов и студентов ВУЗов: «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий» (Апатиты, 2018, 2019, 2020, 2021, 2022, 2023, 2024), Всероссийской конференции с международным участием «Химия твердого тела и функциональные материалы» и XII Всероссийском симпозиуме с международным

участием «Термодинамика и материаловедение» (Санкт-Петербург, 2018), XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 2019), IV Конференции и Школе для молодых ученых «Терморентгенография и рентгенография наноматериалов» (Санкт-Петербург, 2020), Втором международном симпозиуме «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства» (ISCHEM-2021) (Санкт-Петербург, 2021), VII Всероссийском молодежном научном форуме «Наука будущего – наука молодых» (НБНМ-2022) (Новосибирск, 2022), XIX Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2022), VI Международной конференции «Фундаментальные основы механохимических технологий» (FBMT-2022) (Новосибирск, 2022), II Международной научно-практической конференции «Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение» (РЕДМЕТ-2022) (Москва, 2022), XV Симпозиуме с международным участием «Термодинамика и материаловедение» (Новосибирск, 2023), X Всероссийской конференции (с международным участием) «Высокотемпературная химия оксидных систем и материалов» (Санкт-Петербург, 2023), XXVII Всероссийской конференции молодых учёных-химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, 2024), IV Международной конференции «Горячие точки химии твердого тела: ориентированные фундаментальные исследования» (HTSSC-2024) (Новосибирск, 2024), XIII Всероссийской конференции с международным участием «Химия твёрдого тела и функциональные материалы – 2024» (Санкт-Петербург, 2024), XV Конференции молодых учёных по общей и неорганической химии (Москва, 2025).

Связь работы с государственными программами и НИР

Диссертационная работа выполнялась в рамках тематики НИР ИХТРЭМС КНЦ РАН по теме АААА-А18-118030690027-9 (2018-2021 гг.), FMEZ-2022-0015 и FMEZ-2022-0018 (2022-2024 гг.), FMEZ-2025-0056 (2025-2027 гг.) и при частичной финансовой поддержке в форме гранта Фонда содействия инновациям «УМНИК-2022», проект № 18863ГУ/2023.

Личный вклад автора

Все эксперименты выполнены автором лично или при его непосредственном участии. Автор принимал участие в постановке задач исследования, обосновании методических подходов, планировании экспериментов, проведении анализа полученных данных и подготовке публикаций по теме диссертации.

Публикации

Результаты исследований опубликованы в 12 научных статьях, 6 из которых в изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, а также рекомендованных ВАК для публикации основных результатов кандидатских и докторских диссертаций. Получены два патента на изобретение.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из списка сокращений, введения, 7-ми глав, основных выводов, списка цитируемой литературы и 5-ти приложений. Работа изложена на 182 страницах, включая 73 рисунка, 5 таблиц, 223 литературных источника и 5 приложений, включающих 3 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, определены цели и поставлены задачи исследования. Представлена характеристика объектов исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, сформулированы основные положения, выносимые на защиту. Приведены сведения об апробации работы, личном вкладе автора, структуре и объеме работы.

В первой главе представлен литературный обзор по теме исследования. Приведены общие характеристики, описание структуры и методики синтеза исследуемых объектов.

Во второй главе приведены характеристики исходных реагентов и материалов, оборудование и методы исследования, методики получения прекурсоров и проведения экспериментов. Для синтеза твердофазным способом цирконата гадолиния и Се-содержащих твердых растворов на основе циркона в качестве исходных веществ использовали как оксиды реактивной чистоты, так и реагенты, полученные из минерального сырья Кольского полуострова. Диоксид циркония получали спеканием БК АО «Ковдорский ГОК» с карбонатом кальция, растворением образовавшегося цирконата кальция в соляной кислоте, кристаллизацией оксихлорида циркония с последующим его прокаливанием до ZrO_2 . Содержание примесей в диоксиде циркония по результатам рентгеноспектрального анализа составило (мас.%): Al_2O_3 – 0,02, TiO_2 – 0,36, SiO_2 – 0,05, Fe_2O_3 – 0,05. Примеси в кремнеземе, выделенном из шлака, (мас.%): Al_2O_3 – 0,28, TiO_2 – 0,12, SO_3 – 0,06, Fe_2O_3 – 0,02, п.п.п. – 35,62%. Микрокремнезем был получен с применением сернокислотного выщелачивания из отвального шлака комбината «Печенганикель» Кольской ГМК [1].

Гидроксидный прекурсор $Gd_2Zr_2O_7$ получали обратным осаждением водным раствором аммиака из водного раствора нитрата гадолиния «х. ч.» и оксихлорида циркония «х. ч.». Полученный осадок промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на нитрат- и хлорид-ионы. Осадок сушили сначала на воздухе при комнатной температуре в течение 24 ч, а затем до постоянной массы при 110 °С. Прокаливание смесей оксидов и гидроксидных прекурсоров проводили в печи Carbolite RHF 1600 при температурах 600-1500 °С в воздушной среде в течение 3 ч.

МА прекурсоров и смесей реагентов проводили в лабораторной ЦПМ АГО-2 со стальной гарнитурой и с гарнитурой из диоксида циркония в воздушной среде. В случае стальной гарнитуры на мелющих телах и внутренней поверхности барабанов предварительно формировали футеровку обрабатываемым материалом.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометрах Shimadzu XRD 6000 и Rigaku Miniflex-600 ($CuK\alpha$ -излучение). Расчет по методу Ритвельда проводили с использованием программного обеспечения дифрактометра Rigaku Miniflex-600 и кристаллографических карточек из электронной базы данных ICDD PDF-4+ 2021 года. Комплексный термический анализ (ДТА, ТГ и ДТГ) выполняли на установке NETZSCH STA 409 PC/PG в интервале 20-1300 °С. ИК-спектры снимали на Фурье ИК-спектрометре Nicolet 6700 FT-IR в таблетках KBr. Для получения изображений методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) использовали микроскоп SEM LEO-1450. Удельную поверхность определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с помощью анализатора Flow-Sorb II 2300 (Micromeritics). Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) были выполнены с помощью микроскопа JEOL JEM-2100F в Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе (г. Санкт-Петербург). ЭИС проводили на установке SPS Labox 1575 apparatus (SINTER LAND Inc.) в Институте гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН (г. Новосибирск). Механические свойства керамических образцов исследовали контактными

методом с помощью зондового микроскопа-нанотвердомера NanoScan (FSBI TISNCM). Микроструктуру керамических образцов $Gd_2Zr_2O_7$ после ЭИС анализировали по СЭМ-изображениям с помощью программы ScanMaster. Определение степени иммобилизации и скорости выщелачивания Се из керамик на основе циркона определяли согласно ГОСТ 52126-2003. Математическая обработка данных осуществлялась в программе Microsoft Excel и Origin, для построения графиков использовались программы CorelDRAW и Origin.

В третьей главе представлены результаты по получению нанокристаллического $Gd_2Zr_2O_7$ из смеси Gd_2O_3 «х. ч.» и ZrO_2 «ч.», а также из смеси Gd_2O_3 и диоксида циркония, полученного из БК. Смеси оксидов циркония и гадолиния механоактивировали в ЦПМ АГО-2 со стальной гарнитурой в течение 10 мин при центробежном факторе 40 g и соотношении шары : загрузка равном 20 : 1.

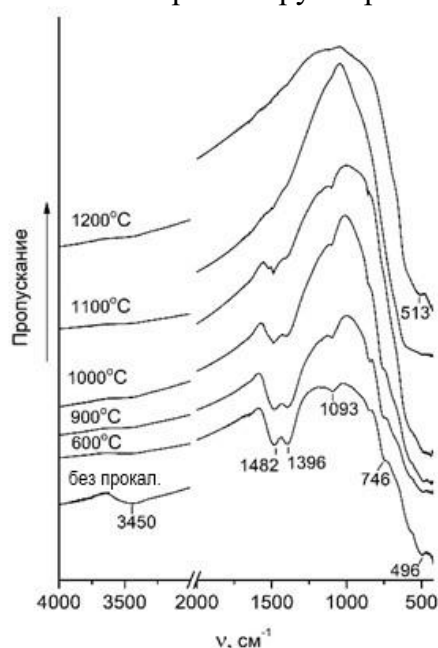


Рисунок 1 – ИК-спектры МА-смеси ($Gd_2O_3 + ZrO_2$) без прокалывания и после термической обработки в течение 3 ч при различных температурах

В ИК-спектре МА-смеси оксидов реактивной чистоты (рис. 1) присутствует двойная полоса валентных колебаний CO_3^{2-} -группы при 1482 и 1396 cm^{-1} , а также полоса валентных колебаний гидроксильных групп при 3450 cm^{-1} . Появление этих полос свидетельствует о карбонизации и гидратации вследствие поглощения атмосферных CO_2 и влаги оксидом гадолиния при МА. Положение максимумов, а также форма этих и других полос позволяют предположить присутствие в МА-смеси основного карбоната гадолиния $Gd_2(OH)_2 \cdot (3-x)(CO_3)_x \cdot H_2O$ ($x \approx 1-2$).

По данным ТГ исходной смеси оксидов (рис. 2) и МА-смеси (рис. 3) суммарные потери массы составили 1,77 мас.% и 4,22 мас.% соответственно, что согласуется с поглощением влаги и CO_2 смесью реагентов в ходе МА.

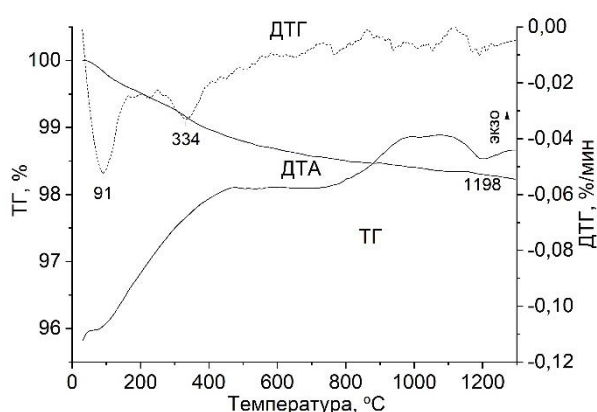


Рисунок 2 – Кривые ДТА, ТГ и ДТГ исходной смеси ($Gd_2O_3 + ZrO_2$)

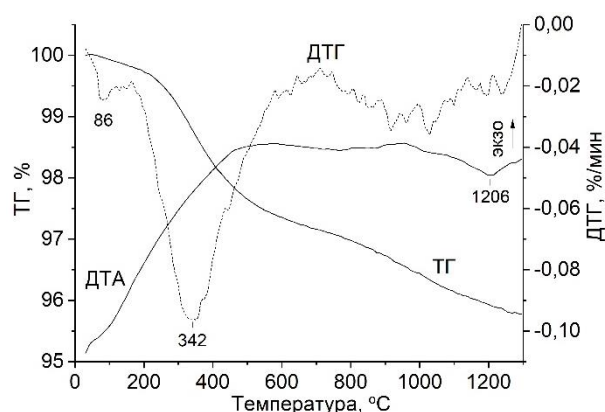


Рисунок 3 – Кривые ДТА, ТГ и ДТГ МА-смеси ($Gd_2O_3 + ZrO_2$)

Пики на кривых ДТГ при 91 °С (рис. 2) и 86 °С (рис. 3) отвечают удалению адсорбированной воды. Наблюдаемые при 334 °С (рис. 2) и 342 °С (рис. 3) пики связаны с удалением химически связанной воды.

