

ОТЗЫВ

официального оппонента Богатыревой Елены Владимировны на диссертационную работу Виноградова Владимира Юрьевича «Разработка способов получения материалов на основе цирконата гадолиния с применением механоактивированного природного и техногенного минерального сырья», представленную на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7. «Технология неорганических веществ»

Актуальность темы диссертации. Уникальность физико-химических свойств цирконийсодержащих соединений определяет широкий спектр их применения в различных областях.

Прозрачная керамика, сочетающие в себе твёрдость и долговечность традиционной керамики с оптической прозрачностью стекла – в настоящее время находится на решающем этапе перехода от лабораторных исследований к коммерческому применению. Керамика на основе $Gd_2Zr_2O_7$ характеризуется высокой температурой плавления (>2500 °C), химической стабильностью, низкой теплопроводностью ($\sim 1,2$ Вт/м·К) и устойчивостью к ионизирующему излучению; широкая запрещенная зона ($\sim 4,0$ эВ), делает ее прозрачной в видимом и инфракрасном спектральных диапазонах (от 400 нм до 8 мкм); высокая плотность ($\sim 6,90$ г/см³), эффективное атомное число и значительная тормозная способность для рентгеновского и γ -излучения открывают возможности применения ее в качестве радиационно-защитных окон и др.

Повышенный интерес к соединениям системы Ln_2O_3 -MO₂ ($Ln=La-Lu$, M=Ti, Zr, Hf) обусловлен перспективным их применением в производстве катализаторов, сенсоров, ионных проводников с высокой кислород-ионной проводимостью, а также керамики, сочетающей высокую температуру плавления, фазовую стабильность, низкую теплопроводность и др.

Керамика на основе $ZrSiO_4$ обладает большим потенциалом для развития производства оgneупорных материалов и новых технологий, в том числе в качестве матрицы для иммобилизации радиоактивных отходов.

Актуальность работы Виноградова В.Ю. обусловлена глобальными вызовами и геополитической нестабильностью, необходимостью достижения технологического суверенитета и импортозамещения; экологическими и климатическими обязательствами; требованиями к экономической эффективности технологических решений.

Цель работы – 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.

Научная новизна исследований и полученных результатов, выводов и рекомендаций. Совокупность перечисленных ниже результатов комплексных исследований фазовых и структурных превращений механоактивированных (МА) композиций на основе оксидов и гидроксидов циркония и гадолиния, оксидов кремния и церия в широком интервале температур (от комнатной до 1500 °C) вносит вклад в химию и технологию синтеза цирконийсодержащих соединений, а именно:

- впервые показана возможность получения наноструктурного $Gd_2Zr_2O_7$ твердофазным способом из стехиометрической МА-смеси оксидов гадолиния и циркония при температурах менее 1200 °C за короткое время – не более 3 часов:

- установлена зависимость влияния режимов механоактивации и карбонизации прекурсора на образование наноструктурного $Gd_2Zr_2O_7$ при последующем прокаливании;

- выявлен эффект повышения микротвердости, модуля Юнга, плотности получаемых керамик до значений близких к теоретическому при предварительной механоактивации гидроксидного прекурсора.

Научная новизна исследований и полученных результатов полностью отражена в выводах диссертации.

Практическая значимость работы

Разработан способ синтеза нанокристаллического цирконата гадолиния $Gd_2Zr_2O_7$ со структурой флюорита твердофазным методом прокаливанием стехиометрической МА-смеси Gd_2O_3 и ZrO_2 , полученного из отечественного сырья – бадделеитового концентрата (БК) АО «Ковдорский ГОК», обеспечивающий снижение температуры прокаливания на 300-500 °C и продолжительности (более чем на порядок).

Определены оптимальные условия синтеза нанокристаллического порошка $Gd_2Zr_2O_7$ из гидроксидного прекурсора с получением ЭИС при 1300 и 1550 °C нанокристаллической керамики $Gd_2Zr_2O_7$ с плотностью 91-99 % от теоретической и микротвёрдостью (6-15 ГПа).

