

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
«КОЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»
(ФИЦ КНЦ РАН)

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ ИМ. И.В. ТАНАНАЕВА
(ИХТРЭМС КНЦ РАН)

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»

*Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата технических наук*

Научный руководитель:
доктор химических наук,
доцент,
Калинкин А.М.

Апатиты – 2025

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	16
1.1. Общая характеристика цирконатов РЗЭ.....	16
1.1.1. Структура цирконатов РЗЭ.....	16
1.1.2. Методы синтеза цирконатов РЗЭ.....	19
1.1.2.1. Соосаждение.....	19
1.1.2.2. Гидротермальный синтез.....	24
1.1.2.3. Золь-гель метод	26
1.1.2.4. Метод сжигания.....	29
1.1.2.5. Твердофазный метод.....	31
1.1.2.6. Другие подходы к получению керамических наноматериалов Ln ₂ Zr ₂ O ₇	36
1.1.2.6.1. Расплавленная соль.....	36
1.1.2.6.2. Комплексообразование ионов.....	37
1.1.2.6.3. Катодно-плазменный электролиз	37
1.1.2.6.4. Зонная плавка	38
1.1.2.6.5. Гетерофазный синтез	39
1.1.3. Применение нанокристаллических цирконатов РЗЭ	40
1.2. Общая характеристика циркона	43
1.2.1. Структура циркона и области его применения	43
1.2.2. Методы синтеза циркона	47
1.3. Влияние МА на физико-химические свойства твердых тел	51
1.4. Аппараты для механической активации.....	58
1.5. Применение ЭИС в твердофазных процессах.....	61
Выводы главы 1	62
2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ.....	63
2.1. Используемые реактивы	63
2.2. Методика эксперимента.....	64
2.2.1. Синтез прекурсора Gd ₂ Zr ₂ O ₇ методом обратного соосаждения.....	64
2.2.2. Получение карбонизированного прекурсора Gd ₂ Zr ₂ O ₇	65
2.2.3. Автоклавная обработка прекурсоров Gd ₂ Zr ₂ O ₇	65
2.2.4. Методика получения ZrO ₂ из БК	65
2.2.5. МА и прокаливание смеси оксидов гадолиния и циркония	65

2.2.6.	МА и прокаливание гидроксидного прекурсора $Gd_2Zr_2O_7$	66
2.2.7.	МА карбонизированного прекурсора $Gd_2Zr_2O_7$	66
2.2.8.	Электроискровое спекание прекурсора $Gd_2Zr_2O_7$	67
2.2.9.	МА и прокаливание смесей оксидов кремния, циркония и церия	67
2.3.	Физико-химические методы исследования	67
3. СИНТЕЗ $Gd_2Zr_2O_7$ ИЗ СМЕСИ ОКСИДОВ ГАДОЛИНИЯ И ЦИРКОНИЯ		70
3.1.	РФА и ИК-спектроскопический анализ МА-смеси ($Gd_2O_3 + ZrO_2$)	70
3.2.	Исследование исходной и МА-смеси ($Gd_2O_3 + ZrO_2$) методом комплексного термического анализа	71
3.3.	Исследование МА-смеси ($Gd_2O_3 + ZrO_2$), прокаленной при различных температурах, методами РФА и ИК спектроскопии	75
3.4.	Данные СЭМ и удельная поверхность порошков $Gd_2Zr_2O_7$	77
3.5.	Синтез $Gd_2Zr_2O_7$ с применением минерального сырья Мурманской области	78
Выводы по главе 3		80
4. СИНТЕЗ $Gd_2Zr_2O_7$ ИЗ ПРЕКУРСОРА, ПОЛУЧЕННОГО ОБРАТНЫМ ОСАЖДЕНИЕМ ГИДРОКСИДОВ ЦИРКОНИЯ И ГАДОЛИНИЯ		81
4.1.	ИК-спектроскопический анализ гидроксидов циркония и гадолия, исходного и механоактивированного прекурсоров	81
4.2.	Исследование смеси гидроксидов циркония и гадолия, исходного и механоактивированного прекурсоров методами комплексного термического анализа и ИК спектроскопии	82
4.3.	Исследование исходного и механически активированного прекурсоров, прокаленных при различных температурах, методом РФА	87
4.4.	Исследование $Gd_2Zr_2O_7$, полученного прокаливанием исходного и механически активированного прекурсоров, методами ПЭМ и СЭМ	90
4.5.	Исследование зависимости удельной поверхности порошков $Gd_2Zr_2O_7$, полученных из исходного и механически активированного прекурсоров, от температуры прокаливания	93
Выводы по главе 4		94
5. ВЛИЯНИЕ КАРБОНИЗАЦИИ ПРЕКУРСОРА, ПОЛУЧЕННОГО ОБРАТНЫМ ОСАЖДЕНИЕМ ГИДРОКСИДОВ ЦИРКОНИЯ И ГАДОЛИНИЯ, НА СИНТЕЗ $Gd_2Zr_2O_7$		96
5.1.	Определение зависимости содержания CO_2 в прекурсор $Gd_2Zr_2O_7$ от времени его барботирования	96
5.2.	Исследование исходного, карбонизированного и механоактивированного карбонизированного прекурсоров методами РФА и ИК спектроскопии	96

5.3. Исследование полностью карбонизированного и механоактивированного карбонизированного прекурсоров методом комплексного термического анализа.	100
5.4. Исследование влияния автоклавной обработки на полностью карбонизированный и механоактивированный карбонизированный прекурсоры.	103
Выводы по главе 5	104
6. ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИКИ $Gd_2Zr_2O_7$ ИЗ ГИДРОКСИДНОГО ПРЕКУРСОРА С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭИС	105
6.1. РФА и ИК-спектроскопический анализ керамики $Gd_2Zr_2O_7$, полученной методом ЭИС исходного и механически активированного прекурсоров	105
6.2. Исследование механических характеристик керамики $Gd_2Zr_2O_7$	106
6.3. Исследование микроструктуры керамики $Gd_2Zr_2O_7$ методом СЭМ	109
Выводы по главе 6	114
7. СИНТЕЗ $ZrSiO_4$ С ИЗОМОРФНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ Ce ИЗ ОКСИДОВ КРЕМНИЯ, ЦИРКОНИЯ И ЦЕРИЯ	116
7.1. Синтез циркона на основе композиции $SiO_2 \cdot xH_2O + ZrO_2 + CeO_2$ с мольным отношением Si:Zr:Ce = 1:0.95:0.05	116
7.2. Синтез циркона на основе композиции $SiO_2 \cdot xH_2O + ZrO_2 + CeO_2$ с мольным отношением Si:Zr:Ce = 1:0.90:0.10	123
7.3. Определение оптимальных условий синтеза Ce- $ZrSiO_4$	129
7.4. Синтез Ce-содержащих твердых растворов на основе $ZrSiO_4$ с применением природного и техногенного минерального сырья Мурманской области	136
7.5. Выщелачивание церия из Ce-содержащих твердых растворов на основе $ZrSiO_4$	139
Выводы по главе 7	140
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	142
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	144
Приложение 1. Сводная таблица методов синтеза $Gd_2Zr_2O_7$	169
Приложение 2. Сводная таблица методов синтеза $ZrSiO_4$	174
Приложение 3. Сводная таблица методов синтеза Ce-$ZrSiO_4$	178
Приложение 4. Титульный лист патента на изобретение № 2776896	181
Приложение 5. Титульный лист патента на изобретение № 2845070	182

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

БК	– бадделеитовый концентрат
ИП	– исходный гидроксидный прекурсор
КП	– карбонизированный гидроксидный прекурсор
МА	– механическая активация (механоактивация)
м.о.	– мольное отношение
МКП	– механоактивированный карбонизированный гидроксидный прекурсор
МП	– механоактивированный гидроксидный прекурсор
РАО	– радиоактивные отходы
РЗЭ	– редкоземельные элементы
СЭМ	– сканирующая электронная микроскопия
ТБП	– термобарьерное покрытие
ЦПМ	– центробежно-планетарная мельница
ЭИС	– электроискровое спекание
D_s	– средний размер частиц
D_{RXD}	– эффективный размер кристаллитов
E	– модуль Юнга
g	– ускорение свободного падения / центробежный фактор
H	– микротвёрдость
Ln	– лантаноид
ρ	– плотность
R	– радиус
$S_{уд}$	– удельная поверхность
Z	– координационное число

ВВЕДЕНИЕ

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 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 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 $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

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 °C) 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 °С) 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.

Методы исследования

Для решения поставленных задач применялись: рентгенофазовый (РФА), термогравиметрический и дифференциально-термический анализ, ИК-спектроскопия, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия (СЭМ и ПЭМ), определение удельной поверхности методом низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ) и плотности керамики методом гидростатического взвешивания. Содержание углерода определялось с помощью анализатора ELTRA CS-2000. В работе проведены эксперименты по МА, ЭИС, прессованию и свободному спеканию цирконийсодержащих композиций на основе $Gd_2Zr_2O_7$ и Се– $ZrSiO_4$. Микротвердость керамик $Gd_2Zr_2O_7$ определяли методом сравнительной склерометрии, а механические свойства определяли контактным методом. Степень иммобилизации и скорость выщелачивания Се из керамик Се– $ZrSiO_4$ определяли согласно ГОСТ 52126-2003. Математическая обработка данных осуществлялась в программе Microsoft Excel и Origin, для построения графиков использовались программы CorelDRAW и Origin.

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.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности

Диссертационная работа соответствует пункту № 3 направления исследовательской научной специальности 2.6.7 («Технология неорганических веществ») – «Механические процессы изменения состояния, свойств и формы сырья материалов и компонентов в неорганических технологических процессах», пункту № 4 направления исследований «Способы и последовательность технологических операций и процессов переработки сырья, промежуточных и побочных продуктов, вторичных материальных ресурсов (отходов производства и потребления) в неорганические продукты» и пункту № 6 направления исследований «Свойства сырья и материалов, закономерности технологических процессов для разработки, технологических расчетов, проектирования и управления химико-технологическими процессами и производствами».

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.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю, д.х.н. Калинкину Александру Михайловичу. Особую признательность хочется выразить инженеру-исследователю Кузьменкову О.А., к.х.н. Кузьмичу Ю.В., к.х.н. Семушину В.В., Кузнецову В.Я., к.т.н. Щербине О.Б., к.т.н. Ефремову В.В., Яковлеву К.А. и Яковлевой Н.А., а также к.х.н. Касикову А.Г., д.т.н. Масловой М.В. и к.т.н. Скибе Г.С. Автор также благодарит: д.х.н. Дудину Д.В. (Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, г. Новосибирск) и Неведомского В.Н. (Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, г. Санкт-Петербург).

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Общая характеристика цирконатов РЗЭ

Цирконаты РЗЭ являются представителями широко исследуемых сложных оксидов в двухкомпонентных системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-MO}_2$ (Ln – катионы РЗЭ, M – катионы металлов подгруппы IVB: Ti, Zr, Hf) с общей формулой $\text{Ln}_2\text{M}_2\text{O}_7$. Данная группа соединений обычно представляет собой структуры типа пироклор с различной степенью разупорядочности, которая зависит от внутренних (химический состав, характер связывания и отношения радиусов катионов $R_{\text{Ln}}/R_{\text{M}}$) и внешних (условия обработки) факторов. Также данные соединения могут обладать кубической структурой дефектного флюорита, в связи с чем они интересны с точки зрения протекания фазового перехода типа пироклор (порядок) – флюорит (беспорядок) [1, 2].

1.1.1. Структура цирконатов РЗЭ

Идеальные (упорядоченные) оксиды пироклора изометричны [пространственная группа (пр. гр.) = $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ (227), $Z = 8$] и характеризуются идеальной стехиометрией $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{O}'$, где A – элемент с одной инертной парой электронов или РЗЭ и B – постпереходный металл с переменной степенью окисления или переходный металл, а O и O' представляют два неэквивалентных атома кислорода, которые полностью занимают положения 48f ($x, 1/8, 1/8$) и 8b ($3/8, 3/8, 3/8$) соответственно [1, 3, 4]. Хотя оба кислорода координированы тетраэдрически, каждый ион O ($\text{O}_{48\text{f}}$) имеет двух ближайших соседей A и два B , и каждый O' ($\text{O}_{8\text{b}}$) окружен четырьмя атомами металла A . Катион B ($R_{\text{B}} \approx 0,6\text{--}0,7 \text{ \AA}$) находится в центре треугольной антипризмы с шестью равноотстоящими ионами $\text{O}_{48\text{f}}$ (позиция 16c ($0,0,0$)). При этом катион A ($R_{\text{A}} \approx 0,9\text{--}1,2 \text{ \AA}$) находится в позиции 16d ($1/2, 1/2, 1/2$) в окружении восьми анионов, образующих сжатый в осевом направлении скаленоэдр: две связи металл-кислород $\langle \text{A-O}_{8\text{b}} \rangle$ значительно короче остальных шести $\langle \text{A-O}_{48\text{f}} \rangle$. Обращает на себя внимание наличие дополнительного междоузлия в элементарной ячейке, позиции 8a ($1/8, 1/8, 1/8$), которое номинально

вакантно в идеальной структуре пирохлора, но легко доступно для анионов в дефектных фазах. Как и позиции 48f и 8b, позиция 8a также координирована тетраэдрически, хотя и четырьмя катионами В. Этот свободный участок придает структуре пирохлора способность выдерживать структурные искажения [1, 4, 5]. Тип образуемой кристаллической решетки напрямую зависит от отношения радиусов катионов R_{Ln}/R_{Zr} . Для отношения радиусов в интервале значений 1,46-1,78 характерно наличие области гомогенности соединений с общей формулой $(Ln^{3+})_{2+x}(M^{4+})_{2-x}O_{7-x/2}$ и структурой пирохлора, а при значении $R_{Ln}/R_{Zr} < 1,46$ характерна структура разупорядоченного флюорита [1, 3, 6]. На рис. 1.1 показаны кристаллические структуры пирохлора и флюорита $Ln_2Zr_2O_7$. Важно отметить, что кислородные вакансии в разупорядоченной флюоритовой структуре случайно распределяются по анионному участку (8с), а в упорядоченной кристаллической структуре пирохлора катионы в позиции А(La) имеют 8-кратную координацию с кислородом, а в позиции М(Zr) – 6-кратную [2].