На кривой ДТА исходной смеси оксидов (рис. 2) присутствует эндоэффект при 1198 °С, наблюдающийся при практически полном удалении летучих компонентов. Он может быть отнесен к двум обратимым полиморфным превращениям, протекающим в области температур 1150-1200 °С: $\text{Gd}_2\text{O}_3(\text{куб.}) \rightarrow \text{Gd}_2\text{O}_3(\text{монокл.})$ и $\text{ZrO}_2(\text{монокл.}) \rightarrow \text{ZrO}_2(\text{тетраг.})$, поскольку по данным РФА основу образца после термического анализа составляют $\text{Gd}_2\text{O}_3(\text{куб.})$ и $\text{ZrO}_2(\text{монокл.})$. Напротив, РФА аналогичного образца для МА-смеси показал, что оксиды полностью прореагировали с образованием $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ со структурой флюорита. В этой связи вид кривой ДТА для МА-смеси в области 1100-1300 °С (рис. 3) определяется наложением эндотермического процесса удаления остаточного CO_2 и экзотермического образования цирконата гадолиния.

Рентгенограммы МА-смесей оксидов циркония и гадолиния, полученных с использованием реактивов, а также с применением оксида циркония, выделенного из БК, до и после прокаливании при различных температурах представлены на рис. 4. В случае обеих МА-смесей при 1000-1200 °С происходит образование цирконата гадолиния со структурой разупорядоченного флюорита ($\text{F-Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$), о чем свидетельствует отсутствие сверхструктурных дифракционных пиков при $2\theta \approx 14, 27, 37, 45^\circ$. Известно, что по своим структурно-химическим характеристикам $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ занимает особое положение в ряду цирконатов РЗЭ. Соответствующее ему отношение радиусов катионов РЗЭ и циркония ($R_{\text{Gd}}/R_{\text{Zr}} = 1,462$) фактически разграничивает две области стабильности: при $R_{\text{Ln}}/R_{\text{Zr}} \geq 1,46$ устойчива структура пироклора, а при $R_{\text{Ln}}/R_{\text{Zr}} < 1,46$ – структура разупорядоченного флюорита. При комнатной температуре для цирконата гадолиния стабильной является пироклорная фаза ($\text{P-Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$), которая при ~ 1550 °С переходит в $\text{F-Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Вместе с тем, вследствие небольшой энергетической разницы между этими фазами $\text{F-Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ в зависимости от условий синтеза может существовать при обычных условиях. При этом в объеме флюоритовой фазы на уровне нанодоменов может происходить формирование упорядоченной пироклорной фазы, пики которой не видны в рентгенограммах.

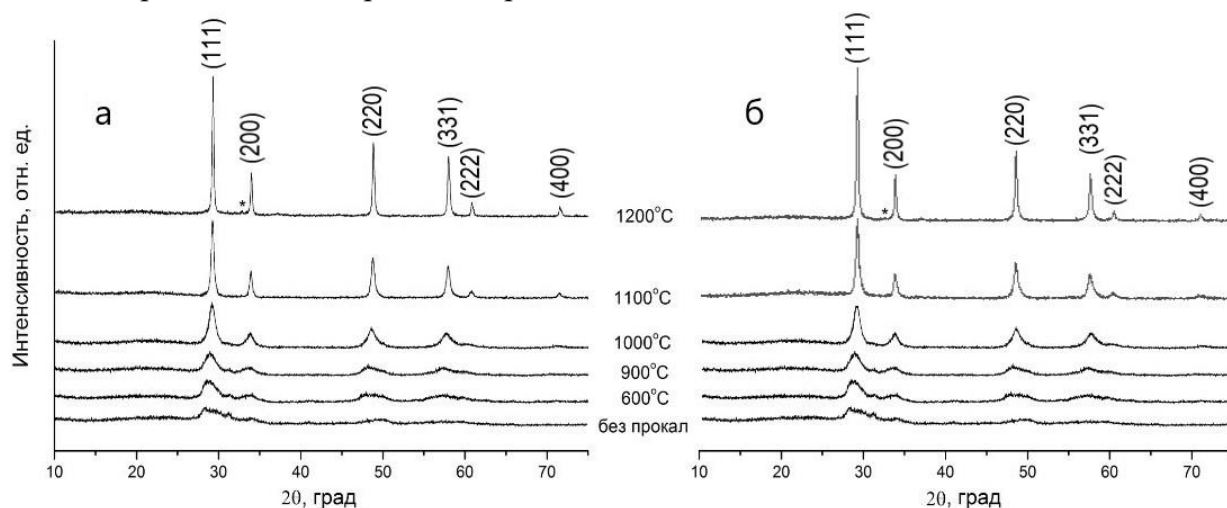


Рисунок 4 – Рентгенограммы МА-смесей оксидов циркония и гадолиния без прокаливании и после термической обработки при различных температурах в течение 3 ч: а – смесь из реактивов; б – применялся оксид циркония, выделенный из БК. Указаны индексы фазы $\text{F-Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (ICDD № 01-080-0471). Примесная фаза GdFeO_3 (ICDD № 01-074-1900) обозначена символом *.

Чувствительным методом для обнаружения нанодоменов $P\text{-Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ в объёме $F\text{-Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ является ИК-спектроскопия. Об их образовании в цирконате гадолиния, синтезированном прокаливанием МА-смеси оксидов при 1200 °С, в отличие от образцов, полученных при более низких температурах, свидетельствует появление полосы поглощения при 513 см^{-1} (рис. 1).

По данным химического анализа, в МА-смесьх содержался ~1% металлического железа за счет самоистирания шаров и барабана мельницы, что привело при термообработке к образованию примесной фазы GdFeO_3 (рис. 4). Для предотвращения загрязнения продукта синтеза целесообразно проводить МА с использованием мельницы с гарнитурой из твердосплавных материалов, например, карбида вольфрама.

По уширению пиков рентгеновской дифракции (рис. 4) методом Шеррера были рассчитаны средние размеры кристаллитов цирконата гадолиния со структурой флюорита (D), полученного прокаливанием МА-смесей при различных температурах. После прокаливания МА-смеси из реактивов при 1100 и 1200 °С значения D составили 29 нм и 68 нм соответственно. Для МА-смеси, содержащей ZrO_2 , выделенный из БК, соответствующие величины D равнялись 28 нм и 62 нм. Таким образом, показано, что нанокристаллический $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ может быть синтезирован твердофазным способом при температуре 1100-1200 °С с применением предварительной МА смеси оксида гадолиния и диоксида циркония, в том числе с использованием ZrO_2 , полученного из цирконийсодержащего сырья. В отличие от традиционного твердофазного метода, не обеспечивающего получение нанокристаллического цирконата Gd, применение МА позволяет снизить температуру прокаливания на 300-500 °С и сократить его продолжительность более чем в 10 раз.

В четвертой главе описан синтез нанокристаллического $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ из прекурсора, полученного обратным осаждением гидроксидов циркония и гадолиния. Этот гидроксидный прекурсор далее обозначен как ИП (исходный прекурсор). Механоактивированный прекурсор (МП) получали механической обработкой ИП в течение 30 мин в ЦПМ АГО-2 с гарнитурой из диоксида циркония при центробежном факторе 20 g и соотношении шары : загрузка равном 20 : 1. Методом термического анализа исследованы процессы, протекающие при нагревании ИП и МП (рис. 5), а также охарактеризованы полученные на их основе порошки $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

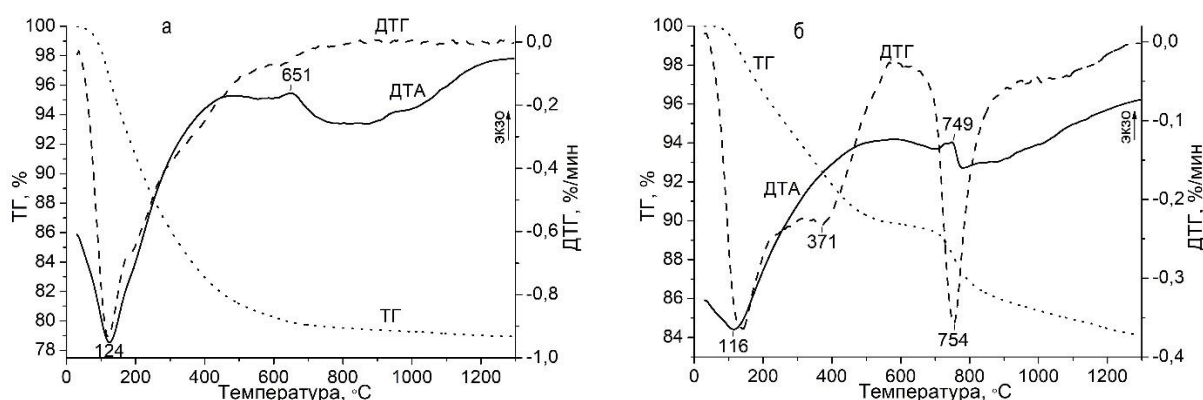


Рисунок 5 – Кривые ДТА, ТГ и ДТГ: а – ИП, б – МП

Для ИП на кривой ДТА присутствует эндотермический пик при 124 °С, связанный с пиком ДТГ (рис. 5, а), который указывает на удаление адсорбированной воды. Аналогичный пик ДТА для МП центрирован при 116 °С (рис. 5, б). Пик ДТГ при 371 °С для МП (рис. 5, б) соответствует разложению гидрокарбонатных групп с удалением H_2O и CO_2 , при этом для ИП аналогичный пик отсутствует (рис. 5, а).