Разработан метод количественного анализа фаз по валовому составу системы и параметрам кристаллической решетки компонентов, полученных на основе данных рентгеновской дифракции, с применением правила Вегарда.

Разработан и запатентован твердофазный способ получения Ce-содержащих твердых растворов на основе циркона с применением МА, позволяющий 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 %) могут быть получены с применением ZrO_2 , выделенного из БК АО «Ковдорский ГОК», и микрокремнезема из отвального шлака комбината «Печенганикель» Кольской ГМК.

Достоверность полученных результатов, сформулированных научных положений и выводов, приведенных в диссертационной работе, не вызывает сомнений, поскольку обеспечивается большим объемом экспериментальных данных, непротиворечащих независимым литературным источникам, и использованием комплекса современных физико-химических методов анализа.

Общая характеристика диссертационной работы

Диссертационная работа изложена на 182 страницах и состоит из введения, 7 глав, выводов и списка цитируемой литературы из 233 наименований. В работе содержится 73 рисунка, 5 таблиц и 5 приложений.

Во *введении* автор обосновывает актуальность выполненной работы. Сформулирована цель работы, состоящая в совершенствовании существующих и разработке 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.

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

Представленные в аналитическом обзоре материалы показывают, что автор в достаточной мере владеет литературными данными по теме диссертации и подтверждает актуальность выполненного в рамках диссертационной работы исследования.

Вторая глава содержит описания характеристики объектов исследования, реагентов и материалов, оборудование и методы исследования, методики проводимых исследований и комплекс современных и аттестованных методов анализа исходных материалов и продуктов, включающих рентгенофазовый анализ (РФА) на дифрактометрах Shimadzu XRD 6000 и Rigaku Miniflex-600, комплексный термический анализ (ДТА, ТГ и ДТГ) на установке NETZSCH STA 409 PC/PG в интервале 20-1300 °C, ИК-спектрометрию Фурье ИК-спектрометре Nicolet 6700 FT-IR, сканирующую электронную микроскопию (SEM LEO-1450), определение удельной поверхности методом низкотемпературной адсорбции азота (анализатор Flow-Sorb II 2300 (Micromeritics)), просвечивающую электронную микроскопию на микроскопе JEOL JEM-2100F, ЭИС на установке SPS Labox 1575 apparatus (SINTER LAND Inc.), определение механических свойств керамических образцов – на зондовом микроскопе-нанотвердомере NanoSkan (FSBI TISNCM), микроструктурный анализ керамических образцов $Gd_2Zr_2O_7$ после ЭИС по СЭМ-изображениям с применением программы ScanMaster. Определение степени иммобилизации и скорости выщелачивания Се из керамики на основе циркона определены согласно ГОСТ 52126-2003. Математическая обработка данных выполнена в программах Microsoft Excel и Origin.

В третьей главе представлены результаты комплексных исследований синтеза 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.

Установлена возможность синтезаnanoструктурного $Gd_2Zr_2O_7$ твердофазным способом при температуре 1100-1200 °C с применением предварительной МА смеси оксида гадолиния и диоксида циркония, в том числе с использованием ZrO_2 , полученного из отечественного цирконийсодержащего сырья, обеспечивающая снижение температуры прокаливания на 300-500 °C и сокращение его продолжительности более чем в 10 раз.

В четвертой главе представлены результаты синтеза nanoструктурного $Gd_2Zr_2O_7$ из прекурсора, полученного обратным осаждением гидроксидов циркония и гадолиния, подтверждающие повышенную стабильность карбонатных групп в механоактивированном прекурсоре (МП) по сравнению с исходным (ИП).

Пятая глава содержит результаты изучения влияния на синтез $Gd_2Zr_2O_7$ карбонизации гидроксидного прекурсора. Установлено, что насыщение CO_2 суспензии ИП приводит к образованию карбоната гадолиния и двойные карбонаты в системе не образуются, а карбонизация прекурсора не способствует образованию цирконата гадолиния при последующем прокаливании.

