

## 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 ( $>2500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), химической стабильностью, низкой теплопроводностью ( $\sim 1,2\text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ ) и устойчивостью к ионизирующему излучению; широкая запрещенная зона ( $\sim 4,0\text{ эВ}$ ), делает ее прозрачной в видимом и инфракрасном спектральных диапазонах (от 400 нм до 8 мкм); высокая плотность ( $\sim 6,90\text{ г/см}^3$ ), эффективное атомное число и значительная тормозная способность для рентгеновского и  $\gamma$ -излучения открывают возможности применения ее в качестве радиационно-защитных окон и др.

Повышенный интерес к соединениям системы  $Ln_2O_3-MO_2$  ( $Ln=La-Lu$ ,  $M=Ti$ ,  $Zr$ ,  $Nf$ ) 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 огнеупорных 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  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) 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 °С 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 °С 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 °С 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 Се-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 °С) 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 °С, ИК-спектроскопию 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 NanoScan (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 керамик 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 синтеза наноструктурного  $Gd_2Zr_2O_7$  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 отечественного цирконийсодержащего сырья, обеспечивающая снижение температуры прокаливания на 300-500 °С и сокращение его продолжительности более чем в 10 раз.

В *четвертой главе* представлены результаты синтеза наноструктурного  $Gd_2Zr_2O_7$  из прекурсора, полученного обратным осаждением гидроксидов циркония и гадолиния, подтверждающие повышенную стабильность карбонатных групп в механоактивированном прекурсор (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 °С. 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  $(\text{Zr,Ce})\text{SiO}_4$ , 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 Се.

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 диоксиде циркония, полученного из бадделеитового концентрата ОАО «Ковдорский ГОК»?

3. Стр. 72. Следовало подробнее изучить эффект значительной разницы в пиках на кривых ДТГ при 334 °С (рис. 3.3) и 342 °С (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.%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ». 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  $(\text{Ce,Zr})\text{SiO}_4$  – 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



И. Исаев