Из данных ТГ видно, что разложение ИП сопровождается постепенной потерей массы (рис. 5, а), в отличие от разложения МП (рис. 5, б). Ускоренная потеря массы МП в области 700-800 °С, связанная с пиком ДТГ при 754 °С, обусловлена разложением карбонатных групп с удалением CO_2 . Этот пик ДТГ связан с широким экзотермическим пиком ДТА при 749 °С (рис. 5, б). Форма пика, вероятно, обусловлена наложением эндотермической декарбонизации и экзотермической кристаллизации $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Для ИП экзотермический пик ДТА при 651 °С, связанный с небольшим широким пиком ДТГ, следует отнести к кристаллизации $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Потеря массы в области 700-1300 °С для ИП и МП, предположительно указывающая на удаление CO_2 , составляет 0,77% и 5,27% соответственно. Принимая во внимание, что содержание CO_2 в ИП и МП отличается только на ~0,6%, очевидно, что МА прекурсора сдвигает удаление CO_2 в область более высоких температур. Таким образом, можно предположить, что карбонатные группы в МП более стабильны, чем в ИП. Это подтверждается данными ИК-спектроскопии: интенсивности двойной полосы карбонатной группы в области 1550-1300 cm^{-1} в спектрах МП, прокаленных при 600, 700 и 900 °С (рис. 6, б), выше, чем интенсивности в спектрах ИП, при тех же условиях (рис. 6, а). Декарбонизация ИП и МП достигается в результате прокаливания при 1100-1200 °С в течение 3 ч.

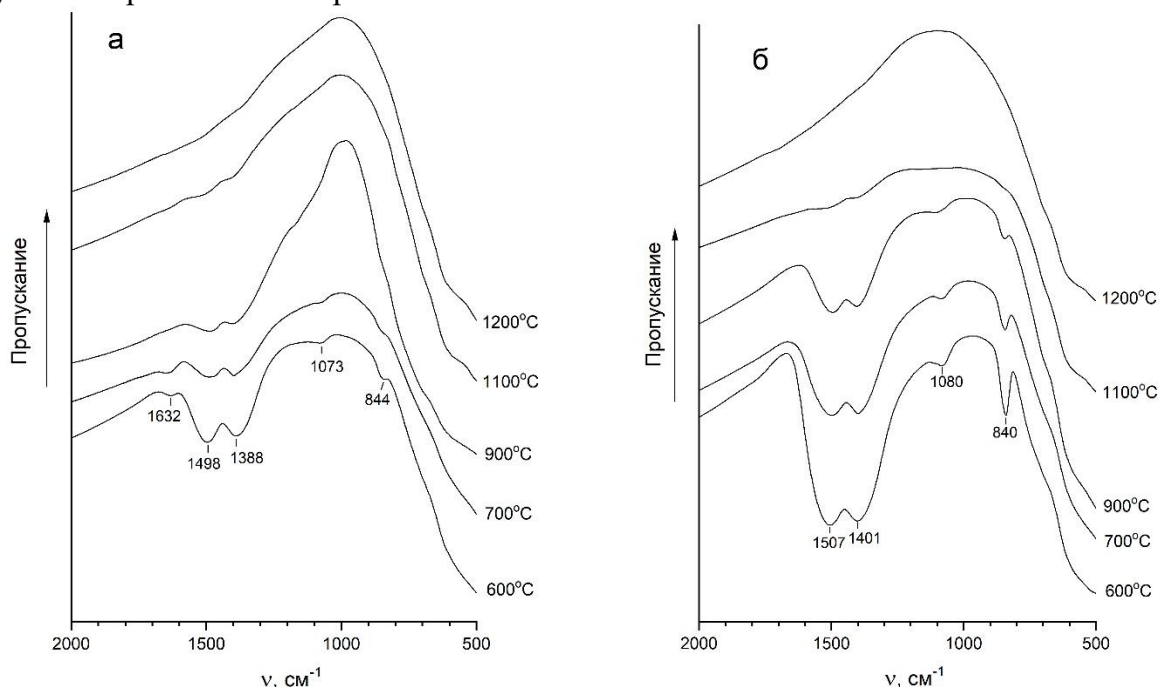


Рисунок 6 – ИК-спектры ИП (а) и МП (б) после термической обработки при различных температурах в течение 3 ч

Кристаллизация цирконата гадолиния при нагревании ИП и МП проиллюстрирована данными РФА на рис. 7. Для ИП появление уширенных пиков F- $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ наблюдается после нагрева при 600 °С (рис. 7, а). Аналогичный образец в случае МП фактически остается рентгеноаморфным (рис. 7, б). Это согласуется с данными термического анализа: на кривых ДТА экзопик кристаллизации цирконата гадолиния отмечается для ИП и МП при 651 (рис. 5, а) и 749 °С (рис. 5, б) соответственно. Однако с повышением температуры прокаливания кристаллизация $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ активнее протекает в случае МП, поскольку пики цирконата гадолиния становятся более интенсивными в сравнении с аналогичными пиками образцов на основе ИП. По-видимому, для МП в области 750 °С с началом активного разложения карбонатных групп преодолевается определенный порог, после которого инициируется ускоренная кристаллизация. Нагревание обоих прекурсоров, как и в случае смесей оксидов Zr и Gd (рис. 4), приводит к образованию $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ со структурой флюорита (рис. 7). Вместе

с тем, по данным ИК-спектроскопии в отличие от твердофазного синтеза (рис. 1) в спектрах прокаленных ИП и МП нет полосы поглощения в области 520-500 см^{-1} (рис. 6), что указывает на отсутствие нанодоменов $\text{P-Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

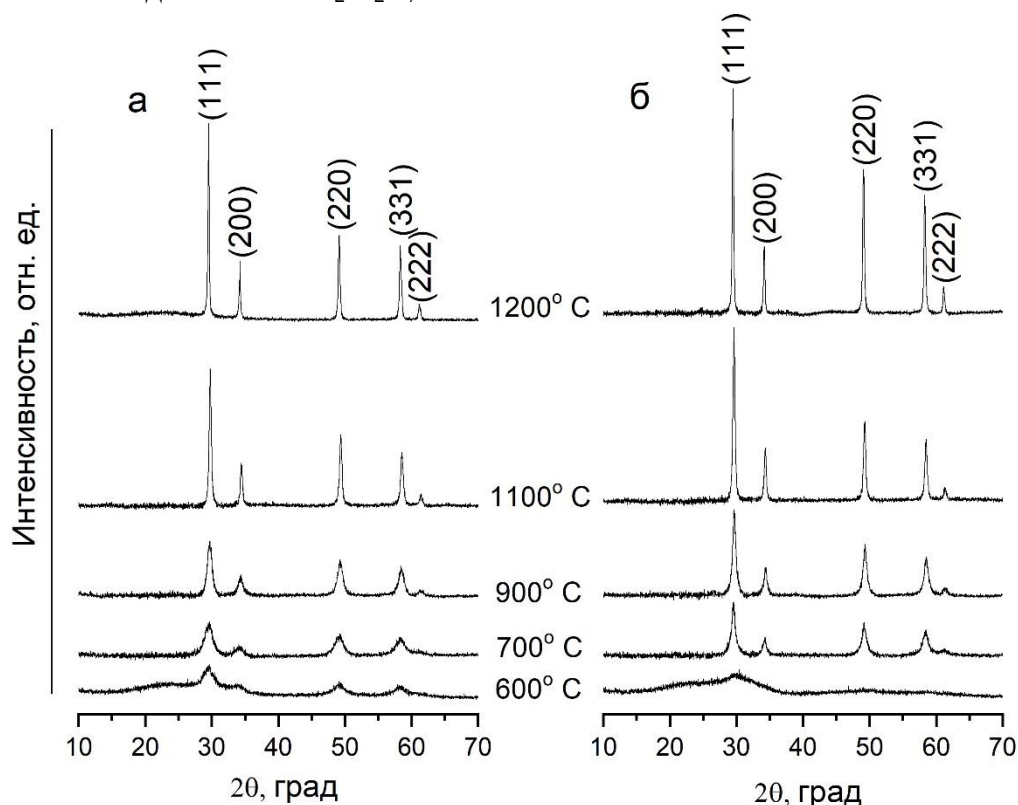


Рисунок 7 – Рентгенограммы ИП (а) и МП (б) после термической обработки при различных температурах в течение 3 ч. Указаны индексы фазы $\text{F-Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (ICDD № 01-080-0471)

Средний размер кристаллитов $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ увеличивается с ростом температуры в диапазонах 10-48 нм и 17-56 нм для ИП и МП соответственно (рис. 8). ПЭМ-изображения порошков $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, полученных прокаливанием ИП (рис. 9, а) и МП (рис. 9, б) при 1100 °C, указывают на то, что в случае МП первичные частицы хорошо кристаллизованы и границы между ними различимы.

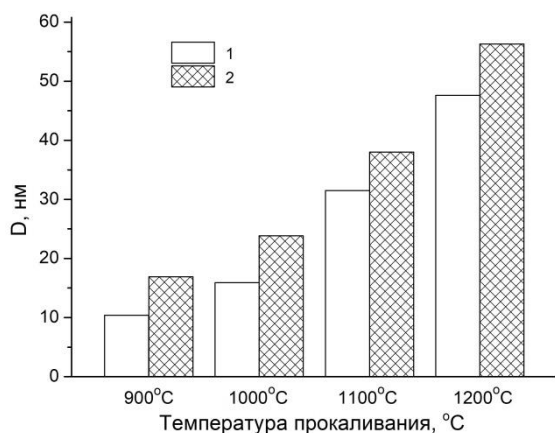


Рисунок 8 – Средний размер кристаллитов (D) $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ после прокаливании ИП (1) и МП (2)

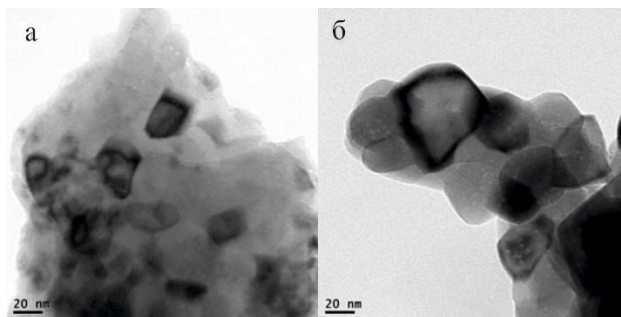


Рисунок 9 – ПЭМ-изображения $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, полученного прокаливанием при 1100 °C ИП (а) и МП (б)

Напротив, первичные частицы $Gd_2Zr_2O_7$, приготовленные из ИП (рис. 9, а), объединяются в прочные агрегаты, в которых отчетливо видны лишь несколько кристаллитов. Из рис. 9 также видно, что размеры кристаллитов $Gd_2Zr_2O_7$, синтезированного прокаливанием ИП и МП, согласуются с размерами, оцененными по данным РФА (рис. 8).