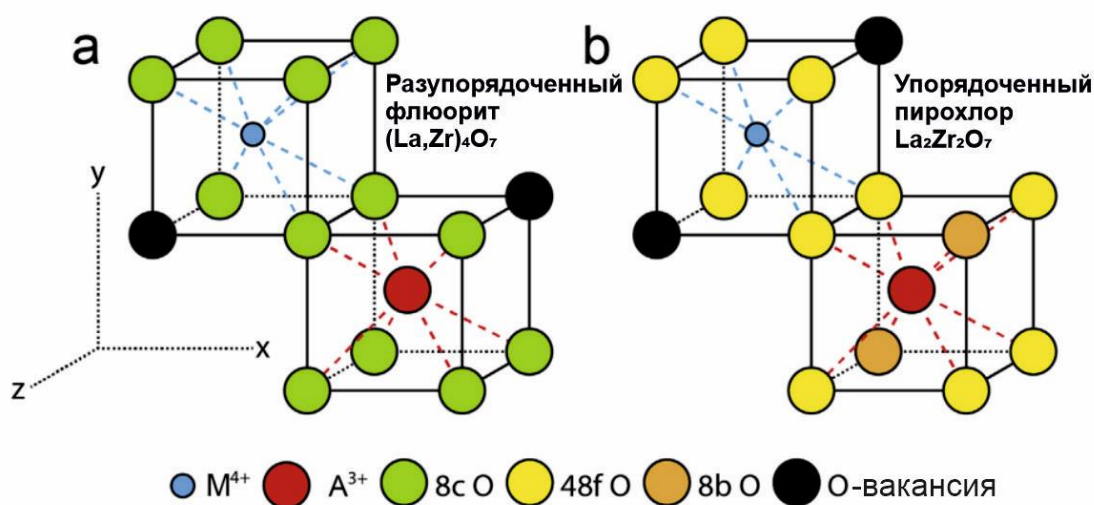


Рисунок 1.1 – Кристаллическая структура $Ln_2Zr_2O_7$ [2]: (а) дефектная флюоритовая структура; (б) упорядоченная структура пирохлора

Обе кристаллические решетки обеспечивают широкий спектр физических и химических свойств, представляющих большой интерес как для фундаментальной, так и для прикладной науки [4, 7-9]. Цирконаты РЗЭ, благодаря особенностям структуры перспективны для применения в электро/фотокатализе, как матрицы для

хранения радиоактивных отходов, в термобарьерных покрытиях, сенсорах, катализаторах, ионных проводниках, датчиках мониторинга кислорода, фотолюминесцентных материалах-хостах и твердых электролитах в высокотемпературных топливных элементах [10-20]. Такой широкий диапазон применения цирконатов РЗЭ связан с тем, что данные соединения обладают высокой термической стабильностью, химической стойкостью, сложным составом, высокими коэффициентами термического расширения, высокими температурами плавления, низкой теплопроводностью, большой ионной проводимостью, высокой скоростью спекания и высокой стойкостью к дефектам. Некоторые характеристики цирконатов РЗЭ приведены в таблице 1.1. Теплопроводности различных цирконатов РЗЭ достаточно близки. Величины теплопроводности могут быть снижены путём легирования оксидами [6, 21-22].

Таблица 1.1 – Физико-химические характеристики цирконатов РЗЭ [10-20]

	Коэффициент термического расширения, K^{-1}	Температура плавления, $^{\circ}C$	Плотность, $г/см^3$	Теплопроводность, $Вт/(м \cdot K)$ при $1000^{\circ}C$	Температура фазового перехода, $^{\circ}C$	Энтальпия образования из оксидов, $кДж/моль$
$La_2Zr_2O_7$	$9,1 \cdot 10^{-6}$	2295	6,02	1,56	–	$-135,8 \pm 6,4$
$Ce_2Zr_2O_7$	–	2150	6,16	–	1200	$-131,7 \pm 6,5$
$Pr_2Zr_2O_7$	–	2310	6,16	0,7	–	$-127,3 \pm 6,6$
$Nd_2Zr_2O_7$	–	2500	6,35	–	2350	$-127,3 \pm 6,6$
$Sm_2Zr_2O_7$	–	2375	6,59	0,49	2150	$-106,8$
$Eu_2Zr_2O_7$	–	–	6,63	–	2080	-80
$Gd_2Zr_2O_7$	$11,65 \cdot 10^{-6}$	2500	6,90	1,5–2,0	1530	$75,8$

В последние 5-10 лет интерес к цирконатам РЗЭ был смещен в сторону получения наноразмерных керамик на основе цирконатов РЗЭ с целью улучшения различных свойств, а именно, повышению кислород-ионной проводимости и устойчивости к радиации, улучшению каталитической активности, а также уменьшению теплопроводности в сравнении с микрокристаллической керамикой [1, 6, 13, 23-32].

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 пирохлора (пр. гр. $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$), а при $R_{\text{Ln}}/R_{\text{Zr}} < 1,46$ – структура разупорядоченного флюорита (пр. гр. $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) [1, 3, 6]. При комнатной температуре для цирконата гадолиния стабильной является пирохлоровая фаза ($\text{P-Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$), которая при ~ 1550 °С переходит в разупорядоченную флюоритовую модификацию ($\text{F-Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$). Вместе с тем, вследствие небольшой энергетической разницы между этими фазами флюоритоподобный цирконат гадолиния может существовать при обычных условиях, чему способствуют определенные условия его синтеза [30, 33]. $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ обладает высокой термической стабильностью, химической стойкостью, сложным составом, высоким коэффициентом термического расширения ($11,09 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [34], высокой температурой плавления (2570 °С [35]), низкой теплопроводностью ($1,5\text{-}2,0 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ [30, 36]), большой ионной проводимостью ($> 1 \cdot 10^{-3} \text{ См}/\text{см}$ при 800 °С [37]), высокой скоростью спекания и высокой стойкостью к дефектам.

1.1.2. Методы синтеза цирконатов РЗЭ

Сводная таблица методов синтеза $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ представлена в приложении 1.

1.1.2.1. Соосаждение

Суть метода соосаждения заключается в образовании гидроксидов при смешении водных растворов, содержащих катионы циркония и РЗЭ, с раствором аммиака с дальнейшей прокалкой и получением нужных структур. При этом исходные вещества и растворитель для реакции осаждения выбирают так, чтобы побочные вещества можно было полностью отделять от осадка частиц при промывании и последующей термообработке.

Так, авторы [38] получали $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ одновременным смешением водных растворов $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ с раствором аммиака, фильтрацией осадка и дальнейшим прокаливанием его при 900 °С в течение 5 часов. По методике,

представленной в работах [15, 39], можно синтезировать нанокристаллические порошки $Gd_2Zr_2O_7$ из прекурсоров (смешанных гидроксидов гадолиния и циркония), полученных путем осаждения из объединенного раствора солей гадолиния и циркония (добавлением к нему водного раствора аммиака – прямое осаждение) или добавлением раствора солей гадолиния и циркония к раствору аммиака (обратное осаждение) до значения $pH=9$. Полученные прекурсоры тщательно промывают дистиллированной водой до отсутствия в промывных водах анионов. Затем сушат сначала на воздухе, а затем в сушильном шкафу. Высушенные порошки (ксерогели) растирают в ступке и прокаливают в печи для кристаллизации цирконата гадолиния $Gd_2Zr_2O_7$. В частности, в работе [39] обратное осаждение заключалось в добавлении при постоянном перемешивании объединенных водных растворов нитрата гадолиния $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ и оксихлорида циркония $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ к гидроксиду аммония NH_4OH . Осажденные гелеобразные осадки отфильтровывали и промывали дистиллированной водой. Отмытый осадок сушили при $110\text{ }^{\circ}C$ в течение 24 ч. Обратное осаждение приводит к образованию механической смеси гидроксидов гадолиния. После прокаливания при $1300\text{ }^{\circ}C$ кристаллизуется $Gd_2Zr_2O_7$ со структурой флюорита. $Gd_2Zr_2O_7$ со структурой пироклора может быть получен обратным осаждением после прокаливания при $1000\text{ }^{\circ}C$. Методом обратного осаждения можно получать однофазный и высококристаллический $Gd_2Zr_2O_7$, тогда как продукт, полученный прямым осаждением, представляет собой смесь $Gd_2Zr_2O_7$ с небольшим количеством побочных соединений [39].

В работе [40] нанопорошки $Gd_2Zr_2O_7$ были синтезированы также с использованием растворов $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ и нитрата гадолиния. Осадитель – аммиачная вода ($NH_3 \cdot H_2O$). Солевой раствор добавляли в раствор осадителя со скоростью 200 мл/ч, при постоянном перемешивании. После выдерживания полученной суспензии в течение 24 ч, её фильтровали и последовательно промывали дистиллированной водой и спиртом для получения осадка. Полученный прекурсор высушивали при $80\text{ }^{\circ}C$ в течение 24 ч и затем прокаливали при температуре от 300 до $1100\text{ }^{\circ}C$ в течение 5 ч на воздухе. Из полученного прекурсора,

содержащего как флюоритовую, так и пироклорную фазы $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, сформировали образцы керамики путём изостатического холодного прессования при 200 МПа.

Авторы работы [41] получали керамические порошки $\text{Sm}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$ методом соосаждения с применением дальнейшего прокаливания при 1073 К (800 °С) в течение 5 часов. Подчеркивается, что очевидным преимуществом метода соосаждения, связанного с получением гомогенных наноматериалов, является высокая чистота при относительно низкой температуре. Однако для крупнозернистых порошков, полученных методом соосаждения, необходим этап измельчения [42]. Порошки $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($0 < x < 0,1$) с флюоритовой структурой получали методом соосаждения с последующим прокаливанием при 800 °С [43].

В работе [44] для синтеза $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ к водному эквимольному раствору $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ добавляли гидроксид аммония. Проводили перемешивание, промывку, сушку (при 95 °С) и затем отжиг полученного геля при 800 °С в течение 16 и 300 ч (в обоих случаях была получена флюоритовая модификация). Вместе с тем, после прокаливания при 1000 °С в течение 300 ч был получен $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ со структурой пироклора.

Авторами работы [45] были получены и исследованы керамики на основе цирконатов РЗЭ со структурой пироклора ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) с целью создания теплозащитных покрытий на их основе. Порошки цирконатов были синтезированы методом обратного соосаждения. В качестве источника редкоземельных элементов был использован концентрат РЗЭ в виде карбонатов производства ОАО «Соликамский магниевый завод» (Пермский край, Россия), содержание оксидов в котором составляло (мас.%): La_2O_3 – 61,2; Nd_2O_3 – 25,5; Pr_6O_{11} – 10,3; CeO_2 – 0,0065; Nb_2O_5 – 0,09; CaO – 0,67; SrO – 0,05; Fe_2O_3 – 0,02; TiO_2 – 0,10. Содержание оксидов РЗЭ, рассчитанное по диаграмме состояния ZrO_2 - La_2O_3 , варьировали в диапазоне 25, 30 и 35 мол.%. Перед спеканием в высокотемпературных электропечах сопротивления ВТП 06М1 и НТ64/17 (Nabertherm GmbH, Германия) в интервале температур 1400-1600 °С с выдержкой в течение 2 ч на воздухе образцы были спрессованы при удельном давлении прессования в 150 МПа. Было установлено, что при 1400 °С плотность всех керамик

– 35-40% от теоретической, а повышение температуры спекания до 1500 °С приводило к существенному снижению открытой пористости: более чем в 4 раза у керамики с 25 мол.% оксидов РЗЭ и в 2 раза у керамики с 30 мол.% оксидов РЗЭ. При этом кажущаяся плотность получаемых при 1500 °С керамик имеет почти максимальное значение. Наибольшего значения плотность керамики с 35 мол.% РЗЭ достигает только после спекания при 1600 °С, открытая пористость составляет 12-15%. Также было показано, что процессы уплотнения наиболее медленно протекали в керамическом материале с 35 мол.% оксидов РЗЭ, и при всех температурах спекания он имеет стабильный фазовый состав, состоящий преимущественно из цирконатов РЗЭ со структурой пирохлора.

В работе [46] авторы синтезировали прекурсор $Gd_2Zr_2O_7$ соосаждением растворов оксинитрата циркония и нитрата гадолиния, который в последствии был подвержен микроволновому воздействию с целью получения наноразмерных порошков. Исходные компоненты были получены из циркона и монацита, полученных из пляжного песка месторождения Брахмагири в штате Одиша в Индии. Обогащение минералов и химическая обработка циркона и монацита проводились для получения оксихлорида циркония и нитрата гадолиния соответственно. Оксихлорид циркония был переведен сначала в гидроксидную форму, а затем в оксинитрат циркония. Были получены 0,1М р-ры обеих солей, которые после объединения покапельно добавляли в 1М р-р гидроксида аммония при постоянном перемешивании. При pH=9-9,5 наблюдали осаждение прекурсора, который после осаждения был помещен в систему микроволнового разложения/экстракции NuWav-Ultra (Nutech Analytical Technology, Индия) на 2 мин 30 с при мощности 120 Вт и температуре 120 °С. Потребляемая мощность микроволн находилась в диапазоне 1000-1500 Вт. После микроволновой обработки прекурсор был высушен при 120 °С в течение 2 ч и прокален при 850-900 °С до образования конечного продукта – $Gd_2(Zr,Hf)_2O_7$. Далее суспензия была объединена с 1 мас.% поливинилового спирта и 0,14 мас.% полиакриловой кислоты при pH=4 и высушена посредством распыления при 180-200 °С с использованием лабораторной модели распылительной сушилки. Схема производства цирконата

гадолиния с помощью процесса синтеза нанопорошков с использованием микроволнового воздействия представлена на рисунке 1.2.

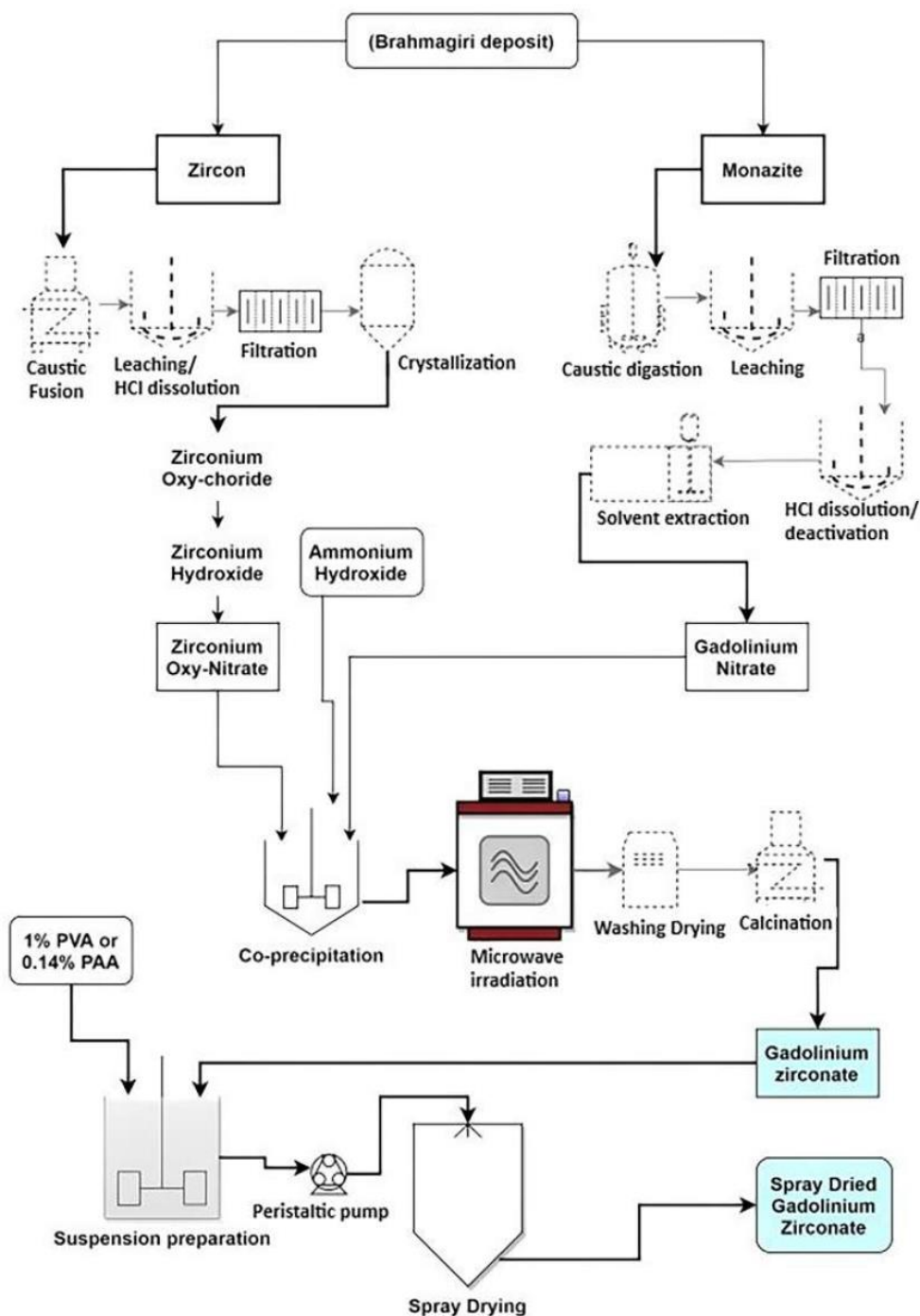


Рисунок 1.2 – Технологическая схема синтеза цирконата гадолиния [46]

В работе [47] авторы сравнили 2 метода синтеза наночастиц цирконата гадолиния – метод соосаждения и шарового измельчения. Схема синтеза наночастиц $Gd_2Zr_2O_7$, представленная на рис. 1.3, схожа с методиками соосаждения,

представленными ранее. Важно отметить, что конечный наноразмерный $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ был получен при 1100 °С и имел дефектную флюоритовую структуру и потерю массы после прокаливании на уровне 32 мас.%. Средний размер частиц – 9,78 нм, теплопроводность – 1,37 Вт/м·К.