Шестая глава посвящена получению керамики $Gd_2Zr_2O_7$ из гидроксидных прекурсоров ИП и МП с применением ЭИС при 1300 и 1550 °C. Экспериментально подтверждено влияние консолидации ЭИС при сопоставимых условиях МП на повышение микротвердости керамики (до 9-15 ГПа), модуля Юнга (до 261-298 ГПа), относительной плотности (до 91-99 %) по сравнению с прекурсором, синтезированным

методом сушки и сжигания геля и не обеспечивающего получения наноструктурного материала.

Седьмая глава содержит описание синтеза твердых растворов на основе циркона $(\text{Zr},\text{Ce})\text{SiO}_4$, перспективных для иммобилизации РАО, с применением МА. По результатам исследований разработан метод количественного анализа фаз по валовому составу системы и параметрам кристаллической решетки компонентов, полученных на основе данных рентгеновской дифракции, с применением правила Вегарда. Установлена 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 $(\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{SiO}_4$ с повышенным содержанием Ce.

Экспериментальные результаты, полученные в диссертации, были представлены на всероссийских и международных конференциях, опубликованы в 12 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.

По диссертационной работе имеются следующие замечания:

1. Методику количественного фазового анализа прокаленных образцов, основанную на составе шихты, параметрах решеток твердых растворов и правиле Вегарда следовало зарегистрировать.
2. Из работы не ясно, присутствовал ли иттрий в диокside циркония, полученного из бадделеитового концентрата ОАО «Ковдорский ГОК»?
3. Стр. 72. Следовало подробней изучить эффект значительной разницы в пиках на кривых ДТГ при 334 °C (рис. 3.3) и 342 °C (рис. 3.4).
4. Стр. 123 по тексту диссертации «Вследствие истирания стальных шаров в процессе измельчения во всех образцах после прокаливания присутствовала примесь оксида железа, содержание которого, определенное методом рентгеноспектрального анализа, составило 1,2 мас.% Fe_2O_3 . Исследовал ли автор как примесь железа повлияла на свойства получаемого продукта?
5. Выполнен обширный объем работы, на основании которого возможно было разработать критерии контроля и прогноза качества получаемого продукта.

Данные замечания и уточнения не снижают достоинств и общей ценности выполненной диссертационной работы, которая выполнена на высоком научном и экспериментальном уровне, а также не влияют на главные научные, теоретические и практические результаты.

Заключение

Диссертационная работа Виноградова Владимира Юрьевича «Разработка способов получения материалов на основе цирконата гадолиния с применением механоактивированного природного и техногенного минерального сырья», является научным исследованием, направленным на совершенствование существующих и разработка новых способов синтеза цирконийсодержащих соединений – нанокристаллического цирконата гадолиния $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и церийсодержащих твердых растворов на основе циркона $(\text{Ce},\text{Zr})\text{SiO}_4$ – для получения эффективных функциональных материалов, перспективных для применения в высокотехнологичных областях, полностью соответствует требованиям п. 9-14 Положения № 842 «О порядке присуждения учёных

степеней», утверждённого Правительством Российской Федерации 24.09.2013 г. (редакция от 25.01.2024 г. № 62), предъявляемых ВАК при Минобрнауки России к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а её автор, Виноградов Владимир Юрьевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ.

Официальный оппонент:
 Профессор кафедры цветных металлов и золота Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»
 Доктор технических наук (05.16.02), доцент



01.12.2025

Богатырева Елена Владимировна

01.12.2025

Адрес: 119049, Москва, Ленинский проспект, д.4, стр. 1;
 Телефон: +7(495)647-23-32
 Адрес электронной почты: bogatyreva.ev@misis.ru

Я, Богатырева Елена Владимировна, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.



Богатырева Е.В.

Подпись Богатыревой Елены Владимировны заверяю.
 Проректор по безопасности и
 общим вопросам НИТУ МИСИС



М. Исаев