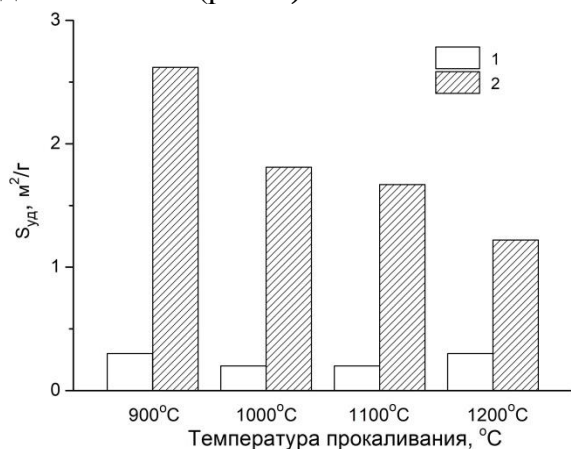


Рисунок 10 – Удельные поверхности ($S_{уд}$) порошков $Gd_2Zr_2O_7$ после прокаливания ИП (1) и МП (2) при различных температурах

Удельные поверхности порошков $Gd_2Zr_2O_7$, полученных прокаливанием ИП и МП при 900-1200 °C, представлены на рис. 10. Порошки $Gd_2Zr_2O_7$, полученные из МП, обладают в 5-7 раз большей площадью поверхности, по сравнению с порошками, полученными из ИП. Это может быть объяснено повышенной гомогенностью МП вследствие механической активации и, следовательно, равномерной кристаллизацией $Gd_2Zr_2O_7$ во время прокаливания прекурсора.

В пятой главе приведены результаты изучения влияния на синтез $Gd_2Zr_2O_7$ карбонизации гидроксидного прекурсора, поскольку она неизбежно протекает в результате взаимодействия с атмосферным CO_2 , и этот вопрос ранее в литературе не исследовался. Целью экспериментов являлось также изучение возможности получения двойного карбоната циркония и гадолиния. Карбонизация осуществлялась при комнатной температуре барботированием CO_2 из баллона при атмосферном давлении через водную суспензию ИП продолжительностью до 59 ч при непрерывном перемешивании на магнитной мешалке. Промежуточные пробы отбирались фильтрацией, далее они высушивались при 100 °C в течение 12 ч и анализировались на содержание углерода с помощью анализатора CS-2000. Зависимость содержания CO_2 в прекурсор от времени барботирования приведена в табл. 1, из которой видно, что практически полное насыщение CO_2 проходит примерно за 40 ч.

Таблица 1 – Содержание CO_2 в прекурсор от времени барботирования CO_2 (τ)

CO_2 , мас.%	6,31	12,2	12,3	13,2	13,4
τ, ч	0	10	17	39	59

По данным РФА ИП рентгеноаморфен (рис. 11, кривая 1), при этом в прекурсор после 17 ч барботирования CO_2 (рис. 11, кривая 2) наблюдается образование среднего карбоната гадолиния $Gd_2(CO_3)_3 \cdot nH_2O$ ($n=2-3$). При увеличении времени барботирования до 59 ч (рис. 11, кривая 3) растут интенсивности пиков карбоната гадолиния, что свидетельствует о большей карбонизации гидроксида Gd. Этот карбонизированный прекурсор обозначен как КП. Для проверки влияния МА на КП его механически обработали в ЦПМ АГО-2 так же, как описанный выше гидроксидный прекурсор ИП, с получением механоактивированного карбонизированного прекурсора (МКП). В МКП образовавшийся при карбонизации $Gd_2(CO_3)_3 \cdot nH_2O$ находится в аморфном состоянии (рис. 11, кривая 4). Прокаливание ИП и МКП при 900 °C приводит к образованию

фазово-чистого $\text{F-Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (рис. 12, кривые 1 и 3). Образец КП после термической обработки при 900°C представляет собой смесь Gd_2O_3 и кубического твердого раствора $\text{ZrO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ (рис. 12, кривая 2). Таким образом, насыщение CO_2 суспензии ИП приводит к образованию карбоната гадолиния, двойные карбонаты в данной системе не образуются. В целом, карбонизация прекурсора не способствует образованию цирконата гадолиния при последующем прокаливании.

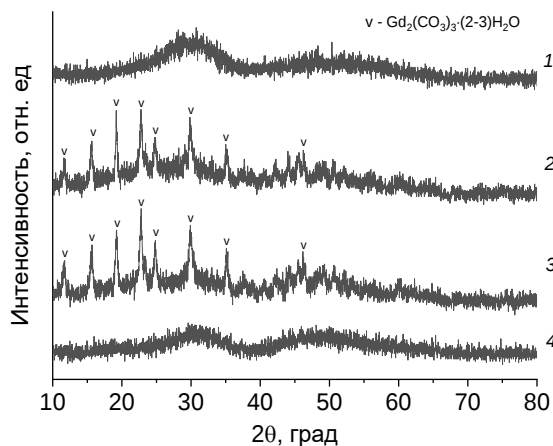


Рисунок 11 – Рентгенограммы прекурсоров без термической обработки:
1 – ИП; 2 – прекурсор после 17 ч карбонизации; 3 – КП; 4 – МКП

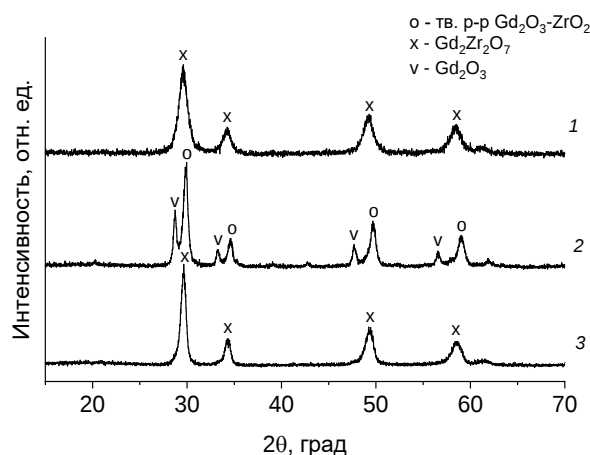


Рисунок 12 – Рентгенограммы прекурсоров, прокаленных при 900°C в течение 3 ч: 1 – ИП; 2 – КП; 3 – МКП

Шестая глава посвящена получению керамики $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ из гидроксидных прекурсоров ИП и МП с применением ЭИС при 1300 и 1550°C . Согласно данным РФА и ИК-спектроскопии все полученные керамики являются нанокристаллическими (размеры кристаллитов $40\text{-}70$ нм), имеют структуру флюорита, нанодомены пироклоровой фазы отсутствуют. С повышением температуры ЭИС плотность керамик возрастает, и при 1550°C она близка к теоретическому значению (табл. 2).

Таблица 2 – Относительная плотность ($\rho_{\text{отн.}}$), микротвердость (HV) и модуль Юнга (E) керамик на основе $\text{F-Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, полученных различными методами

Прекурсор	Консолидация	$\rho_{\text{отн.}}, \%$	HV, ГПа	E, ГПа	Лит.
ИП	ЭИС: 1300°C , 40 МПа, 5 мин	95,9	$6,2 \pm 1,3$	205 ± 3	Наши данные
МП	ЭИС: 1300°C , 40 МПа, 5 мин	91,3	$15,3 \pm 2,3$	261 ± 9	
ИП	ЭИС: 1550°C , 40 МПа, 5 мин	98,9	$8,2 \pm 1,4$	272 ± 3	
МП	ЭИС: 1550°C , 40 МПа, 5 мин	99,0	$9,2 \pm 1,1$	298 ± 11	
Сушка и сжиг. геля	ЭИС: 1300°C , 70 МПа, 5 мин	97,4	$8,8 \pm 0,4$	-	[2]
Смесь оксидов	Твердоф. метод: 1600°C , 10 ч	98,4	$10,9 \pm 0,9$	307 ± 31	[3]
Смесь оксидов	Твердоф. метод: 1650°C , 10 ч	99,0	$6,0 \pm 0,3$	214 ± 5	[4]

Согласно данным табл. 2, МА прекурсора приводит к улучшению механических характеристик керамики цирконата гадолиния. Наибольшая микротвердость и модуль Юнга достигаются при использовании МП после спекания при 1300 и 1550°C соответственно. Для сравнения в табл. 2 приведены литературные данные по характеристикам керамик на основе $\text{F-Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, полученных с применением ЭИС, а также твердофазным методом с использованием свободного спекания. В случае консолидации ЭИС при сопоставимых условиях МП предпочтительней для повышения микротвердости керамики по сравнению с прекурсором, синтезированным методом сушки и сжигания геля [2]. Твердофазный метод [3, 4] позволяет получить керамику с микротвердостью и модулем Юнга, близкими к полученным нами результатам, но его

использование связано с большой длительностью прокаливания при высоких температурах, что препятствует получению нанокристаллических образцов (табл. 2).

В качестве примера на рис. 13 представлены СЭМ-изображения поверхности керамики, полученной ЭИС с применением ИП и МП при 1550 °С. На поверхности керамики на основе ИП видны хорошо ограненные зерна размером 0,2-3,0 мкм (рис. 13, а). Средний размер зерен составил 0,4 мкм. Поры в керамике практически отсутствуют. Аналогичная керамика с предварительной механоактивацией прекурсора более однородная и плотная (рис. 13, б). Она содержит две морфологически различные структуры, в которых наблюдаются участки с четко разделимыми ограненными зернами размером от 0,1 до 1,5 мкм, и участки протяженностью до 8 мкм без четко выраженной зерновой структуры.