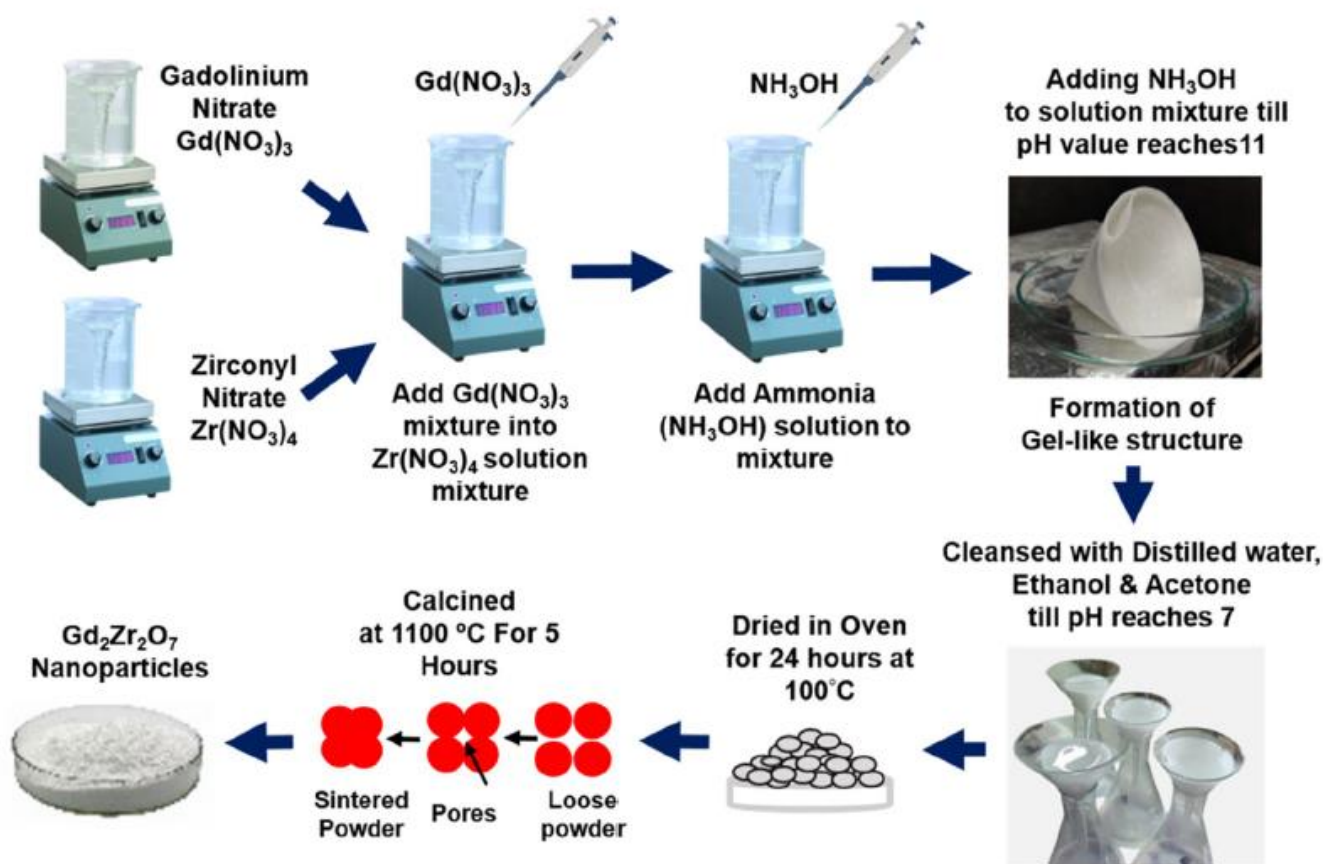


Рисунок 1.3 – Схематичное представление синтеза наночастиц $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ методом соосаждения [47]

Итак, основными достоинствами метода соосаждения является простота, воспроизводимость результатов, отсутствие необходимости в использовании органических реагентов. При этом стоит отметить, что данный метод чувствителен к изменению внешних условий (скорость перемешивания, значение pH), вследствие чего при дальнейшем прокаливании не всегда получают однофазные продукты.

1.1.2.2. Гидротермальный синтез

Основными параметрами гидротермального синтеза, определяющими как кинетику протекающих процессов, так и свойства образующихся продуктов,

являются начальное значение pH среды, продолжительность и температура синтеза, величина давления в системе. При получении нанопорошков обычно используют либо реакции высокотемпературного гидролиза различных соединений непосредственно в автоклаве, либо гидротермальную обработку продуктов реакций, предварительно синтезированных при комнатной температуре — при этом используется резкое увеличение скорости кристаллизации многих аморфных фаз в гидротермальных условиях. В первом случае в автоклав загружается водный раствор солей-прекурсоров, во втором — суспензия продуктов реакции в растворе, проведенной при обычных условиях. При гидротермальном синтезе $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ необходимые прекурсоры растворяют в подходящем растворителе, перемешивают, а затем прозрачный раствор переносят в автоклав [48-51]. Для доведения pH смешанного раствора до обычного значения (выше 7) используются гидроксид аммония и гидроксид натрия [6, 52].

Метод гидротермального синтеза является единственным методом с достаточно низкой температурой реакции (ниже 400 °C), по сравнению с другими методами. Кроме того, в нем используется дешевый и доступный растворитель, которым является вода [6, 53]. В этом методе время реакции зависит от pH раствора, и обычно процесс протекает продолжительное время. Использование поверхностно-активных веществ при гидротермальном синтезе с помощью микроволнового излучения позволяют сократить время реакции [48, 52, 54].

Авторы работы [54] получили $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ со структурой пирохлора методом гидротермального синтеза. SmO_2 и октагидрат хлорида оксида циркония (IV) растворяли в азотной кислоте и перемешивали в течение 10 мин. Затем pH доводили водным раствором аммиака до 5-9, в результате чего выпадал белый осадок. К промытым осадкам при интенсивном перемешивании добавляли раствор KOH, затем смесь перемещали в автоклав с тефлоновым покрытием. Гидротермальный синтез проводили при 100 и 200 °C. Полученный порошок промывали и сушили в вакууме при температуре 70 °C в течение 18 ч. В другом исследовании [55] авторы приготовили цирконаты лантана гидротермальным способом, используя нитрат лантана и оксинитрат циркония, а для доведения pH до 11 использовали NaOH.

Гидротермальная реакция завершилась при 200 °С за 1 час. В работе [56] гидротермальным путем синтезировали люминофоры $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7:\text{Tb}^{3+}$, обладающие зеленой эмиссионной люминесценцией, используя $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$, ZrOCl_2 и NH_3 в качестве исходных материалов. Процесс проходил при 200 °С в течение 20 ч в стальных автоклавах с тефлоновым покрытием. После выдерживания реакционную смесь промывали деионизированной водой и спиртом и высушивали при 80 °С в течение 24 ч. Полученные таким путём наностержни диаметром 30 нм и длиной 150-300 нм со структурой флюорита перспективны при использовании в качестве матрицы для производства люминофоров [54, 56].

Существенным преимуществом гидротермального синтеза являются процессы гомогенной нуклеации, которые вызывают образование мелкозернистых порошков без стадии прокаливания [57]. Получение $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ методом гидротермального синтеза затруднено из-за низкой скорости реакции. После гидротермальной реакции для ускорения твердофазной реакции необходим точно подобранный этап нагревания при низкой температуре [13, 58].

В работе [59] описан гидротермальный способ синтеза $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ из $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ с соотношением $\text{Zr}:\text{Gd} = 1:1$. Реагенты были растворены в деионизированной воде. Гидротермальную обработку проводили при перемешивании раствора в тефлоновых ячейках в течение 24 ч при температуре 200 °С, при этом добавляли этанол и различные количества мочевины. Затем осадок отфильтровывали, отмывали деионизированной водой и этанолом и высушивали при 60 °С. Прокаливание проводили при 800 °С в течение 2 ч. Данный способ синтеза $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ отличителен тем, что полученные образцы были хорошо окристаллизованными, размеры частиц $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ составили 20-30 нм. Этот метод лучше контролирует распределение размера зерен за счет изменения pH путем корректировки молярного соотношения мочевины.

1.1.2.3. Золь-гель метод

Одним из наиболее распространенных методов синтеза различных материалов, в том числе и наноматериалов, является золь-гель метод. Этот метод применяется в промышленности для синтеза сорбентов, катализаторов,

синтетических цеолитов, неорганических вяжущих веществ, керамики и стекла со специальными теплофизическими, оптическими, магнитными и электрическими свойствами, а также оптических волокон, покрытий, капиллярно-пористых материалов. В общем виде данный метод может быть представлен следующими стадиями [60-62]:

1. Образование золя, которое может происходить при гидролизе, экстракции, электролизе, взаимодействии с ионообменными смолами, в органических растворителях;
2. Перевод полученного золя в гель, представляющий из себя коллоидную систему, состоящую из жидкой дисперсионной среды, заключенной в пространственную сетку, образованную соединившимися частицами дисперсной фазы. При этом наблюдается резкое увеличение вязкости раствора;
3. Старение геля (синерезис), в результате чего происходит уплотнение структуры геля, сжатие сетки и выделение из геля растворителя. Данная стадия может протекать несколько суток;
4. Сушка, приводящая к удалению жидкости из пространственной структуры геля и формированию более плотной структуры — ксерогеля;
5. Термическая обработка ксерогеля с целью кристаллизации конечного продукта.

Золь-гель метод применяется для синтеза порошков цирконатов РЗЭ с высокой способностью к спеканию [63]. Кроме того, это один из методов «мокрого» химического синтеза, используемый для получения пористых структурированных материалов [61]. Данный метод простой, недорогой и нетоксичный [64, 65]. Другие преимущества этого метода включают возможность проведения реакций при температуре окружающей среды с использованием обычного лабораторного оборудования [66]. Приготовление керамических материалов из цирконатов РЗЭ золь-гель методом осуществляется следующим образом: смешение солей РЗЭ и хелатирующих агентов, корректировка pH смеси для содействия образованию полимерной цепи, дальнейшее перемешивание до тех пор, пока смесь не станет

прозрачной, а затем образование геля, нагревание, обработка/спекание с образованием пирохлоров [61, 67].

При синтезе цирконата гадолиния $Gd_2Zr_2O_7$ золь-гель методом исходными реагентами могут служить разнообразные соединения гадолиния и циркония (неорганические соли, алкоксиды, ацетилацетонаты). Наиболее простыми и доступными соединениями являются неорганические соли этих элементов [68].

Нанокристаллические порошки $Gd_2Zr_2O_7$ с дефектной структурой флюорита синтезированы золь-гель методом без применения алкоксидов в работе [32]. Гомогенный и прозрачный золь был приготовлен с использованием оксинитрата циркония $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ и нитрата гадолиния $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$. Лимонная кислота была добавлена как хелатный агент, а этиленгликоль в качестве диспергирующего агента. Сушкой полученного однородного геля готовили ксерогели с аморфной структурой. При термообработке ксерогелей при температурах 700-1200 °C кристаллизовался $Gd_2Zr_2O_7$ со структурой флюорита, а при 1300-1400 °C $Gd_2Zr_2O_7$ имел структуру пирохлора. Размер частиц порошков $Gd_2Zr_2O_7$ составлял около 6-68 нм. Этот вариант золь-гель метода обеспечивает получение чистых наноразмерных порошков $Gd_2Zr_2O_7$.

Универсальными исходными соединениями в золь-гель технологии являются алкоголяты (алкоксиды) металлов. В настоящее время известны алкоголяты всех переходных металлов, а также лантаноидов. Эти соединения чрезвычайно реакционноспособны по отношению к нуклеофильным частицам, например, таким, как молекулы воды. Основным достоинством алкоголятов является то, что в результате гидролиза не образуются никаких посторонних ионов, а молекулы спиртов могут быть легко удалены путем промывания или термической обработкой. Другим достоинством является возможность варьирования скоростей гидролиза и поликонденсации, определяемых природой алкоксогрупп и концентрацией нуклеофильных агентов, что позволяет точно контролировать процессы гелеобразования [32, 33, 69].

Также $Gd_2Zr_2O_7$ был синтезирован алкоксидным и цитратным способами, при относительно низкой температуре. Алкоксидный вариант включал использование

нитрата гадолиния $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и цирконий (IV) н-пропоксида, растворенных в дистиллированной воде и пропанол-1 соответственно. В цитратном же варианте применяли водные растворы нитрата гадолиния $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и оксинитрата циркония $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Оба метода позволили получить $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ со структурой пирохлора, которая оставалась стабильной после прокаливании при 1400°C на воздухе и со структурой флюорита, стабильной после прокаливании при 1000°C на воздухе. Порошки состояли из агломератов, образованных нанокристаллитами [33].

В работе [67] порошки $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ были синтезированы золь-гель методом с использованием изопропоксида циркония и металлического гадолиния как исходных компонентов и изопропанола как неводного растворителя. Прокаливании проводили при 1200°C .

Таким образом, применение золь-гель метода позволяет получать однофазные порошки $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ в результате прокаливании ксерогелей при высоких температурах. Протекание реакций на молекулярном уровне обеспечивает высокую гомогенность, небольшой размер частиц и высокую удельную поверхность получаемых порошков. Однако, золь-гель метод требует применение органических соединений (исходные органические реагенты, растворители, хелатные агенты, инициаторы гелеобразования). Кроме этого, перевод синтезированного влажного геля в ксерогель требует длительной сушки, что существенно увеличивает время синтеза.

1.1.2.4. Метод сжигания

В методе сжигания получение порошков $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ является результатом реакции горения между топливом и прекурсором металлов (окислителями) [70-73]. В данном методе смешение исходных компонентов в растворе на атомном уровне может привести к образованию высокочистых порошков субмикронного размера. Тем не менее, реакцию сгорания не так легко контролировать. Кроме того, высокие локальные температуры в реакции сгорания могут приводить к агломерации или агрегации образующихся наночастиц [13, 61, 74]. Метод сжигания, который включает в себя простую реакцию с низким потреблением энергии, позволяет получать порошки с однородной морфологией. Порошки пирохлоров, полученные

методом сжигания, представляют собой высокопористую структуру [75-77]. Цирконат лантана был синтезирован авторами [78]. Нитрат лантана и хлорид циркония растворяли в глицине, затем приготовленный раствор подвергали термообработке при 950 °С в течение 120 мин и далее спекали при 1600 °С в течение 4 ч. Цирконат церия получали методом сжигания [79], растворяя в воде нитрат церия и нитрат циркония. Полученный раствор перемещали в корундовый тигель и выдерживали в муфельной печи при температуре 650 °С в течение 10-15 мин, в результате чего получали порошок $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, который спекали при температуре 1100 °С.

Прозрачную керамику $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ синтезировали методом горения при вакуумном спекании. Смесь растворенных $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в воде и аммиаке нагревали до формирования геля, а затем помещали в муфельную печь для нагревания при 300 °С с образованием ворсистого серого порошка. После прокаливания полученного порошка при 1200 °С в течение 120 мин и измельчения в шаровой мельнице в течение 24 ч с деионизированной водой полученную суспензию сушили, гранулировали и спекали при 1775, 1800 и 1825 °С в течение 6 ч в вакууме, а затем подвергали дополнительному этапу термической обработки в течение 5 ч при температуре 1500 °С [25].

Авторами работы [74] были синтезированы прекурсоры нанопорошков $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ двумя способами – сжиганием лимонной и стеариновой кислоты.

В первом случае в качестве прекурсоров использовались $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и Gd_2O_3 . Раствор оксинитрата Zr был получен путём добавления гидроксида Zr (синтезированного осаждением аммиаком из раствора $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) к разбавленной HNO_3 . $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ получен растворением Gd_2O_3 в разбавленной HNO_3 . Растворы $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ и оксинитрата Zr объединялись в мольном соотношении 1:1, после чего к ним добавляли лимонную кислоту и этиленгликоль, которые использовались в качестве диспергатора и хелатирующего агента соответственно. Показатель pH реакционной смеси регулировали раствором аммиака.

Во втором случае, с применением стеариновой кислоты, растворы $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ и оксинитрата Zr были получены аналогично. Главное отличие заключается в том,

что эти растворы добавляли в расплавленную стеариновую кислоту, которая использовалась как растворитель и диспергатор. После сгорания полученные продукты прокаливались и измельчались. Синтезированные наночастицы $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ после прокаливания при $700\text{ }^\circ\text{C}$ в обоих случаях имели структуру флюорита. Диаметр наночастиц, полученных сгоранием лимонной и стеариновой кислоты, был ~ 50 и 10 нм соответственно.

В данной работе [74] показано, что наночастицы прекурсора $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, полученные сжиганием стеариновой кислоты, меньше по размеру и обладают лучшими свойствами по сравнению с наночастицами, полученными методом сгорания лимонной кислоты [13, 75]. В работе [80] методом сжигания и вакуумного спекания была получена прозрачная керамика $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($x = 0-2,0$) со структурой пироклора, которая является перспективным материалом для оптических линз и в качестве основы для сцинтилляторов.

К основным недостаткам метода сжигания стоит отнести: сложность контролирования процесса сжигания и возможность образования центров агрегации и агломерации при формировании наноразмерных соединений.

1.1.2.5. Твердофазный метод

Для получения керамических материалов на основе цирконатов РЗЭ с помощью традиционного твердофазного синтеза порошки ZrO_2 и оксида РЗЭ механически смешивают с последующей термической обработкой при высокой температуре ($T = 1773\text{ K}$) в течение 10 ч в атмосфере аргона с последующим прокаливанием полученных порошков на воздухе [3, 81-83]. Авторы [84] получили $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ методом твердофазных реакций. В этом способе La_2O_3 (Nd_2O_3), $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (молярное соотношение $1,6:1:2$) измельчали совместно с последующей термической обработкой смеси при $900\text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе в течение 10 ч. Показано, что при добавлении соответствующего количества K_2CO_3 в ходе реакции нанокристаллы $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ образуются при более низкой температуре. При повышении температуры до $700\text{ }^\circ\text{C}$ соединения KCl , ZrO_2 , La_2O_3 и $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ существовали одновременно. Дальнейшее спекание прекурсоров при температуре $800\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10 ч не приводит к полному синтезу, т.к. небольшое количество

ZrO_2 и La_2O_3 все еще присутствовало. Однако, когда время реакции было увеличено до 24 ч, примесь исчезла, но фаза пирохлора обнаружена не была. Характерными пиками, которые всегда отличают форму пирохлора от фазы флюорита, являются (331) и (511). Когда температура была увеличена до 900 °С, по данным РФА образец $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (как и $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) представлял собой 100% нанокристаллический цирконат со структурой пирохлора [84].

В другом исследовании [85] синтезировали $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ твердофазной реакцией, используя Eu_2O_3 , ZrO_2 и La_2O_3 в качестве прекурсоров. Навески порошков подвергали мокрому измельчению в шаровой мельнице в течение 20 часов с использованием шаров из синтетической смолы и стальных шаров, покрытых смолой, и этанола в качестве диспергирующего реагента. После сушки порошковые смеси прокаливали при температуре 1100 °С в течение 5 часов на воздухе. Образцы порошков формовали при одноосном давлении в 5 МПа и подвергали прессованию в резиновом прессе под давлением 200 МПа после просеивания через сито с размером ячеек 53 мкм. Порошковые образцы $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ исследованы методом высокотемпературной рентгеновской дифракции при температурах 1173, 973, 773, 573, 373 и 298 К с уточнением структуры методом Ритвельда. Кристаллическая структура полученных образцов $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ близка к идеальной структуре типа пирохлора, тогда как $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ представляет собой искаженную структуру типа пирохлора. Коэффициенты теплового расширения $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ были выше, чем у $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

Авторами работы [86] были приготовлены и изучены структурные и термоэлектрические свойства керамических наноматериалов при температурах от 1000 до 1400 °С и атмосферном давлении. Синтезированные керамические наноматериалы $\text{A}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{A} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ и Er) были охарактеризованы методами РФА и СЭМ. По данным СЭМ размер зерен керамик составил от 0,7 до 4,7 мкм. Все образцы керамических наноматериалов $\text{A}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ имели пористую поверхность. Последовательность приготовления наноматериалов была следующей: для получения однородного порошка сначала стехиометрические количества реагентов растирали в ступке в течение 30 мин [86]. При приложении давления 3 т/см² в

течение 5 мин под вакуумом полученные порошки $A_2Zr_2O_7$ спрессовывались в таблетки (диаметр 13 мм, толщина 1,0-1,5 мм). После получения керамических материалов $A_2Zr_2O_7$ таблетки нагревались на воздухе от комнатной температуры до 1400 °C со скоростью 10 °C/мин и выдерживались при 1400 °C в течение 72 часов, а затем охлаждались до комнатной температуры со скоростью 3 °C/мин. Теплопроводность измерялась при различных температурах, от 300 до 900 К. В большинстве образцов теплопроводность монотонно уменьшается с температурой, от 0,40-1,17 Вт/мК при 300 К до 0,27-0,77 Вт/мК при 773,15 К. При фиксированной температуре теплопроводность почти монотонно снижается с уменьшением ионного радиуса РЗЭ [86]. Результаты свидетельствуют об образовании кубической фазы типа пирохлора с пространственной группой $Fd3m$ (пр. гр. 227). Основные дифракционные пики всех образцов включают рефлексы (222), (400), (331), (440), (511), (662), (711), (800), (662) и (840), принадлежащие к пирохлорной структуре [86-88].

Твердофазный синтез $Gd_2Zr_2O_7$, в отличие от ранее указанных способов, значительно проще в осуществлении, не требует дорогих реагентов и практически безотходен. Однако в традиционном варианте из-за низкой скорости реакции вследствие диффузионных ограничений его необходимо проводить при высоких температурах (1400-1650 °C) в течение длительного времени (от 10 ч до 15 сут) с промежуточными операциями размолла спека, прессования и прокаливания [89-95]. Такие условия синтеза приводят к росту зерен цирконата и не позволяют получить нанокристаллические образцы. Сложность процесса твердофазного синтеза $Gd_2Zr_2O_7$ описана в работе [96], в которой в качестве исходных материалов для приготовления порошка использовались коммерчески доступные оксид гадолиния (Gd_2O_3 , Sisco Research Laboratories, Индия, чистота 99%, 10 мкм) и оксид циркония (ZrO_2 , Sisco Research Laboratories, Индия, чистота 99%, 10 мкм). Два порошка были взяты в мольном соотношении 1:2 и измельчены в течение 10 ч в карбид-вольфрамовой пробирке при 400 об/мин с использованием метода сухого шарового измельчения. Стеариновая кислота была добавлена в соотношении 1:100, чтобы избежать агломерации измельченных порошков. Полученная смесь была прокалена

в высокотемпературной муфельной печи при 1600 °С в течение 24 ч. Термически обработанные смеси снова были измельчены в течение 10 ч с использованием деионизированной воды в качестве среды. Полученную суспензию высушивали в печи при 150 °С в течение 5 ч. Вторичное прокаливание высушенной смеси было проведено при 1600 °С в течение 10 ч для обеспечения образования однородной смеси. Полученный таким образом порошок был использован для дальнейшего процесса нанесения внешнего слоя ТБП методом плазменного напыления.

Эффективным инструментом, позволяющим интенсифицировать твердофазные реакции за счет достижения высокой степени дисперсности, увеличения межфазной поверхности, деформационного перемешивания, накопления реагентами избыточной энергии в виде структурных дефектов и др. зарекомендовал себя механохимический подход [97-101]. Он применяется в двух основных вариантах:

1) Механохимический синтез, в ходе которого образование соединения количественно протекает непосредственно при механической обработке реагентов в мельнице-активаторе;

2) Двухстадийный процесс, включающий в себя МА исходной смеси при относительно небольших энергетических затратах и последующую термообработку.

Авторами [4, 102] показано, что однофазные нанокристаллические цирконаты РЗЭ, включая $Gd_2Zr_2O_7$, могут быть получены методом механохимического синтеза в результате обработки смеси Ln_2O_3 и ZrO_2 в ЦПМ в воздушной среде в течение 18-30 ч (скорость вращения водила – 350 об/мин). К недостаткам механохимического синтеза $Gd_2Zr_2O_7$ относится большая продолжительность процесса механической обработки. Кроме того, поскольку при механических воздействиях оксиды РЗЭ активно взаимодействуют с влагой и углекислым газом воздуха [103], в результате их гидратации и карбонизации в продукте синтеза возможно присутствие примесей.

Более рациональным, по-видимому, является второй механохимический подход. В работе [16] он был применен для синтеза цирконата гадолиния с целью получения на его основе высокоплотной нанокристаллической керамики методом

горячего прессования. В качестве исходных реагентов использовались порошки оксидов Gd и Zr различной крупности – нанодисперсные и микрокристаллические. Синтез $Gd_2Zr_2O_7$ включал несколько этапов:

1) Предварительное холодное прессование смеси оксидов (сначала одноосное при 20 МПа, затем изостатическое при 120 МПа) с последующим прокаливанием таблетки при 1300 °С в течение 12 ч;

2) МА прокаленного продукта в планетарной мельнице 2 ч (скорость вращения водила – 350 об/мин);

3) Термообработка механоактивированной смеси при 1300 °С в течение 12 ч.

Циклы МА и прокаливания (второй и третий этапы) проводились от 1 до 3 раз. Показано, что для проведения полного синтеза $Gd_2Zr_2O_7$ даже с использованием нанопорошков исходных оксидов необходим по крайней мере 1 цикл МА и прокаливания при 1300 °С в дополнение к предварительной термообработке прессованной смеси оксидов при этих же условиях. В случае микрокристаллических исходных оксидов для 100% выхода цирконата Gd требовалось проведение 3 указанных циклов. Таким образом, авторам [16] за счет проведения МА удалось снизить температуру твердофазного синтеза до 1300 °С, хотя продолжительность МА (2-6 ч) и суммарное время прокаливания (24-48 ч) достаточно велики.

В работе [47] авторы сравнивали два метода синтеза наночастиц цирконата гадолиния – метод соосаждения и шарового измельчения. Схема синтеза наночастиц $Gd_2Zr_2O_7$ методом шарового измельчения представлена на рис. 1.4. Исходными компонентами были оксиды циркония и гадолиния, которые подвергались предварительному смешению в ступке в течение 30 мин. Далее была проведена механическая обработка смеси в шаровой планетарной мельнице с использованием гарнитуры из карбида вольфрама (для избежания загрязнения шахты) в течение 5 ч при 300 об/мин. В итоге нанокристаллический $Gd_2Zr_2O_7$ был получен нагреванием смеси при 1400 °С в течение 5 ч, который имел структуру пирохлора и потерю массы после прокаливания на уровне 13 мас.%, что в 2,5 раза меньше аналогичного значения для нанокристаллического $Gd_2Zr_2O_7$, синтезированного методом

соосаждения. Средний размер частиц – 11 нм, теплопроводность – 1,89 Вт/м·К, при этом выход конечного продукта в случае шарового измельчения в 6 раз больше.

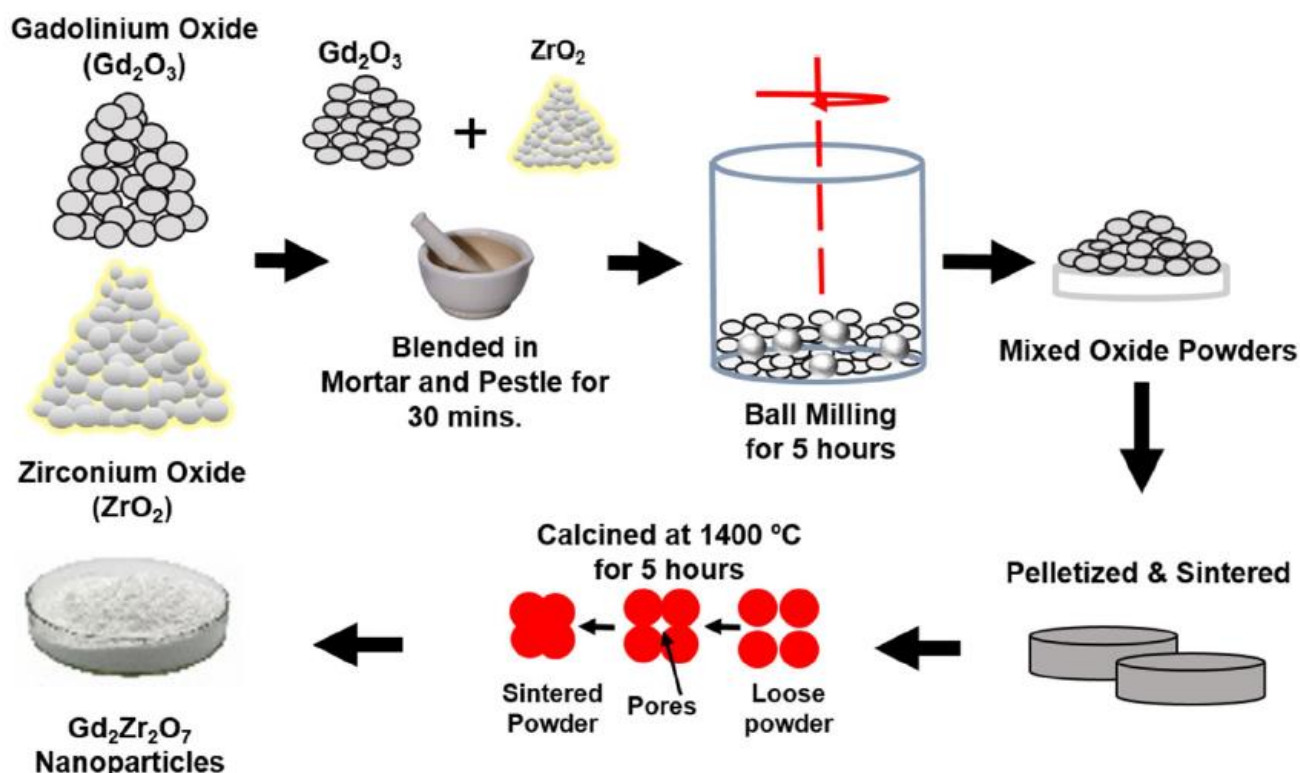


Рисунок 1.4 – Схематичное представление синтеза наночастиц $Gd_2Zr_2O_7$ методом шарового измельчения [47]

1.1.2.6. Другие подходы к получению керамических наноматериалов $Ln_2Zr_2O_7$

1.1.2.6.1. Расплавленная соль

В данном методе, чтобы облегчить смешивание прекурсоров, их можно растворить в расплавленной соли [104-106]. В работе [107] были получены ультрадисперсные порошки $La_2Zr_2O_7$ со структурой пирохлора. В качестве исходных соединений применяли ZrO_2 и La_2O_3 при использовании смеси NaF–KCl–NaCl в качестве реакционной среды. Ультрадисперсные порошки $La_2Zr_2O_7$ субмикронного размера (100-300 нм) были получены после 3-часового обжига при 1100 °C с массовым соотношением соль/реагент 5:1 или при 1200 °C с массовым соотношением соль/реагент 3:1. Применение расплава NaCl–KCl–NaF эффективно ускорило синтез $La_2Zr_2O_7$.