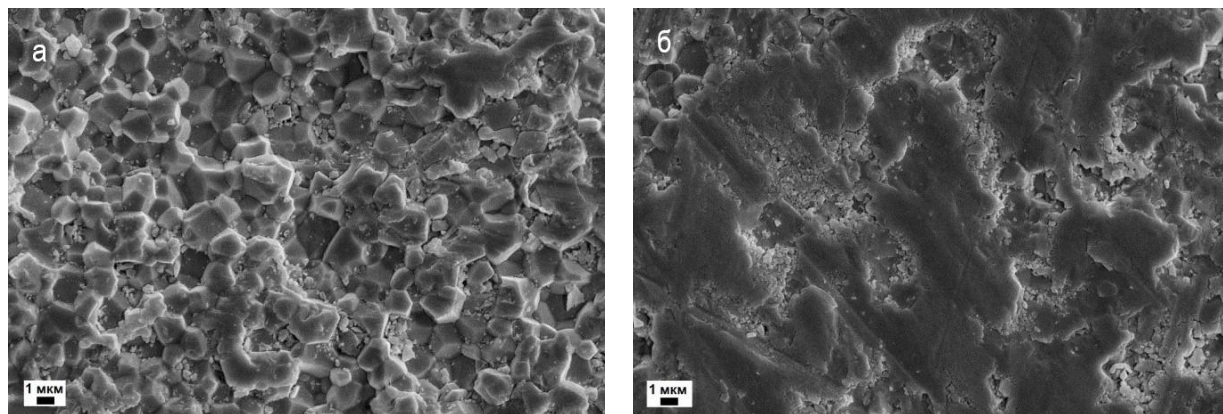


Рисунок 13 – Микроструктура керамики $Gd_2Zr_2O_7$, полученной методом ЭИС при 1550 °С из ИП (а) и МП (б)

Седьмая глава содержит описание синтеза твердых растворов на основе циркона $(Zr,Ce)SiO_4$, перспективных для иммобилизации РАО, с применением механохимических подходов. При изучении аккумуляирования цирконом актиноидов церий применяется в качестве аналога плутония вследствие близости ионных радиусов Pu^{4+} (0,96 Å) и Ce^{4+} (0,97 Å). Синтез основан на ранее установленной проф. Е.Г. Аввакумовым с соавт. возможности получения циркона $ZrSiO_4$ с высоким выходом, близким к 100%, в результате прокаливания при относительно низких температурах предварительно механоактивированной смеси ZrO_2 и гидратированного оксида кремния [5]. В диссертации показано, что МА смеси ZrO_2 , $SiO_2 \cdot xH_2O$ и CeO_2 в планетарной мельнице со стальной гарнитурой при центробежном факторе 40 g в течение 10 мин с последующим прокаливанием при 1200-1300 °С позволяет синтезировать $(Zr,Ce)SiO_4$ с выходом 90-95%. Дальнейшее повышение продолжительности МА нецелесообразно, поскольку не приводит к существенному ускорению реакции синтеза и связано с повышенными энергозатратами. По сравнению с традиционным твердофазным методом предложенный способ позволяет повысить степень иммобилизации церия в цирконовой матрице с 5,0 до 6,4 ат.%, причем прокаливание шихты проводится при более низких температурах (на 200-400 °С) и меньшей продолжительности (в 20 раз).

Согласно данным РФА (рис. 14) при прокаливании механоактивированной в течение 10 мин смеси реактивов ($SiO_2 \cdot nH_2O$ «ч. д. а.» + ZrO_2 «ч.» + CeO_2 «ч. д. а.») с м.о. Si:Zr:Ce = 1.0:0.9:0.1 в интервале 1200-1500 °С образуются два твердых раствора – тетрагональный на основе циркона $(Zr,Ce)SiO_4$ (основная фаза) и кубический на основе церианита $(Ce,Zr)O_2$. В образце, прокаленном при 1200 °С, присутствует также тетрагональный твердый раствор на основе диоксида циркония $(Zr,Ce)O_2$. Вследствие самоистирания стальных шаров в процессе МА все прокаленные образцы содержали

примесь гематита, содержание которого составило 1,2 мас.% Fe_2O_3 . Установлено, что железо не внедряется в структуру циркона при образовании $(\text{Zr,Ce})\text{SiO}_4$ и не влияет на состав твердых растворов.

Смещение основных пиков циркона (200) и церианита (111) вправо по шкале 2θ с повышением температуры прокаливания (рис. 14) свидетельствует об уменьшении параметров решетки этих соединений в согласии с расчетом по методу Ритвельда (рис. 15). Следовательно, поскольку радиус Ce^{4+} (0,97 Å) больше радиуса Zr^{4+} (0,84 Å), рост температуры прокаливания приводит к снижению содержания Ce в цирконе и повышению содержания Zr в церианите. По данным СЭМ увеличение температуры прокаливания приводит к укрупнению зерен и более равномерному их распределению по размерам (рис. 14).

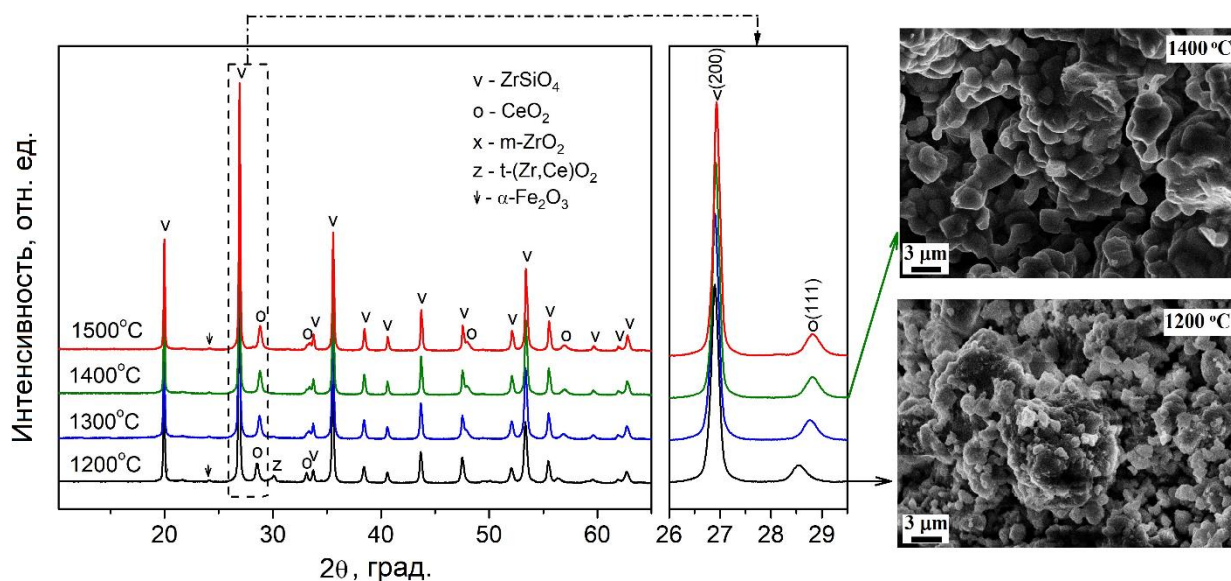


Рисунок 14 – Рентгенограммы и СЭМ-изображения механоактивированных в течение 10 мин смесей $(\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{ZrO}_2 + \text{CeO}_2)$ с м.о. $\text{Si}:\text{Zr}:\text{Ce} = 1.0:0.9:0.1$, прокаленных при 1200-1500 °С в течение 3 ч. Твердые фазы: ZrSiO_4 (ICDD 00-006-0266), CeO_2 (ICDD 00-067-0123), $m\text{-ZrO}_2$ (бадделеит) (ICDD 00-037-1484), $t\text{-(Zr,Ce)O}_2$ (ICDD 01-078-2956) и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ICDD 00-033-0664)

На рис. 15 приведены рассчитанные по методу Ритвельда содержания циркона и церианита в прокаленных образцах без учёта непрореагировавшего аморфного SiO_2 и примеси гематита. Содержание циркона изменяется незначительно с повышением температуры прокаливания и составляет 90-95 мас.%. В то же время содержание церианита (6,3-7,3 мас.%) демонстрирует тенденцию к небольшому увеличению с ростом температуры.

Расчет составов твердых растворов на основе циркона (табл. 3) проводили с использованием правила Вегарда:

$$a_{(\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{SiO}_4} = (1 - x) \cdot a_{\text{ZrSiO}_4} + x \cdot a_{\text{CeSiO}_4}, \quad (1)$$

где $a_{(\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{SiO}_4}$, a_{ZrSiO_4} и a_{CeSiO_4} – параметры ячейки a для твердого раствора $(\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{SiO}_4$, ZrSiO_4 и CeSiO_4 соответственно. При этом были приняты следующие значения параметров a для крайних членов ряда: $a_{\text{ZrSiO}_4} = 0,66040$ нм (PDF № 00-006-0266) и $a_{\text{CeSiO}_4} = 0,69564$ нм (PDF № 04-011-1984).

Для твердых растворов на основе церианита аналогичная формула имеет вид:

$$a_{(\text{Ce}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_2} = (1 - y) \cdot a_{\text{CeO}_2} + y \cdot a_{\text{ZrO}_2}, \quad (2)$$

где $a_{(Ce_{1-y}Zr_y)O_2}$, a_{CeO_2} и a_{ZrO_2} – параметры ячейки a для кубического твердого раствора $(Ce_{1-y}Zr_y)O_2$, CeO_2 и ZrO_2 (куб.) соответственно. Для CeO_2 и ZrO_2 (куб.) были приняты следующие значения параметров решетки: $a_{CeO_2} = 0,54230$ нм (PDF № 00-067-0123) и $a_{ZrO_2} = 0,51280$ нм (PDF № 00-049-1642).

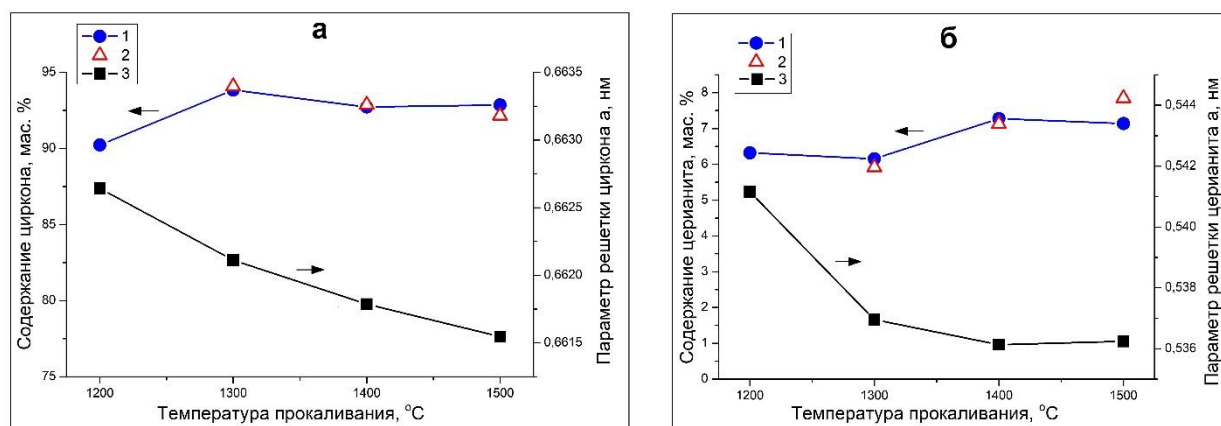


Рисунок 15 – Фазовый состав (1, 2) и параметры кристаллических решеток (3) для прокаленных образцов: а – циркон $(Zr,Ce)SiO_4$; б – цериянит $(Ce,Zr)O_2$. Фазовый состав определен по методу Ритвельда (1) и с применением правила Вегарда (2)