1.1.2.6.2. Комплексообразование ионов

Метод ионного комплексообразования проводится в три стадии: затвердевание, сублимационная сушка и прокаливание полученных продуктов. Пирохлорную форму частиц $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ синтезировали методом ионного комплексообразования при 1300 °С в работе [108]. Для этого исходные кристаллогидраты ацетатов лантана и циркония (0,01 моль) перемешивали с ледяной уксусной кислотой (60 мл) в течение 30 мин до полного растворения ацетата циркония и выпадения осадка гомогенного комплекса $-\text{La}-\text{Ac}-\text{Zr}-$, содержавшего La^{3+} , Zr^{4+} и CH_3COO^- в соотношении $\text{La}:\text{Zr}:\text{O} = 2:2:7$. Осадок лиофилизировали для удаления остатков ледяной уксусной кислоты с последующим прокаливанием при 1300 °С в течение 5 ч с образованием $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ пирохлорной структуры.

1.1.2.6.3. Катодно-плазменный электролиз

Методом катодно-плазменного электролиза (КПЭ) в электролите нитрата лантана и циркония (IV) получена флюоритная и пирохлоровая структуры микросфер цирконата лантана (0,5-5 мкм) без применения процесса термической обработки [109]. Образцы $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ были приготовлены одностадийным методом КПЭ: исходный электролит состоял из водного раствора $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с молярным соотношением $\text{Zr}^{4+}/\text{La}^{3+} = 1/1$, а общие концентрации составляли 0,94 моль/л и 1,34 моль/л соответственно. В качестве анода использовали лист платины размером 80×40×0,12 мм. В качестве катода использовался титановый сплав ТС4 в виде пластины размером 15×10×2 мм. Для катодно-плазменного электролиза использовался импульсный источник электропитания (TN5KGZ01). Напряжение увеличивалось от 0 до 150 В со скоростью 1 В/с, а затем контролировалось при 150 В в течение примерно 1 ч, частота составляла 500 Гц, коэффициент заполнения составлял 60%. Схема установки представлена на рис. 1.5.

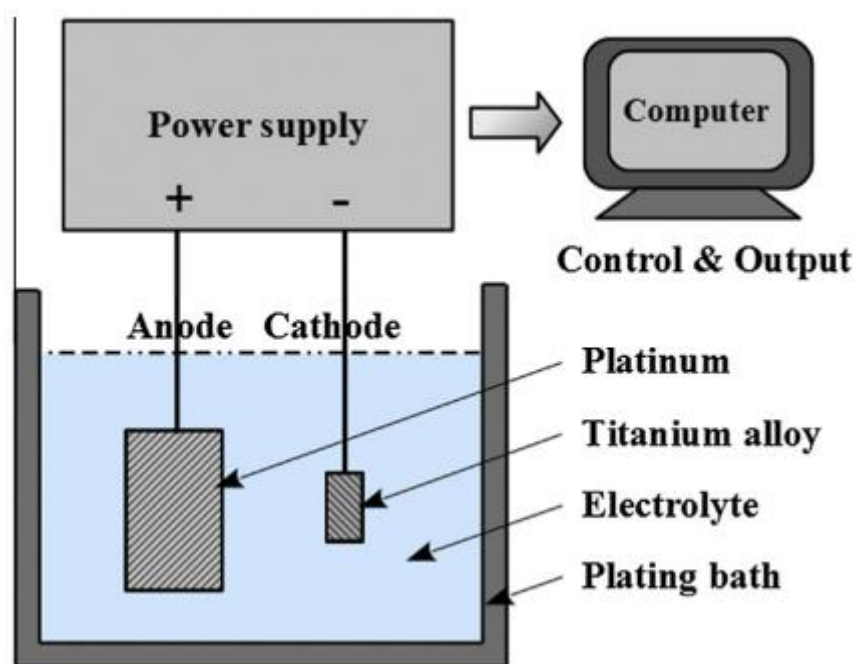


Рисунок 1.5 – Принципиальная схема установки КПЭ [109]

В процессе КПЭ катодный материал в электролите сначала был почти полностью покрыт пузырьками. Затем напряжение повышали примерно до 150 В и на поверхности катода можно было наблюдать яркие микродуги. Спустя более 1 ч электрохимических реакций электролит помутнел и на поверхности катодного материала можно было наблюдать керамический налет со сферическими частицами. Затем электролит обрабатывали центрифугированием, промывали и сушили, а частицы суспензии очищали. Получаемые микросферы обладали потенциальной фотокаталитической активностью и свойством флуоресценции благодаря высокой кристалличности и большой площади поверхности микросфер (24,3 м²/г).

1.1.2.6.4. Зонная плавка

Метод зонной плавки приводит к получению кристаллов цирконатов лантаноидов [110-112]. Поликристаллическая форма $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ со структурой пирохлора была получена в работе [111]. После прокаливания и последующего спекания стехиометрических количеств размолотых порошков Ln_2O_3 и ZrO_2 были получены поликристаллические стержни. Полученные стержни с поликристаллической структурой используются в качестве заливок для дальнейшего роста кристаллов [111].

1.1.2.6.5. Гетерофазный синтез

В работе [113] был разработан метод гетерофазного синтеза цирконатов РЗЭ состава $R_2Zr_2O_7/R_2O_3 \cdot 2ZrO_2$ ($R = La, Sm, Gd, Dy$). Установлена перспективность применения маловодного гидроксида циркония как прекурсора для получения сложнооксидных фаз за счет проявления его сорбционных свойств по отношению к ионам РЗЭ (La, Sm, Gd, Dy). Был проведен синтез цирконатов РЗЭ состава $R_2Zr_2O_7/R_2O_3 \cdot 2ZrO_2$ ($R = La, Sm, Gd, Dy$; выбор РЗЭ был определен вовлечением в рассмотрение «легких» и «тяжелых» лантаноидов). В качестве исходных веществ в работе были использованы оксихлорид циркония (квалификации «ч.», ТУ 6-09-3677-74, АО «Реахим», г. Москва) и водный раствор аммиака «ос. ч.», ГОСТ 24147-80, компания «Химмед», г. Москва). Ацетаты РЗЭ (лантана, диспрозия, самария, гадолиния) были получены растворением соответствующего оксида (La_2O_3 — квалификация «ч.», ТУ 48-4-523-90; Dy_2O_3 «ч.» — ТУ 48-4-524-90; Sm_2O_3 «ч.» — ТУ 48-4-523-89; Gd_2O_3 «ч.» — ТУ 48-4-200-72 — все от производителя ООО «Ланхит», г. Москва) в ледяной уксусной кислоте (квалификации «х. ч.», ГОСТ 61-75, «Химмед», г. Москва) с последующими операциями кристаллизации, фильтрации и высушивания на воздухе синтезированных ацетатов, выделяемых в виде кристаллогидратов состава $La(CH_3COO)_3 \cdot 1,6H_2O$, $Gd(CH_3COO)_3 \cdot 4,2H_2O$, $Sm(CH_3COO)_3 \cdot 1,8H_2O$, $Dy(CH_3COO)_3 \cdot 4,1H_2O$. Выбор ацетатных солей был обусловлен их хорошей растворимостью в воде и легкостью удаления легколетучих продуктов в виде CO и CO_2 из шихты. Синтез включал взаимодействие маловодного гидроксида циркония $Zr(OH)_{3 \div 1}O_{0,5 \div 1,5} \cdot (1,6 \div 2,6)H_2O$ с водным раствором ацетата РЗЭ ($C(La^{3+}) = 0,155$ моль/л, $C(Sm^{3+}) = 0,136$ моль/л, $C(Gd^{3+}) = 0,141$ моль/л, $C(Dy^{3+}) = 0,120$ моль/л) (отношение Т:Ж составляло 1:(36÷46). Необходимые количества ацетатных растворов были взяты, исходя из требуемого мольного отношения $R_2O_3:ZrO_2$). Термическая обработка проводилась в интервале температур 600-900 °С с шагом 100 °С и продолжительностью каждой ступени 2 ч. Установлено, что только при температуре 800 °С можно получить однофазные цирконаты РЗЭ состава $R_2Zr_2O_7$ ($R = La, Sm, Gd$) и твердый раствор $Dy_2O_3 \cdot 2ZrO_2$. Синтезированные цирконаты лантана, самария и гадолиния имели кубическую

структуру пирохлора ($Fd3m$), а цирконат диспрозия – структуру флюорита ($Fm3m$). Средний размер частиц у всех цирконатов составлял $1,14 \pm 0,02$ мкм.

1.1.3. Применение нанокристаллических цирконатов РЗЭ

Нанокристаллические цирконаты РЗЭ широко используются в качестве гетерогенных фотокатализаторов из-за их высокой стабильности и оптической реакционной способности, в частности, при очистке воды и сточных вод [114]. В работе [84] использовали наноструктуры $Ln_2Zr_2O_7$ (в качестве фотокатализатора для разложения метилоранжевых загрязнений под воздействием УФ-излучения. По результатам данного исследования эффективность фотокаталитического действия наноструктур $La_2Zr_2O_7$ за 60 мин (67,3%) выше, чем у наноструктур $Nd_2Zr_2O_7$ (59,1%) при разложении загрязняющего вещества метилоранжа, что обусловлено большой площадью поверхности и высокой кристалличностью наноструктур $La_2Zr_2O_7$ [84, 115].

Цирконаты неодима и празеодима, полученные из нитратных солей и экстракта зеленого чая как топлива, могут выступать в качестве катализаторов в процессе пропан-селективного восстановления NO_x (пропан-SCR- NO_x). По данным исследования [116] $Pr_2Zr_2O_7$ превосходит цирконат неодима по снижению концентрации NO_x . Эффективность $Pr_2Zr_2O_7$ по конверсии NO_x до N_2 составила 67%, а цирконата неодима – 56%. Кроме того, концентрация образующегося CO, который является неизбежным продуктом в процессе SCR- NO_x , с использованием $Pr_2Zr_2O_7$ была ниже, чем в случае $Nd_2Zr_2O_7$.

$Ln_2Zr_2O_7$, (где Ln – La, Pr, Sm и Y), особенно цирконат иттрия со структурой флюорита [117-119], продемонстрировал отличные каталитические характеристики в распознавании/индикации дегидратации 1,4-бутандиола до 3-бутен-1-ола, а также в 1,3-бутандиоле и образовании и 3-бутен-2-ола. На каталитическую эффективность цирконата иттрия влияет температура прокаливания как основного фактора дегидратации 1,4-бутандиола. Селективное образование ненасыщенных спиртов происходит при температуре 900 °C и выше, что соответствует температуре прокаливания цирконата иттрия. Высокая кристалличность цирконата иттрия

обеспечивает максимальную эффективность использования 3-бутен-1-ола в производстве 1,4-бутандиола [49].

ТБП с многослойными системами покрытия используются в качестве теплоизоляторов и защитных средств от агрессивных и горячих газовых потоков в компонентах газотурбинных электростанций, особенно в турбинных лопатках [9, 120, 121]. Базовая структура ТБП включает четыре слоя: (1) подложка из суперсплава; (2) связующее покрытие; (3) термически выращенный оксид (ТВО); и (4) керамическое верхнее покрытие [7, 38, 122]. Основное внимание в большинстве исследований уделяется совершенствованию термодинамических циклов и методов максимального использования тепла. ТБП являются одним из наиболее эффективных методов повышения энергоэффективности за счет эффективного использования тепла путем изоляции компонентов турбины и камеры сгорания двигателя. Основное внимание в работе [96] уделяется эффективному поведению материала ТБП на компонентах дизельного двигателя большой грузоподъемности с точки зрения механических, трибологических и термических характеристик. Подложки впускных и выпускных клапанов были покрыты цирконатом гадолиния (GZ) со связующим покрытием (NiCr) и без него, толщиной 100 и 150 мкм соответственно, с использованием техники плазменного напыления. Также были исследованы возвратно-поступательный износ, теплопроводность и особенности расширения непокрытых и покрытых подложек. Результаты исследования показали снижение коэффициента трения в подложке GZ/NiCr по сравнению с непокрытой и покрытой GZ подложкой на 15 и 3% соответственно. Кроме того, среднее значение расширения подложки GZ/NiCr было на 10,04% ниже, чем у подложки с покрытием GZ, что подтверждает снижение образования микротрещин в результате достигнутого лучшего соответствия между подложкой и покрытием. Среди образцов подложка GZ/NiCr показала максимальное снижение теплопроводности, составляющее от 8 до 11%. Уникальные термические, физические и механические свойства цирконатов РЗЭ позволяют использовать их в качестве перспективных ТБП. В соответствии с этим, оксиды РЗЭ, такие как церий, празеодим, лантан,

скандий и гадолиний, были рекомендованы в качестве потенциальных заменителей иттрия в качестве стабилизирующего агента.

В работе [123] авторы исследовали электрохимическое коррозионное поведение наноструктурированного цирконата гадолиния в трех различных коррозионных солевых условиях, таких как $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 55 \text{ мас.}\% \text{ V}_2\text{O}_5$ (SM1), $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10 \text{ мас.}\% \text{ NaCl}$ (SM2) и $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 7,5 \text{ мас.}\% \text{ NaCl} + 7,5 \text{ мас.}\% \text{ V}_2\text{O}_5$ (SM3). Прекурсор цирконата гадолиния был получен методом твердофазного синтеза из оксидов в шаровой мельнице из карбида вольфрама в течение 5 ч. Смешанные порошки были спрессованы и спечены в течение 5 ч при температуре 1450°C в воздушной среде. После прокаливания нанопорошки $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ были нанесены на никелевый суперсплав методом электронно-лучевого физического осаждения из паровой фазы (EB-PVD). Было показано, что наноструктурированный цирконат гадолиния с использованием подложки на основе суперсплава Ni может рассматриваться как ТБП в газовых турбинах, поскольку он обладает превосходной коррозионной стойкостью в условиях SM1, а затем в условиях SM3 и SM2.

Еще одной не менее перспективной областью применения цирконатов РЗЭ являются матрицы для иммобилизации РАО. Это обуславливается высокой радиационной устойчивостью и химической стабильностью керамик на основе диоксида циркония кубической модификации. Для стабилизации высокотемпературной фазы кубического диоксида циркония при температуре окружающей среды в качестве легирующих добавок могут быть добавлены другие оксиды металлов, что показано в работе [124]. Введение легирующих добавок в определенных концентрациях может привести к образованию кубической фазы пирохлора. В работе [124] авторы получали однофазные керамики на основе диоксида циркония, легированных церием (5 мол.%) и неодимом (0-50 мол.%) в различных соотношениях, путем соосаждения, а также разными вариантами твердофазного синтеза (ручное смешивание в ступке, механическое смешение в шаровой мельнице и магнитное смешивание). В случае метода соосаждения все синтезированные композиции были преимущественно однофазными. В рамках данной работы при применении методов твердофазного синтеза ручное

смешивание порошков оксидов металлов с помощью ступки и пестика оказалось наиболее эффективным методом смешивания, т.к. давало наиболее чистый продукт. Также было обнаружено, что увеличение времени измельчения, повторное спекание твердых фаз и увеличение содержания неодима повышают чистоту фаз керамических матриц.

Среди возможных составов пирохлора $Gd_2Zr_2O_7$ является одним из наиболее перспективных кандидатов для включения продуктов деления и трансактинидов, полученных из современного ядерного топлива. Однако важно отметить, что $Gd_2Zr_2O_7$ находится на границе между структурой пирохлора и дефектного флюорита с низким отношением R_A/R_B и, следовательно, может кристаллизоваться либо в неупорядоченной решетке дефектного флюорита, либо в упорядоченной кубической решетке пирохлора в зависимости от условий синтеза [125]. Кубический пирохлор демонстрирует чрезвычайно высокие свойства радиационной стойкости и, следовательно, не теряет кристалличности под воздействием как низкоактивных, так и высокоактивных радиационных сред [126]. Авторы ряда работ предполагают, что при сценарии высокого облучения упорядоченный $Gd_2Zr_2O_7$ трансформируется в неупорядоченную структуру дефектного флюорита без какой-либо тенденции к аморфизации [125-127].

1.2. Общая характеристика циркона

1.2.1. Структура циркона и области его применения

Соединения цирконовой группы с общей формулой ATO_4 , где А – лантаноиды, актиноиды, Zr, а Т – As, P, Si или V, обладают тетрагональной структурой (рис. 1.6), элементами которой являются AO_8 додекаэдры и изолированные TO_4 тетраэдры, пространственная группа $I41/amd$, $z = 4$ [128, 129]. Кристаллическая структура циркона состоит из тетраэдров кремния, развернутых друг относительно друга на 90° и расположенных в шахматном порядке. Кремний чередуется с цирконием в восьмерной координации вдоль оси четвертого порядка. В природных системах минералы типа циркона распространены в виде акцессорных фаз, встречающихся в различных осадочных, магматических и метаморфических породах. Минералы

цирконового типа чрезвычайно прочны и способны аккумулировать актиноиды, лантаноиды и другие редкие элементы в виде изоморфных примесей, а долговечность и прочность данных структур проявляются в высокой устойчивости в различных геохимических условиях [130, 131].

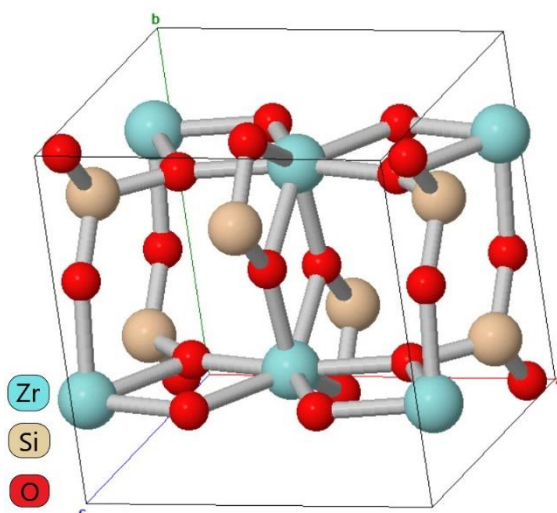


Рисунок 1.6 – Кристаллическая структура ZrSiO_4 [128]

Структурная гибкость и разнообразный химический состав соединений цирконового типа обуславливает наличие более 17 разновидностей 5-ти различных минеральных групп и более 45 синтетических керамических соединений, большую часть которых представляют собой твёрдые растворы различного состава [128]. В геохронологических исследованиях используются несколько различных изотопных систем на основе циркона, включая U-Th-Pb и Lu-Hf, причем обе они используются для определения возраста Земли [132]. Помимо геохронологических исследований, включение лантаноидов оказалось полезным как в геотермометрических, так и в оксидометрических и изотопно-геохимических исследованиях [129, 133, 134].

Природный и синтетический циркон используется для получения различных видов керамических материалов, включая огнеупорные, за счёт ряда уникальных характеристик [135]. В частности, циркон обладает высокой химической инертностью, очень низким коэффициентом теплопроводности (35 Вт/(м·К) при 1000 °C), низким коэффициентом линейного теплового расширения ($4,1 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ в интервале 25-1400 °C) [136]. Циркон не претерпевает структурных превращений вплоть до

температуры диссоциации (1675 °C) [137], а его механическая прочность не ухудшается даже при температуре выше 1400 °C [136]. Фазовая диаграмма системы $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ представлена на рис. 1.7 [138].

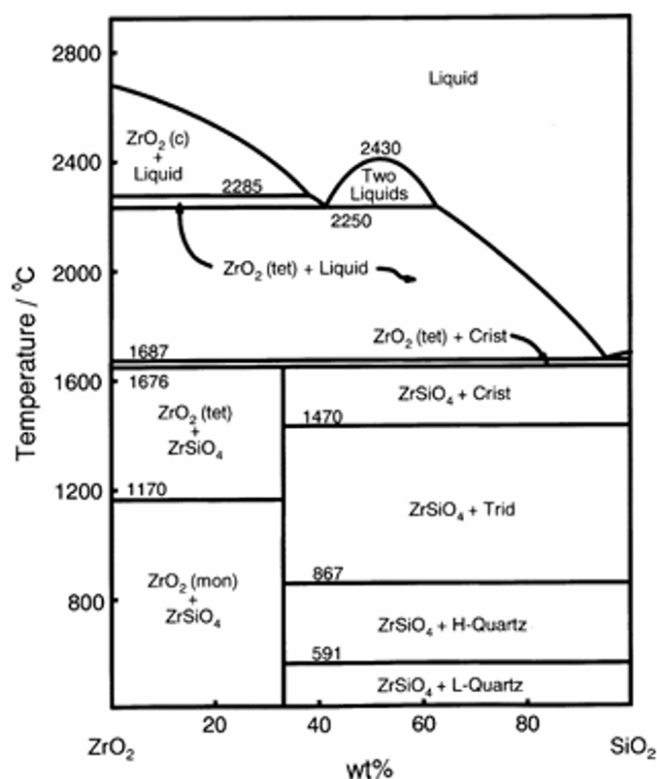


Рисунок 1.7 – Фазовая диаграмма системы $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ [138]

Благодаря этим свойствам циркон перспективен для производства высокотемпературных пигментов, ТБП, керамических подложек [139], огнеупоров [140], а также, как матрица для иммобилизации РАО, полученных при переработке отработанного ядерного топлива и избыточного оружейного плутония [128, 139, 141]. Циркон можно использовать в качестве матрицы для иммобилизации РАО посредством включения актиноидов в кристаллическую матрицу с образованием собственных труднорастворимых фаз, либо путём вхождения радионуклида в виде изоморфной примеси. При этом, в обоих случаях матрицы должны обладать высокой механической, химической, термической и радиационной стабильностью [131]. Циркон – единственный природный силикат, где цирконий имеет координационное число не 6, а 8, что обуславливает его отличия в изоморфных замещениях от других минералов, содержащих цирконий [142]. При изучении аккумулярования цирконом

актиноидов в качестве аналога плутония применяется церий вследствие близости ионных радиусов Pu^{4+} (0,96 Å) и Ce^{4+} (0,97 Å) [143].

В работе [139] авторы впервые сообщили об успешном изготовлении кремниевых тонкопленочных солнечных элементов на керамической подложке ZrSiO_4 с эффективностью до 8,3% и $I_{\text{sc}}=26,7 \text{ мА/см}^2$. Пленка кремния была переведена в многокристаллическую зернистую структуру методом зонной плавки. Высокие скорости осаждения кремния в процессе плавки при температуре около 1150 °С и возможность улучшения качества пленки путем плавления и перекристаллизации являются преимуществами данного подхода. Этот материал имеет потенциал для производства с низкими затратами. Он стабилен до 1660 °С, а его коэффициент теплового расширения соответствует аналогичному показателю для кремния.

В работе [140] авторами был предложен новый многокамерный вертикально установленный газодинамический ускоритель для напыления покрытий на основе циркона на коррозионностойкую сталь без подслоя. В данном ускорителе реализуется детонационный режим горения газовой смеси в двух камерах, имеющий особый профиль. Накопление энергии детонации из двух камер в цилиндрическом сопле обеспечивает высокоскоростную струю, образующую продукты сгорания, которые эффективно нагревают и разгоняют порошковый материал. При использовании данной технологии энергия газовой смеси преобразуется в высокоскоростную струю с малой тепловой мощностью, что обеспечивает формирование качественного слоя без перегрева детали. А эффективность осаждения составляет 60-70%. В качестве исходного компонента использовался природный циркон. Конечное керамическое покрытие на основе циркона характеризовалось низкой пористостью (0,1%), относительно высокой твердостью $526 \pm 65 \text{ НВ}_{0,2}$ и трещиностойкостью $2,5 \pm 0,6 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, при этом покрытия показали низкую удельную скорость износа $11,75 \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3 \cdot (\text{м} \cdot \text{Н})^{-1}$. Прочность сцепления между керамическим покрытием на основе циркона и подложкой была оценена как $13,0 \pm 0,5 \text{ МПа}$. Результаты этой работы открывают новые перспективы для дальнейшей разработки новой, простой и экономичной

технологии изготовления керамических покрытий на основе циркона для практического применения. Кроме того, керамические покрытия на основе циркона имеют широкий спектр применения в качестве защитных покрытий для стальных формовочных инструментов. Покрытия из циркона устойчивы к коррозии, теплу и радиации, а также могут использоваться в качестве терморегулирующих покрытий для поддержания теплового режима космических аппаратов, атомных электростанций, электростатических систем безопасности и др.

1.2.2. Методы синтеза циркона

Для синтеза циркона применяется традиционный твердофазный синтез из оксидов [144, 145], твердофазный синтез с применением микроволнового излучения [146] и золь-гель метод [143, 147]. Сложность синтеза циркона состоит в том, что при относительно низких температурах (около 1200 °С) скорость процесса невелика, а при достижении температур >1600 °С начинает протекать обратная реакция – разложение циркона на оксиды Zr и Si. В традиционном твердофазном способе получения циркона с высоким выходом (более 98%) спекание оксидов с предварительным прессованием таблеток при 10 МПа необходимо проводить при высокой температуре (1550 °С) в течение длительного времени (72 ч) [144, 145]. Использование микроволнового излучения позволяет снизить время спекания с 72 до 12 ч, но температура процесса остается достаточно высокой – 1500 °С [146]. Синтез циркона золь-гель методом, а также золь-гель методом с применением гидротермальной обработки протекает в более мягких условиях (температура 1350-1450 °С, продолжительность 6-10 ч) [143, 147-150]. Недостатком золь-гель метода является необходимость применения дорогостоящих исходных веществ (в частности, для синтеза необходим тетраэтилортосиликат ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, TEOS)) и утилизации жидких отходов. Комбинация золь-гель метода и предварительной «мягкой» механической обработки в вертикальной бисерной мельнице при 1500 об/мин в течение 1-9 ч положительно влияет на термические условия синтеза высококристаллического циркона, позволяя снизить температуру прокаливания до 700-750 °С [149].

В работе [149], в частности, показано, что с увеличением времени механохимической обработки с 6 до 9 ч площадь удельной поверхности прокаленного порошка циркона, полученного при 750 °С, увеличивается с 12,23 до 17,21 м²/г, а средний размер кристаллитов ZrSiO₄, синтезированного при 700 °С, уменьшается с 48,1 до 41,1 нм. Также показано, что «мягкая» механохимическая активация может ускорить реакции дегидратации/дегидроксилирования, разрушить определенную часть тетраэдрической трехмерной сетки [SiO₄]⁴⁻, которая образуется в золь-гель реакции, тем самым повышая реакционную способность прекурсоров и облегчая образование ZrSiO₄ из ионов Zr⁴⁺ и тетраэдров [SiO₄]⁴⁻ во время последующей термической обработки при пониженной температуре (700 °С).

Влияние микроволнового излучения на синтез циркона твердофазным и золь-гель методом с гидротермальной обработкой описано в работе [150]. В данной работе отмечено, что благодаря преимуществам гидротермального золь-гель метода, который способствует синтезу циркона с хорошей однородностью, чистотой и кристалличностью, эффективность образования (выход) ZrSiO₄ для образцов, полученных с помощью золь-гель метода с гидротермальной обработкой (91,74 мас.%), был намного выше, чем у твердофазного метода (45,02 мас.%) при одинаковых условиях микроволнового воздействия. Частота волн при этом была на уровне 2,45±0,025 ГГц, напряжение – 380±10 В, а выходная мощность микроволн и номинальная мощность составляли 0,2-1,4 кВт и 4 кВт соответственно. По мере увеличения температуры и времени микроволнового воздействия эффективность образования ZrSiO₄ увеличивалась с 16,63 мас.% (1250 °С, 30 мин) до 91,74 мас.% (1350 °С, 300 мин). Между тем, насыпная плотность выросла с 2,687 до 4,216 г/см³, относительная плотность повысилась с 58,42% до 91,65%, линейная усадка увеличилась с 7,38% до 16,92%, а открытая пористость уменьшилась с 9,2% до 1,31%. Эти результаты продемонстрировали, что золь-гель метод с гидротермальной и микроволновой обработкой является достаточно быстрым и эффективным способом получения керамики ZrSiO₄ при сравнительно низких температурах спекания (1350 °С).

Одним из методов промышленного получения плотной цирконовой керамики из коммерческого цирконового порошка является шликерное литье коллоидным способом с использованием диспергатора (полиакрилата аммония) в различных концентрациях. Так, в работе [151] авторы предложили метод получения цирконовых керамик с высокой плотностью и уменьшенной пористостью без предварительной механической обработки. Содержание диспергатора было оптимизировано путем измерения дзета-потенциала, размера частиц и начальной плотности сырого материала. Образцы, спеченные от 1000 до 1680 °С, показали постепенное увеличение плотности, связанное с содержанием диспергатора в шликере. Суспензии, приготовленные с 0,3 мас.% диспергатора, подтвердили наблюдение, что хорошо диспергированная суспензия дает более низкую пористость, приводящую к получению материала с высокой плотностью. Материал с твердостью по Виккерсу на уровне 8,5 ГПа и вязкостью разрушения 2,7 МПа/м был получен при 1680 °С.