Таблица 3 – Параметры решеток и состав твердых растворов $(Zr_{1-x}Ce_x)SiO_4$ и $(Ce_{1-y}Zr_y)O_2$

Температура, °C	Параметры решетки		Состав тв. растворов
(Zr _{1-x} Ce _x)SiO ₄			
	<i>a=b</i> , nm	<i>c</i> , nm	
1200	0,66264(5)	0,59956(6)	(Zr _{0.936} Ce _{0.064})SiO ₄
1300	0,66211(4)	0,59921(5)	(Zr _{0.951} Ce _{0.049})SiO ₄
1400	0,66179(5)	0,59892(6)	(Zr _{0.961} Ce _{0.039})SiO ₄
1500	0,66155(4)	0,59876(5)	(Zr _{0.967} Ce _{0.033})SiO ₄
(Ce _{1-y} Zr _y)O ₂			
	<i>a=b=c</i> , nm		
1200	0,54115(9)		(Ce _{0.961} Zr _{0.039})O ₂
1300	0,53696(8)		(Ce _{0.819} Zr _{0.181})O ₂
1400	0,53613(9)		(Ce _{0.791} Zr _{0.209})O ₂
1500	0,53624(8)		(Ce _{0.795} Zr _{0.205})O ₂

На рис. 16 приведена полученная нами зависимость содержания церия (x_{Ce}) в $(Zr_{1-x}Ce_x)SiO_4$ от температуры прокаливания, а также литературные данные для Ce-содержащих твердых растворов на основе циркона, синтезированных с применением золь-гель метода. Из представленных данных следует, что наши результаты согласуются с литературными, несмотря на различие в методах синтеза твердых растворов. С ростом температуры наблюдается уменьшение x_{Ce} , близкое к линейному. В твердом растворе, полученном нами прокаливанием шихты при 1200 °C, x_{Ce} равно 6,4 ат. %.

В образцах, прокаленных при 1300-1500 °C, образуется только два твердых раствора – $(Zr_{1-x}Ce_x)SiO_4$ и $(Ce_{1-y}Zr_y)O_2$. Поэтому, исходя из определенных по правилу Вегарда их составов (табл. 3), с учетом известного мольного отношения компонентов в исходной смеси оксидов ($Si:Zr:Ce = 1.0:0.9:0.1$) можно рассчитать фазовый состав этих образцов.

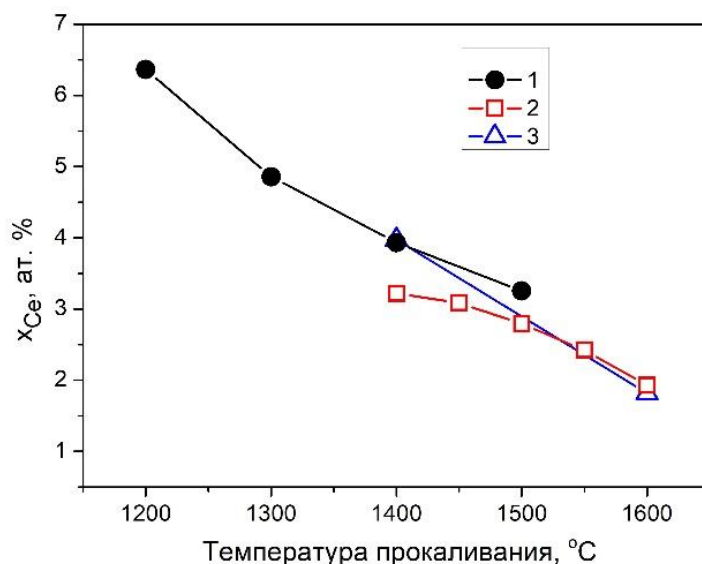


Рисунок 16 – Зависимость содержания церия (x_{Ce}) в твердом растворе $(Zr_{1-x},Ce_x)SiO_4$ от температуры прокаливания: 1 – наши данные; 2 – [6]; 3 – [7]

Обозначим: $m(ZrSiO_4)$, $m(CeSiO_4)$, $m(ZrO_2)$ и $m(CeO_2)$ - мольные содержания соответственно $ZrSiO_4$, $CeSiO_4$, ZrO_2 и CeO_2 в составе твердых растворов в прокаленных образцах; $p=m(ZrSiO_4)/m(CeSiO_4)$; $q=m(ZrO_2)/m(CeO_2)$. С учетом баланса масс можно показать, что в расчете на 1 моль суммы оксидов ZrO_2 и CeO_2 в смеси реагентов справедливы соотношения:

$$m(CeSiO_4) = (0,9 - 0,1q) / (p - q);$$

$$m(ZrSiO_4) = p \cdot m(CeSiO_4);$$

$$m(ZrO_2) = q \cdot (0,1 - m(CeSiO_4));$$

$$m(CeO_2) = 0,1 - m(CeSiO_4).$$

Из этих равенств рассчитывают содержания церианита $(Ce,Zr)O_2$ и циркона $(Zr,Ce)SiO_4$ в прокаленных образцах (рис. 15). Из результатов, представленных на рис. 15 следует, что в целом наблюдается хорошее согласование данных, полученных с применением правила Вегарда, с расчетом по методу Ритвельда. Это подтверждает адекватность предложенного метода, который может применяться для проверки и согласования результатов расчета по методу Ритвельда содержания твердых растворов и параметров их решеток с учетом состава исходной композиции.

В отличие от стабильного циркона, а также диоксида циркония церианит гораздо менее устойчив, в частности, в отношении выщелачивания в водных средах. В этой связи его содержание при получении Се-содержащих твердых растворов на основе циркона целесообразно минимизировать. Для этого было исследовано фазообразование в области температур 1200-1400 °C при варьировании состава исходной шихты $(SiO_2 \cdot nH_2O + ZrO_2 + CeO_2)$ с м.о. $Si:Zr:Ce = 1.0:x:0.1$ ($x = 0.9, 1.1$ и 1.2). Рассчитанные по методу Ритвельда содержания циркона, церианита и $(Zr,Ce)O_2$ (тетраг.) в прокаленных образцах представлены на рис. 17.

Содержание циркона в трех композициях проявляет тенденцию к небольшому росту с увеличением температуры синтеза, а при фиксированной температуре с повышением доли ZrO_2 в шихте оно несколько уменьшается в интервале 95-80% (рис. 17, а). При постоянной температуре синтеза рассчитанная по правилу Вегарда концентрация Се в цирконе с ростом ZrO_2 в шихте немного снижается. Для 1200 °C при $x = 0.9; 1.1$ и 1.2 эта величина равна 6,4; 5,6 и 5,3 ат.% соответственно. Для церианита наблюдается существенное уменьшение выхода с ростом содержания ZrO_2 в шихте для

всех температур прокаливания. Увеличение x с 0.9 до 1.2 позволяет снизить содержание церианита с 6-7% до 1,0-2,5% (рис. 17, б). Количество Се-содержащего тетрагонального твердого раствора на основе диоксида циркония возрастает от ~4% при $x = 0.9$ до 14-18% при $x = 1.2$, но с увеличением температуры при фиксированном x оно понижается (рис. 17, в).

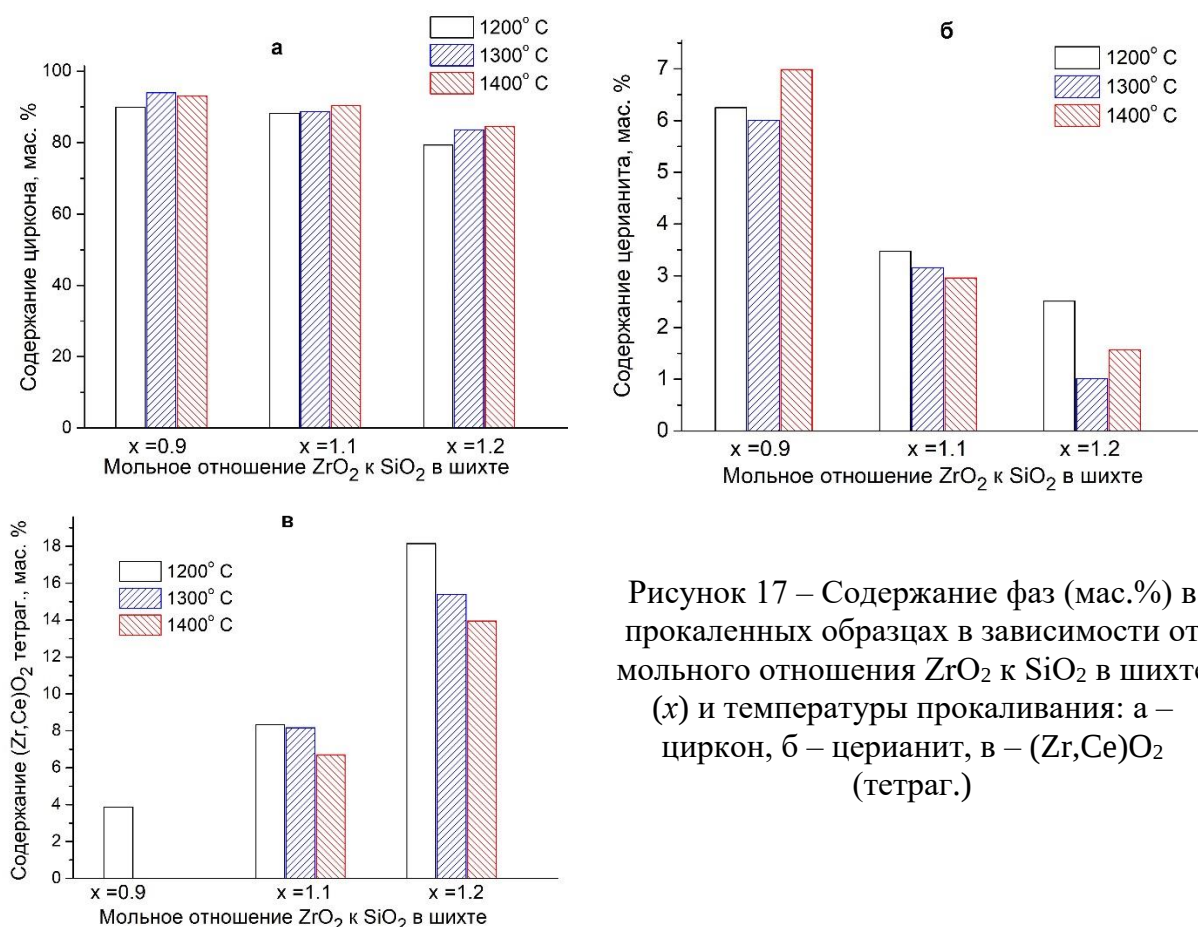


Рисунок 17 – Содержание фаз (мас.%) в прокаленных образцах в зависимости от мольного отношения ZrO_2 к SiO_2 в шихте (x) и температуры прокаливания: а – циркон, б – церианит, в – $(Zr,Ce)O_2$ (тетраг.)