Применение предварительной МА в ЦПМ позволяет интенсифицировать реакции, протекающие с участием твердых веществ, и, в частности, ощутимо снизить температуру и продолжительность твердофазного синтеза. Следует отметить следующие процессы, протекающие в ходе МА твердых веществ [97-101]. При совместной обработке в мельнице происходит не только уменьшение размеров частиц реагентов и их механическое смешение. Под действием импульсов давления вследствие пластического течения точечные контакты частиц превращаются в контакты по некоторой межфазной поверхности. В результате при прокаливании МА-смеси снижается толщина слоя продукта и, соответственно, уменьшаются диффузионные затруднения по сравнению с традиционным синтезом (без применения МА). Помимо этого, ощутимому ускорению реакции способствует накопление избыточной энергии реагентами в ходе МА за счет различного рода структурных нарушений. Использование ЦПМ АГО-2 значительно упрощает данный процесс по сравнению с другими планетарными мельницами (например, Активатор-2SL) за счёт высокого КПД мельницы [152, 153]. Проф. Е.Г. Аввакумов с соавт., используя подходы «мягкой» механохимии, показали, что циркон можно синтезировать прокаливанием при 1200 °С в течение 2 ч предварительно механоактивированной в планетарной

мельнице ЭИ-2 смеси безводных и гидратированных оксидов циркония и кремния [154, 155]. Для МА исследуемой системы использовали барабаны и шары из циркония, частота вращения составляла $12,5 \text{ с}^{-1}$ при энергонапряженности 40 Вт/г . Наибольший выход циркона, близкий к 100%, достигался в случае смеси, содержащей только один гидратированный оксид, в частности, если исходными веществами были ZrO_2 и $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, что обуславливается меньшей механической твёрдостью гидратированного оксида, более глубокой аморфизацией и образованием связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Zr}$ в процессе МА. При термической обработке МА-смеси, содержащей только безводные оксиды, выход циркона уменьшается до 89%, при использовании исходной МА-смеси двух гидратированных оксидов выход не превышает 35%.

Церийсодержащие твердые растворы на основе циркона $\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{SiO}_4$ ранее синтезировались твердофазным способом из соответствующих оксидов [145, 156], золь-гель методом [143, 157] и гидротермальным методом [158]. Синтез в случае твердофазного и золь-гель методов протекает при высокой температуре ($1400\text{-}1600 \text{ }^\circ\text{C}$) длительное время (до 3 суток).

В работе [158] авторы представили методику гидротермального синтеза как чистого циркона, так и твердых растворов на его основе. Чистый циркон был получен путем растворения $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, $\geq 95\%$) с 5%-ым избытком и $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$) в 1М р-ре азотной кислоты, смесь была доведена до $\text{pH}=9$, затем помещена в тefлоновый автоклав на 7 суток при $T=250 \text{ }^\circ\text{C}$. Для получения твердых растворов на основе циркона были использованы $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 95\%$) с 5%-ым избытком, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99\%$) и $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ ($\geq 98,5\%$), которые растворяли в 1М азотной кислоте и доводили до $\text{pH}=1$. Общая концентрация катионов ($C_{\text{Zr(IV)}} + C_{\text{Ce(IV)}}$) была установлена на уровне 0,2 моль/л. Условия автоклавной обработки были аналогичны: 7 суток, $250 \text{ }^\circ\text{C}$. После автоклавной обработки осадки были отделены от супернатантов центрифугированием в течение 12 мин при 12000 об/мин, дважды промыты деионизированной водой и один раз этанолом и, наконец, высушены в течение ночи в печи при $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Часть полученных порошков окончательно была отожжена при температуре $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ в муфельной печи в течение 10 ч. В указанных условиях были получены хорошо кристаллизованные и не

содержащие примесей оксидов твердые растворы с включением до 20 мол.% Се в матрицу циркона. Эксперимент, проведенный для достижения более высоких содержаний включения Се, позволил получить смесь циркона с примесными фазами ZrO_2 и/или CeO_2 . При этом предел растворимости Се в матрице ZrSiO_4 достиг почти 40 мол.%, что значительно выше значений, обычно получаемых для твердых растворов $(\text{Zr,Ce})\text{SiO}_4$. Образцы $(\text{Zr,Ce})\text{SiO}_4$ не продемонстрировали четкой морфологии и были сильно гидратированными (брутто-формула чистых фаз $(\text{Zr,Ce})\text{SiO}_4$: $\text{ZrSiO}_4 \cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zr}_{0,95}\text{Ce}_{0,05}\text{SiO}_4 \cdot 1,1\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zr}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{SiO}_4 \cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Zr}_{0,8}\text{Ce}_{0,2}\text{SiO}_4 \cdot 1,0\text{H}_2\text{O}$). Дегидратированные фазы были термически стабильными вплоть до 1000 °C независимо от содержания Се.

Сводная таблица по методам синтеза ZrSiO_4 и Ce-ZrSiO_4 представлена в приложении 2 и 3.

1.3. Влияние МА на физико-химические свойства твердых тел

Основные задачи механохимии – оптимизация процессов получения наибольшей поверхности твердых веществ с минимальной затраченной энергией, генерация дефектов, повышение реакционной способности активируемых компонентов и создание условий для протекания механохимической реакции.

Когда твердое вещество подвергается механической обработке, такой как измельчение, истирание или прессование, в нем возникают напряжения и деформации (рис. 1.8). Эти напряжения могут релаксировать (высвободиться) через различные процессы, которые зависят от природы материала, условий обработки и других факторов. Один из возможных каналов релаксации напряжений – это выделение тепла. Другой канал – образование новой поверхности. Измельчение твердого вещества сопровождается увеличением его суммарной поверхности, что требует затрат энергии. Важным каналом релаксации является образование различных дефектов в кристаллической структуре материала, таких как вакансии, дислокации, границы зерен и т.д. Эти дефекты способствуют пластической деформации и перераспределению напряжений в кристаллической решетке. В некоторых случаях механическая обработка может привести к

образованию метастабильных полиморфных форм вещества, то есть его кристаллических модификаций, отличающихся от наиболее устойчивой при данных условиях. Это связано с преодолением энергетического барьера перехода при вкладе механической энергии. Кроме того, при интенсивной механической обработке может происходить аморфизация твердого вещества – переход из кристаллического состояния в аморфное (некристаллическое). Этот процесс характерен, например, для некоторых солей, полимеров и других веществ [159].

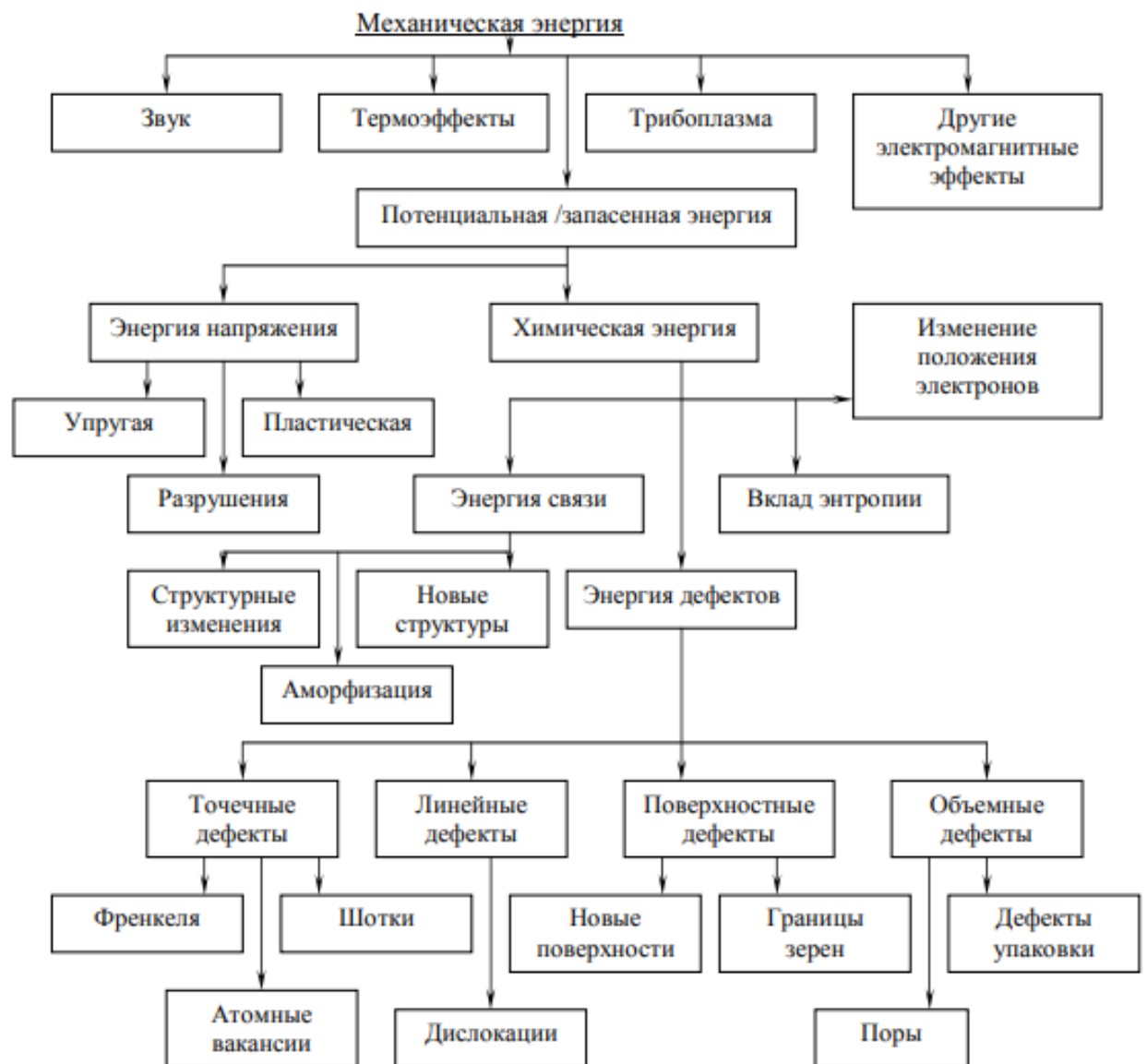


Рисунок 1.8 – Диаграммы диссипации энергии [160]

В ряде случаев механическая обработка способна инициировать химические реакции, особенно в присутствии реакционноспособных газов или жидкостей.

Такие механохимические превращения могут включать окисление, гидролиз, полимеризацию и другие процессы. Доля каждого канала релаксации напряжений зависит от многих факторов, таких как подведенная энергия, скорость нагружения, температура, физические свойства материала и т.д. Важно отметить, что в ходе обработки преобладающий канал релаксации может меняться. Например, при разрушении кристаллов солей кислородных кислот (таких как нитраты, сульфаты и др.) с увеличением скорости развития трещины механизм разложения в её вершине меняется с термического на механохимический. То есть на начальной стадии разложение происходит под действием выделяющегося тепла, а при больших скоростях роста трещины преобладает механически индуцированный химический распад. Аналогично, при измельчении частиц твердого вещества на начальных стадиях доминирует процесс разрушения и образования новой поверхности, а по мере уменьшения размера частиц и увеличения удельной поверхности основным механизмом становится пластическая деформация без значительного изменения размера. Таким образом, механическая обработка твердых веществ сопровождается сложными физико-химическими процессами, определяемыми природой материала, условиями нагружения и другими факторами, влияющими на поле напряжения и его релаксацию (рис. 1.9). Понимание этих процессов важно для оптимизации технологий измельчения, активации, механосинтеза и других операций, связанных с механической обработкой твердых тел [98, 159-164].



Рисунок 1.9 — Факторы, влияющие на поле напряжений и его релаксацию [98]

Если целью измельчения материалов является увеличение удельной поверхности порошка при минимальных затратах энергии, то механическая активация направлена на накопление энергии в кристаллах порошкового материала. Это происходит за счет образования дефектов или других изменений в твердом веществе, которые способствуют снижению энергии активации последующих химических превращений или улучшению стерических условий для протекания реакций. В механической активации можно выделить два основных случая:

1. Механохимические процессы: время механического воздействия и формирования поля напряжений, а также время его релаксации превышают время химической реакции. В таких процессах механическое воздействие и химическая реакция протекают одновременно.

2. Механическая активация: время механического воздействия и формирования поля напряжений короче скорости химической реакции или эти

процессы разделены во времени. В этом случае механическое воздействие предшествует химической реакции и приводит к накоплению энергии в кристаллах [98].

Однако, выполнение химического или полиморфного превращения в аппарате-активаторе требует значительных затрат энергии. Проблему полного превращения усложняет появление продукта реакции, который может стать препятствием и снизить эффективность механической обработки. Для преодоления указанных проблем используется предварительная механоактивация, при которой материал поглощает достаточное количество энергии в процессе обработки, что способствует усилению реакций. Способы накопления энергии при механической активации могут быть разнообразными, но обычно сводятся к возникновению дефектов в кристаллической решетке.

Частым результатом механической обработки является пластическая деформация и образование линейных дефектов, таких как дислокации, ионные и атомные вакансии, межузельные ионы (рис. 1.10). Кроме того, углы между связями могут изменяться, появляться разорванные связи, что в ковалентных кристаллах приводит к появлению свободных радикалов, а в молекулярных – к образованию аморфной структуры.



Рисунок 1.10 – Диаграмма продолжительности релаксации в процессе МА [159]

В НИТУ «МИСиС» разработан подход к оценке запасенной при МА энергии минералами и другими твердыми веществами перед их разложением (металлургической переработкой) с применением РФА и зависимости: $\Delta E_{\Sigma} = \Delta E_d + \Delta E_s + \Delta E_{\epsilon}$, где: ΔE_{Σ} – общее количество энергии, запасенное материалом при МА, кДж/моль; ΔE_d – количество энергии, затраченной на изменение межплоскостных расстояний кристаллической решетки, кДж/моль; ΔE_s – количество энергии, запасенной в виде свежесформированной поверхности областей когерентного рассеивания, кДж/моль; ΔE_{ϵ} – количество энергии, запасенной в виде микродеформации, кДж/моль [164].

В последнее время активно исследуется механическая активация многокомпонентных смесей. Такие системы можно разделить на три основных класса:

1. Твердое вещество + газ: в данной системе газ может проникать в межкристаллическое пространство твердого вещества под действием механического воздействия, что приводит к активации твердой фазы.

2. Твердое вещество + жидкость: жидкость, подобно газу, может абсорбироваться на поверхности твердого вещества или проникать в поры между кристаллами. Это также приводит к накоплению энергии в порошке.

3. Твердое вещество + твердое вещество: в такой смеси механическое воздействие приводит к измельчению и смешиванию компонентов, что увеличивает площадь контакта между ними и создает условия для образования новых фаз или протекания химических реакций.

Важно отметить, что поверхностно-активные вещества играют значительную роль в процессе разрушения материалов (эффект Ребиндера). Они не только снижают поверхностное натяжение и уменьшают энергозатраты на развитие трещин, но и влияют на процессы смыкания и расширения трещин в материалах под воздействием нагрузок. Таким образом, изучение влияния ПАВ на механические свойства материалов имеет большое значение для повышения эффективности и контроля процессов разрушения.

Исследования Тиссена [161] и его коллег представляют собой попытку создать универсальную схему для описания различных проявлений механического активирования твердых тел. Они стремились включить в нее такие явления, как искажения решетки, разрушение материала, фазовые превращения, триболюминесценция, экзэмиссия электронов и химические превращения. Эта схема (рис. 1.11), известная как деформационная модель плазмы, представляет собой важный инструмент для понимания процессов, происходящих при воздействии механических сил на твердые тела.