На следующем этапе синтеза Се-содержащего циркона была изучена возможность замены реактивов на реагенты, полученные из природного и техногенного минерального сырья Кольского полуострова. Диоксид циркония был получен из БК АО «Ковдорский ГОК», а кремнезем выделен при гидрометаллургической переработке шлака Кольской ГМК [1]. На рис. 18 представлены рентгенограммы прокаленных МА-смесей ($SiO_2 \cdot nH_2O + ZrO_2 + CeO_2$), полученных на основе реактивов (ZrO_2 «ч.», $SiO_2 \cdot nH_2O$ и CeO_2 «ч. д. а.»), а также с применением реагентов из минерального сырья. Для МА-смеси из реактивов после прокаливания при 1100 °С основная фаза – ZrO_2 (тетраг.), а содержание циркона, определенное по методу Ритвельда, менее 5% (рис. 18, а). Для этой же температуры в образце на основе минерального сырья, помимо основной фазы циркона (содержание 75 мас.%), присутствуют также церианит, бадделлит, ZrO_2 (тетраг.) и SiO_2 (кристобалит) (рис. 18, б). С ростом температуры прокаливания до 1200-1300 °С скорость взаимодействия бадделлита с кремнеземом с образованием циркона увеличивается. После термообработки при 1200-1300 °С содержание циркона в спеках для двух исходных смесей фактически одинаково и составляет ~90%.

Ускорение образования циркона в случае реагентов на основе минерального сырья, вероятно, связано со значительно большей удельной поверхностью микрокремнезема, выделенного из шлака (710 м²/г), по сравнению с реактивным диоксидом циркония (473 м²/г). Присутствующая в техногенном микрокремнеземе

примесь железа, по литературным данным, может увеличивать скорость реакции синтеза циркона. Для шихты с применением минерального сырья концентрация Се в цирконе, вычисленная по параметрам решетки с использованием правила Вегарда, для температур прокаливания 1100, 1200 и 1300 °С составила 3,1; 5,5 и 5,0 ат.% соответственно. Аналогичные значения в случае смеси из реактивов для 1200 и 1300 °С равны 6,4 ат.% и 4,9 ат.% соответственно. Таким образом, показана возможность синтеза Се-содержащих твердых растворов на основе циркона с применением реагентов, полученных из минерального сырья Мурманской области.

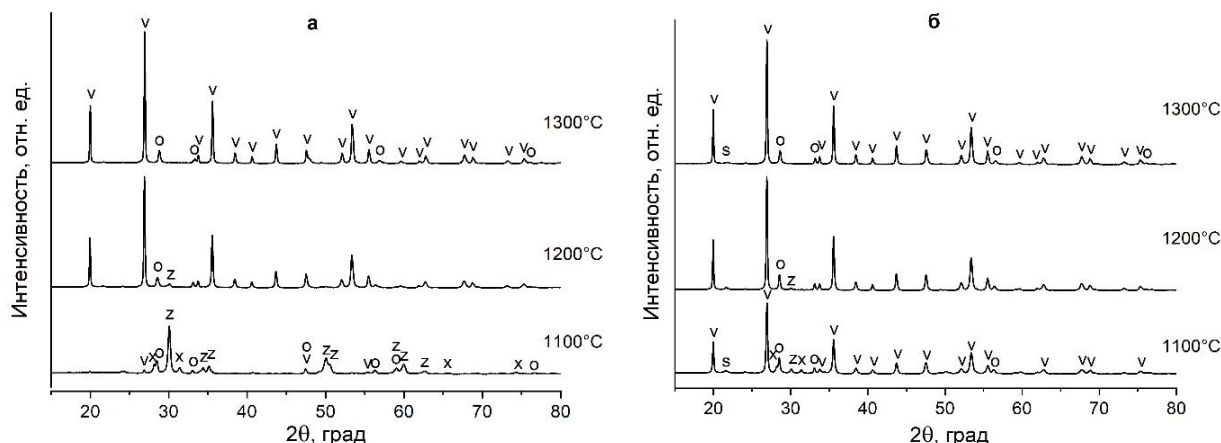


Рисунок 18 – Рентгенограммы механоактивированных смесей реагентов с м.о. Si:Zr:Ce = 1:0.9:0.1, прокаленных при различных температурах в течение 3 ч: а – смеси приготовлены из реактивов, б - с применением реагентов из минерального сырья. Обозначения фаз: v – ZrSiO₄ (циркон); o – CeO₂ (церианит); x – ZrO₂ (бадделеит); z – ZrO₂ (тетраг.); s – SiO₂ (кristобалит)

Помимо степени аккумуляирования церия цирконом важной характеристикой матрицы является ее химическая устойчивость, которую определяли методом длительного выщелачивания Се в бидистиллированной воде при двух температурных режимах (25 и 90 °С) в течение 84 сут согласно ГОСТ Р 52126-2003. Для выщелачивания монолитные образцы цилиндрической формы с параметрами 20×1 мм получали прокаливанием прессованных механоактивированных порошков композиций (SiO₂·nH₂O + ZrO₂ + CeO₂) с м.о. Si:Zr:Ce, равным 1.0:0.9:0.1 и 1.0:1.2:0.1, при 1300 °С в течение 3 ч. Определенная скорость выщелачивания Се находилась в интервале от 1·10⁻⁹ до 5·10⁻⁸ г/(см²·сут), что удовлетворяет нормативу для отвержденных отходов плутония – не более 1·10⁻⁷ г/(см²·сут) согласно ГОСТ Р 50926-96.

Основные выводы

1. Изучены варианты синтеза нанокристаллического Gd₂Zr₂O₇ прокаливанием следующих прекурсоров, приготовленных с применением МА:

- смесь оксида гадолиния и оксида циркония, в том числе полученного из БК АО «Ковдорский ГОК»;
- совместно осажденные гидроксиды гадолиния и циркония;
- карбонизированные совместно осажденные гидроксиды гадолиния и циркония.

2. Прокаливание смеси Gd₂O₃ и ZrO₂, в том числе диоксида циркония, полученного из БК, механоактивированной в ЦПМ АГО-2 в течение 10 мин, позволило снизить температуру синтеза цирконата гадолиния на 300-500 °С и его продолжительность более чем в 10 раз по сравнению с традиционным твердофазным

методом. В результате впервые твердофазным методом получен нанокристаллический $Gd_2Zr_2O_7$ со структурой флюорита.

3. Применение МА гидроксидного прекурсора $Gd_2Zr_2O_7$ в ЦПМ АГО-2 способствует ускоренной кристаллизации нанокристаллического цирконата гадолиния при последующем отжиге в диапазоне 1100-1200 °С в течение 3 ч. Предварительная МА гидроксидного прекурсора позволяет получить при последующем прокаливании высокодисперсные порошки $Gd_2Zr_2O_7$, удельная поверхность которых в 5-7 раз превышает таковую для порошков, синтезированных без МА. Данный эффект обусловлен достижением высокой степени гомогенизации прекурсора в процессе МА, что приводит к более равномерной кристаллизации $Gd_2Zr_2O_7$ при термообработке.

4. Исследования по насыщению водной суспензии гидроксидного прекурсора углекислым газом показали, что гидроксид Gd при карбонизации переходит в $Gd_2(CO_3)_3 \cdot nH_2O$, двойные карбонаты гадолиния и циркония при этом не образуются. Происходящее в ходе карбонизации прекурсора разделение Gd и Zr приводит к неполному синтезу $Gd_2Zr_2O_7$ при последующем прокаливании. Термообработка исходного и механоактивированного карбонизированного прекурсоров позволяет получить фазово-чистый нанокристаллический цирконат гадолиния.

5. Методом ЭИС при 1300 и 1550 °С получена нанокристаллическая керамика $Gd_2Zr_2O_7$ из порошков цирконата гадолиния, синтезированных из гидроксидного прекурсора как с применением МА, так и без нее. Изучена микроструктура и механические характеристики керамики. Установлено, что МА прекурсора значительно улучшает механические свойства керамики: для образцов из МА-прекурсора микротвердость составила – 9-15 ГПа, модуль Юнга – 261-298 ГПа, относительная плотность керамики – 91-99%.

6. Исследовано фазообразование при прокаливании в области температур 1200-1500 °С смеси оксидов реактивной чистоты ($SiO_2 \cdot nH_2O + ZrO_2 + CeO_2$), механоактивированной в ЦПМ АГО-2. Установлено, что применение МА смеси оксидов в течение 10 мин позволяет снизить температуру синтеза твердых растворов $(Zr_{1-x}, Ce_x)SiO_4$ на 200-400 °С и сократить время синтеза в 20 раз по сравнению с традиционным твердофазным методом. Степень иммобилизации Се как аналога Рu при этом возрастает с 5,0 до 6,4 ат.%, а скорость выщелачивания Се из полученных керамик соответствует требованиям ГОСТ Р 50926-96 для РАО. Разработан метод количественного фазового анализа прокаленных образцов, основанный на составе шихты, параметрах решеток твердых растворов и правиле Вегарда. Согласование этих результатов с расчетами по методу Ритвельда подтверждает возможность их совместного использования для более точного рентгенофазового анализа.

7. Показана возможность использования диоксида циркония, полученного из БК ОАО «Ковдорский ГОК», и диоксида кремния, выделенного из отвального шлака комбината «Печенганикель» Кольской ГМК, для получения предложенным методом циркона и твердых растворов $(Zr_{1-x}, Ce_x)SiO_4$ с повышенным содержанием Се (до 5,5 ат.%).

Использованная литература

1. Deep Processing of Dump Slag from the Copper-Nickel Industry / A.G. Kasikov, E.A. Shchelokova, O.A. Timoshchik, V.V. Semushin // Metals. – 2023. – Vol. 13. – № 7. – P. 1265.
2. Synthesis and Densification of $Gd_2Zr_2O_7$ Nanograin Ceramics Prepared by Field Assisted Sintering Technique / Z. Huang [et al.] // Journal of Nuclear Materials. – 2017. – Vol. 495. – P. 164-171.

3. Effect of Yb, Fe and Mo, Ti Co-doping on Thermal and Mechanical Properties of $Gd_2Zr_2O_7$ ceramics / R. Tuncer, M. Karabaş, H. Gökçe, Y. Kayali // *Ceramics International*. – 2025.
4. Zhao, M. Mechanical and thermal properties of simultaneously substituted pyrochlore compounds $(Ca_2Nb_2O_7)_x(Gd_2Zr_2O_7)_{1-x}$ / M. Zhao, X. Ren, W. Pan // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2015. – Т. 35. – №. 3. – С. 1055-1061.
5. Влияние природы компонентов механически активированной смеси оксидов циркония и кремния на твердофазный синтез циркона / Е.Г. Аввакумов, С.В. Чижевская, Е.С. Стоянов [и др.] // *Журнал прикладной химии*. – 1999. – Т. 72. – № 9. – С. 1420-1424.
6. Phase and Microstructural Evolutions of the $CeO_2-ZrO_2-SiO_2$ System Synthesized by the Sol-Gel Process / H. Tu, T. Duan, Y. Ding, X. Lu, Yo. Tang // *Ceramic International*. – 2015. – Vol. 41. – P. 8046-8050.
7. Synthesis of Ce-doped Zircon by a Sol-gel Process / S.V. Ushakov [et al.] // *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXI*. – 1998. – Vol. 506. – P. 281-288.

Список публикаций

В журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus и рекомендованных ВАК:

1. Preparation of nanocrystalline $Gd_2Zr_2O_7$ from mechanically activated coprecipitated precursor / A.M. Kalinkin, **V.Yu. Vinogradov**, E.V. Kalinkina, V.N. Nevedomskii // *Chemical Papers*. – 2019. – V. 74. – P. 1161-1170.
2. Калинкин, А.М. Твердофазный синтез нанокристаллического цирконата гадолиния с применением механоактивации / А.М. Калинкин, **В.Ю. Виноградов**, Е.В. Калинкина // *Неорганические материалы*. – 2021. – Т. 57. – №2. – С. 189-196.
3. **Vinogradov, V.Yu.** Effect of Carbonization and Mechanical Activation of Coprecipitated Gadolinium and Zirconium Hydroxides on the Synthesis of $Gd_2Zr_2O_7$ / **V.Yu. Vinogradov**, A.M. Kalinkin // *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. – 2022. – V. 15. – № 2. – P. 161-169.
4. **Виноградов, В.Ю.** Получение циркона на основе сырья Кольского полуострова с применением механоактивации / **Виноградов В.Ю.**, Касиков А.Г., Калинкин А.М. // *Химическая технология*. – 2024. – Т. 25. – №8. – С. 301-307.
5. Kalinkin, A.M. Solid state synthesis of Ce-doped zircon from the mechanically activated $CeO_2-ZrO_2-SiO_2$ mixture / A.M. Kalinkin, **V.Yu. Vinogradov** // *Journal of Nuclear Materials*. – 2024. – V. 601. – P. 155350.
6. **Vinogradov, V.Yu.** Preparation of Zircon on the Basis of Raw Materials of the Kola Peninsula using Mechanical Activation / **V.Yu. Vinogradov**, A.G. Kasikov, A.M. Kalinkin // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. – 2025. – V. 59. – P. 133-138.

Патенты:

7. Пат. 2776896 РФ, МПК C01G 25/00 (2022.05). Способ получения циркона, содержащего изоморфные примеси / Калинкин А.М., **Виноградов В.Ю.**; Федер. гос. бюджетное учреждение науки Федер. исследоват. центр «Кольский научный центр РАН» (ФИЦ КНЦ РАН). – № 2022106006; заявл. 04.03.22; опубл. 28.07.22, Бюл. № 22.
8. Пат. 2845070 РФ, МПК C01G 25/00 (2006.01), C01B 33/00 (2006.01), C01F 17/00 (2006.01). Способ получения циркона, содержащего изоморфную примесь церия / **Виноградов В.Ю.**, Калинкин А.М.; **Виноградов В.Ю.**, Калинкин А.М. – заявл. № 2024128013 от 23.09.2024; опубл. 13.08.2025, Бюл. № 23.

В других изданиях, индексируемых в РИНЦ

9. **Виноградов, В.Ю.** Твердофазный синтез $Gd_2Zr_2O_7$ с применением механоактивации / **В.Ю. Виноградов** // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. – 2018. – Т. 9. – № 6. – С. 39-41.
10. Синтез нанокристаллических цирконатов редкоземельных элементов с применением механохимических подходов / А.М. Калинин, **В.Ю. Виноградов**, Е.В. Калинин, И.А. Зверева, В.Н. Неведомский // Тезисы докладов Всероссийской конференции с международным участием «Химия твердого тела и функциональные материалы» и XII Всероссийского симпозиума с международным участием «Термодинамика и материаловедение», Санкт-Петербург, 21-27 мая 2018. – С. 69.
11. **Виноградов, В.Ю.** Синтез $Gd_2Zr_2O_7$ из гидроксидного прекурсора с применением механоактивации / **В.Ю. Виноградов** // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. – 2019. – Т. 10. – № 1–3. – С. 57-59.
12. Kalinkina, E.V. Obtaining of nanocrystalline gadolinium zirconate with the application of mechanical activation / E.V. Kalinkina, A.M. Kalinkin, **V.Yu. Vinogradov** // XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. Book of abstracts in 6 volumes. – 2019. – P. 169.
13. **Vinogradov, V.Yu.** Synthesis of nanocrystalline $Gd_2Zr_2O_7$ using mechanical activation / **V.Yu. Vinogradov**, A.M. Kalinkin, E.V. Kalinkina // Non-Ambient Diffraction and Nanomaterials (NAMD-4). Book of abstracts IV Conference and School for Young Scientists (Saint-Petersburg). – 2020. – P. 87.
14. **Виноградов, В.Ю.** Применение механоактивации для получения церий-содержащих твердых растворов на основе циркона / **В.Ю. Виноградов**, А.М. Калинин, В.Я. Кузнецов // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. – 2021. – Т. 12. – В. 5. – № 2. – С. 66-71.
15. **Виноградов, В.Ю.** Синтез Ce-содержащих твердых растворов на основе $ZrSiO_4$ с применением механоактивации / **В.Ю. Виноградов**, В.Я. Кузнецов, А.М. Калинин // Второй международный симпозиум «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства», посвященный 100-летию со дня рождения академика М.Г. Воронкова: Сборник тезисов докладов, г. Санкт-Петербург, 6-8 декабря 2021 г. – СПб: ООО «Издательство ЛЕМА». – 2021. – С 58-59.
16. **Виноградов, В.Ю.** Расчёт состава композиции циркон – оксид церия на основе данных рентгеновской дифракции / **В.Ю. Виноградов**, А.М. Калинин // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. Химические технологии, науки о материалах, металлургия. – 2022. – Т. 13. – В. 6. – № 1. – С. 58-63.
17. **Виноградов, В.Ю.** Механохимический синтез и количественный расчёт состава композиции циркон – оксид церия / **В.Ю. Виноградов** // Сборник тезисов докладов участников седьмого Всероссийского молодежного научного форума «Наука будущего – наука молодых». – Новосибирск. – 2022. – С. 305.
18. **Виноградов, В.Ю.** Твердые растворы $(Zr_{1-x}, Ce_x)SiO_4$ ($x=0,05$) – получение с применением механоактивации и перспективы использования для иммобилизации радиоактивных отходов / **В.Ю. Виноградов** // XIX Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». Москва. 18-21 октября 2022 г. / Сборник трудов. – М.: ИМЕТ РАН. – 2022. – С. 117-119.
19. **Vinogradov, V.Yu.** Synthesis of Ce-containing solid solutions based on zircon using mechanical activation / **V.Yu. Vinogradov**, A.M. Kalinkin // The Book of Abstract of the VI International Conference “Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies”. November 21-24, 2022, Novosibirsk, Russia. – Novosibirsk: ISSCM SB RAS. – 2022. – P. 99.

20. **Виноградов, В.Ю.** Синтез твердых растворов $(\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{SiO}_4$ с применением механоактивации и определение их состава по данным рентгеновской дифракции / **В.Ю. Виноградов, А.М. Калинин** // II Международная научно-практическая конференция «Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение», посвященная памяти академика Н.П. Сажина (РедМет-2022): Сборник тезисов. Москва. 23-25 ноября 2022 г. – Москва: АО «Гиредмет». – 2022. – С. 37-39.

21. **Виноградов, В.Ю.** Влияние состава шихты и температуры на синтез твердых растворов в системе $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-CeO}_2$ с применением механоактивации / **В.Ю. Виноградов, А.М. Калинин** // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. – 2023. – Т. 14. – № 5. – С. 24-28.

22. **Виноградов, В.Ю.** Циркон как матрица для иммобилизации радиоактивных отходов – получение с применением механоактивации / **В.Ю. Виноградов, А.М. Калинин** // X Всероссийская конференция (с международным участием), «Высокотемпературная химия оксидных систем и материалов»: Сборник тезисов докладов, г. Санкт-Петербург, 25-28 сентября 2023 г. – СПб.: ООО «Издательство «ЛЕМА». – 2023. – С. 157-158.

23. **Виноградов, В.Ю.** Определение оптимальных условий синтеза твердых растворов на основе циркона, содержащих церий, с применением механоактивации / **В.Ю. Виноградов, А.М. Калинин** // XXVII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием): тезисы докладов (Нижний Новгород, 16-18 апреля 2024 г.). Нижний Новгород: Изд-во ННГУ им. Лобачевского. – 2024. – С. 363.

24. **Виноградов, В.Ю.** Цирконий содержащие функциональные материалы на основе природного и техногенного минерального сырья Мурманской области / **В.Ю. Виноградов, А.М. Калинин** // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. – 2024. – Т. 15. – № 1. – С. 111-118.

25. **Vinogradov, V.Yu.** Application of natural and technogenic mineral raw materials of the Kola peninsula for synthesis of cerium-containing zircon using mechanical activation / **V.Yu. Vinogradov, А.М. Kalinkin** // Горячие точки химии твердого тела: ориентированные фундаментальные исследования: IV Междунар. конф. (2-4 июля 2024 г., Новосибирск, Академгородок): тез. докл. / Ин-т химии тв. тела и механохимии СО РАН. – Новосибирск. – 2024. – С. 181.

26. Использование электроискрового спекания для получения керамики на основе цирконата гадолиния, синтезированного методом соосаждения гидроксидов с применением механоактивации / **В.Ю. Виноградов, Д.В. Дудина, М.А. Есиков, О.Б. Щербина, В.В. Ефремов, А.М. Калинин** // Сборник тезисов XIII Всероссийской конференции с международным участием "Химия твердого тела и функциональные материалы – 2024". 16-20 сентября 2024 года. – СПб.: Типография «НОВБЫТХИМ». – 2024. – С. 437.

27. **Виноградов, В.Ю.** Исследование иммобилизационных характеристик церийсодержащих керамик на основе циркона / **В.Ю. Виноградов, А.М. Калинин** // XV Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: Тезисы докладов конференции. – Москва. – 2025. – С. 15.