На границе сталкивающихся тел возникает область повышенного беспорядка, где непрерывно формируются дислокации, сконцентрированные в поверхностном слое материала. Согласно Тиссену, между двумя сильно деформированными слоями возникает плазма, которая порождает электроны (в результате эффекта Крамера) и световые волны (триболюминесценция). Это состояние возбуждения в

области плазмы способствует химическим реакциям и переносу вещества между телами.

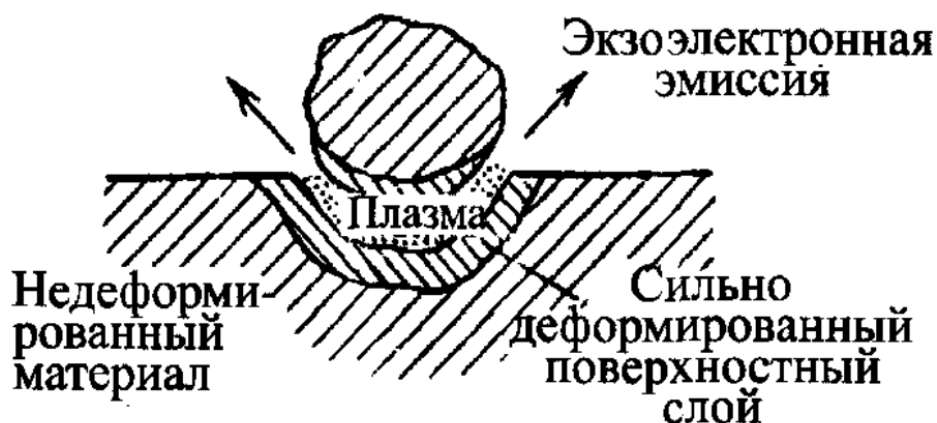


Рисунок 1.11 – Схема механических процессов по Тиссену [161]

Механическое активирование твердых фаз может быть как статическим, так и динамическим. Статическое активирование связано с появлением замороженных состояний, которые могут сохраняться в метастабильном состоянии на протяжении длительного времени. Динамическое активирование, в свою очередь, является кратковременным и проявляется в процессе механического воздействия [161].

1.4. Аппараты для механической активации

Для МА используют следующие аппараты и методы:

- Механоактивация в мельницах: наибольшая скорость движения шаров реализуется в ЦПМ, что обеспечивает интенсивное механическое воздействие на твердые вещества. Для МА применяются также вибромельницы и атриторы.
- Активация с использованием ультразвука: ультразвуковое воздействие может создавать кавитацию в порошке, что приводит к образованию дефектов и активации поверхности частиц.
- Плазмомеханическая активация: этот метод использует комбинацию механического воздействия и плазмы, что способствует образованию возбужденных состояний и дефектов в порошке [160].

Для проведения МА необходимы высокоэнергонапряженные и высокоэффективные измельчительные аппараты, так как в обычных аппаратах

превалирует эффект измельчения (с целью получение максимального соотношения между поверхностью и объемом частиц), а эффекты активации малозначительны. Для данных целей исследуются и создаются специальные измельчители-активаторы различных конструкций и с различным типом воздействия мелющих тел на реакционную систему. Основной задачей таких конструкций является создание условий для формирования пластического течения конкретного вида дефектов, которые определяют реакционную способность системы твердых веществ для их дальнейшего взаимодействия и химического превращения [160]. Одним из наиболее эффективных измельчительных механизмов являются ЦПМ (рис. 1.12).

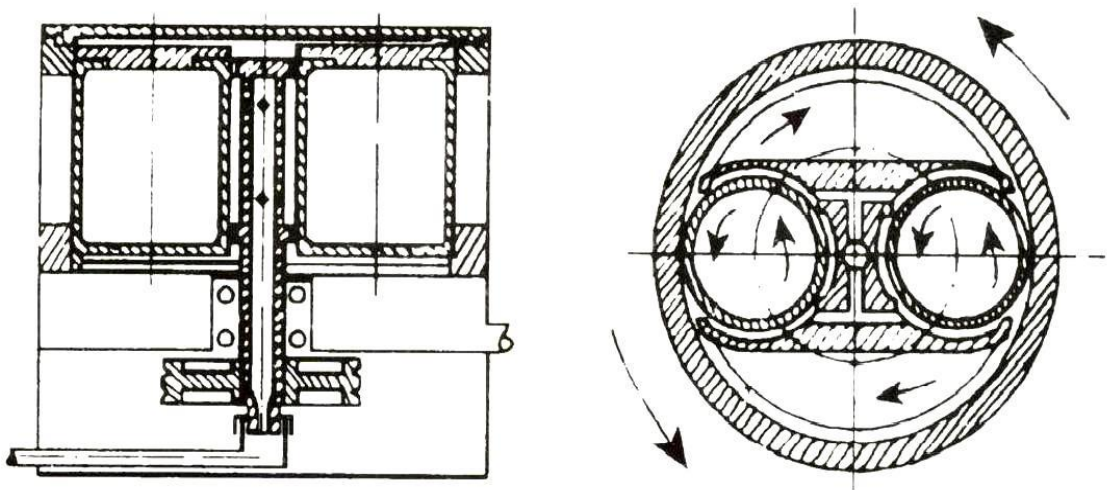


Рисунок 1.12 – Схема ЦПМ вид сбоку и сверху соответственно [160]

Основное отличие от шаровой барабанной мельницы заключается в том, что в ЦПМ рабочие барабаны, вращаясь вокруг своей оси, также движутся по круговой орбите вокруг главной оси планетарного механизма. Это двойное вращение создает особые условия для измельчения материалов. В процессе работы ЦПМ мелющие тела в рабочем барабане подвергаются воздействию трех сил: центробежной силы, обусловленной вращением водила вокруг главной оси планетарного механизма; центробежной силы, возникающей от собственного вращения барабана; силы Кориолиса, проистекающей из относительного и переносного движений. Особенностью центробежных планетарных мельниц является то, что вращение

водила, несущего рабочие барабаны, создает центробежную силу, заменяющую силу тяжести, которая обычно используется в других типах мельниц. Эта центробежная сила измеряется в единицах силы тяжести (ускорения свободного падения) и определяет эффективность работы мельницы [163]. Увеличение этой силы позволяет уменьшить размеры и массу мелющих тел, не уменьшая при этом их воздействие на обрабатываемый материал.

Уменьшение размеров мелющих тел в центробежной мельнице приводит к увеличению числа актов воздействия на материал в единице объема за единицу времени. Это способствует более эффективному и быстрому измельчению материалов, что делает ЦПМ привлекательными для различных отраслей промышленности.

Важным аспектом работы ЦПМ является критическое число оборотов рабочего барабана. В стандартных шаровых мельницах, где падение шаров обусловлено силой тяжести, существует ограничение – критическое число оборотов. Превышение этого значения приводит к замедлению измельчения и даже его полному прекращению. В случае с ЦПМ критическое число оборотов зависит от соотношения радиуса водила к радиусу рабочего барабана. Изменение геометрических параметров планетарной мельницы позволяет широко варьировать кинематические характеристики, что открывает новые возможности для оптимизации процесса измельчения материалов.

Таким образом, ЦПМ представляют собой инновационное решение для эффективного измельчения материалов в различных отраслях промышленности. Их уникальное устройство и специфика работы делают их востребованными инструментами для производства качественно новых продуктов и материалов. Внедрение таких технологий открывает новые горизонты для улучшения производственных процессов и повышения эффективности производства. Эффективное и быстрое достижение высоких степеней дисперсности, высокая энергонапряженность измельчающего аппарата, широкий диапазон варьирования условиями и режимами измельчения – вот главные преимущества планетарных мельниц-активаторов [163]. Одной из наиболее эффективных и востребованных

моделей ЦПМ является мельница АГО-2 за счёт высокого КПД, надёжной конструкции и сравнительно малых габаритов [152, 153].

1.5. Применение ЭИС в твердофазных процессах

Электроискровое спекание или искровое плазменное спекание (ЭИС/ИПС, SPS – spark plasma sintering), также известное как метод спекания с использованием поля (FAST/SPS) или метод спекания с использованием тока, зарекомендовало себя как многообещающий способ уплотнения и консолидации порошковых, твердых и тугоплавких материалов. Во время ЭИС-обработки электрический ток проходит через инструмент и образец, быстро нагревая их за счёт эффекта Джоуля. Таким образом, целевая температура обработки может быть достигнута в кратчайшие сроки. Кроме того, в некоторых случаях приложенное давление в значительной степени компенсирует температурные эффекты. Следовательно, ЭИС может консолидировать компоненты порошковой системы при более низкой температуре, предотвращая при этом ненужный рост кристаллитов и частиц [166-168]. К основным преимуществам технологии ЭИС относятся [169-171]:

- равномерное распределение тепла по образцу;
- высокая плотность и контролируемая пористость;
- предварительная обработка давлением, при этом связующие не требуются;
- равномерное спекание однородных и разнородных материалов;
- короткое время рабочего цикла;
- минимальный рост зерна и влияние на микроструктуру.

Выводы главы 1

1. Цирконаты РЗЭ являются представителями широко исследуемых сложных оксидов в двухкомпонентных системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-MO}_2$ (Ln – катионы РЗЭ, M – катионы металлов подгруппы IVB: Ti , Zr , Hf) с общей формулой $\text{Ln}_2\text{M}_2\text{O}_7$, что обусловлено их уникальными характеристиками и широким спектром функциональных свойств. Среди цирконатов РЗЭ $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ занимает особое положение за счёт возможности формирования двух кристаллических решеток (пирохлор и флюорит).

2. Циркон ZrSiO_4 является единственным соединением, образующимся в двухкомпонентной системе $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$. Тетрагональная решетка циркона благодаря кристаллохимическим особенностям предоставляет широкие возможности для получения твердых растворов различного состава и свойств.

3. В настоящее время материалы на основе цирконатов РЗЭ и циркона за счёт сочетания уникальных свойств находят применение и перспективны во многих высокотехнологических отраслях промышленности. Несмотря на множество достоинств, массовое использование этих соединений ограничивается сложностью синтеза и доступностью сырья. Поэтому ключевой задачей становится разработка новых и оптимизация существующих методов их получения, которые позволят устранить эти барьеры.

4. Синтез цирконийсодержащих соединений с заданными свойствами осуществляют как традиционными методами (твердофазный синтез), так и методами «мокрой» химии, такими как соосаждение, золь-гель процесс и гидротермальный синтез. Однако более прогрессивной альтернативой, отвечающей экологическим требованиям, выступает механохимический подход с применением ЦПМ, комбинируемый с методами консолидации, например, с электроискровым спеканием (ЭИС). Такой подход позволяет не только снизить температуру и продолжительность синтеза, но и способствует получению наноразмерных керамик с улучшенными свойствами.

2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

2.1. Используемые реактивы

Для синтеза $Gd_2Zr_2O_7$ твердофазным методом использовались ZrO_2 (моноклинной модификации) и Gd_2O_3 (кубической модификации) классификации «х. ч.», прокаленные в течение 12 ч при 600 и 1000 °С соответственно. Удельные поверхности ($S_{уд}$) диоксида циркония и сесквиоксида гадолиния равнялись 31,5 м²/г и 9,60 м²/г соответственно. По данным об удельной поверхности и плотности ZrO_2 (5,85 г/см³) и Gd_2O_3 (7,618 г/см³) был оценен средний размер их частиц D_s (нм) по формуле:

$$D_s = 6000/(\rho \cdot S_{уд}), \quad (2.1)$$

где ρ – плотность, г/см³; $S_{уд}$ – удельная поверхность, м²/г. Для оксидов Zr и Gd значения D_s составили 33 нм и 82 нм соответственно.

Также для синтеза $Gd_2Zr_2O_7$ твердофазным методом с использованием минерального сырья, использовался оксид циркония с удельной поверхностью 6,9 м²/г, полученный из БК марки «ПБ-ХОМ» ОАО «Ковдорский ГОК» с применением прокаливания предварительно механоактивированной смеси БК с карбонатом и хлоридом кальция по методике, описанной в работе [172] (см. параграф 2.2.4).

Для синтеза гидроксидного прекурсора $Gd_2Zr_2O_7$ были использованы следующие реактивы: нитрат гадолиния ($Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, квалификация «х. ч.»), оксихлорид циркония ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, квалификация «х. ч.»), оксинитрат циркония ($ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, квалификация «х. ч.»), 25%-й раствор аммиака (NH_4OH , квалификация «осч»), раствор нитрата серебра ($AgNO_3$), раствор дифениламина в концентрированной серной кислоте ($(CH_3)_2NH$), дистиллированная вода.

Для синтеза циркона с изоморфным содержанием церия $Ce-ZrSiO_4$ твердофазным методом из реактивов использовались диоксид циркония моноклинной модификации (бадделеит) и кремнезем: ZrO_2 «ч.» ($S_{уд} = 10,5$ м²/г), $SiO_2 \cdot nH_2O$ «ч. д. а.» ($S_{уд} = 473$ м²/г, содержание H_2O – 15,98 мас.%).

Для синтеза циркона с изоморфным содержанием церия $Ce-ZrSiO_4$ твердофазным методом с использованием минерального сырья использовались

оксид циркония с $S_{уд} = 6,9 \text{ м}^2/\text{г}$, полученный из БК марки «ПБ-ХОМ» ОАО «Ковдорский ГОК» с применением прокаливания предварительно механоактивированной смеси БК (см. параграф 2.2.4), гидратированный оксид кремния ($S_{уд} = 710 \text{ м}^2/\text{г}$, содержание H_2O – 35,62 мас.%, примеси в кремнеземе, мас.%: Al_2O_3 – 0,28, TiO_2 – 0,12, SO_3 – 0,06, Fe_2O_3 – 0,02), выделенный с применением сернокислотного выщелачивания из отвального шлака комбината «Печенганикель» Кольской ГМК [173], а также оксид церия (IV) кубической модификации, который получали из 6-водного нитрата церия (III) «ч. д. а.» [174].

2.2. Методика эксперимента

2.2.1. Синтез прекурсора $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ методом обратного соосаждения

Для получения прекурсора $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ обратным осаждением в качестве исходных реактивов использовали нитрат гадолиния ($\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и оксихлорид циркония ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), в качестве осадителя использовался раствор аммиака. Растворы $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ и ZrOCl_2 были получены растворением указанных солей в дистиллированной воде, затем их смешивали в стехиометрическом соотношении. Концентрация обоих растворов составляла 0,5 М. Осаждение проводили постепенным добавлением полученного объединенного раствора солей к 5%-ому раствору аммиака при перемешивании на магнитной мешалке до значения $\text{pH}=10$. Полученный осадок промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на нитрат- и хлорид-ионы с использованием разделения на центрифуге. Степень отмывки от нитрат- и хлорид-ионов контролировали путем добавления к центрифугату раствора дифениламина и нитрата серебра соответственно. Полученный осадок сушили сначала на воздухе при комнатной температуре в течение 24 ч, а затем в сушильном шкафу в течение 24 ч при 110 °С. Прекурсор, полученный обратным соосаждением гидроксидов циркония и гадолиния без МА далее обозначен как исходный прекурсор (ИП).

2.2.2. Получение карбонизированного прекурсора $Gd_2Zr_2O_7$

Карбонизированный прекурсор получали барботированием CO_2 из баллона при атмосферном давлении со скоростью 30 л/мин через водную суспензию совместно осажденных гидроксидов Zr и Gd при мольном отношении $Zr : Gd = 1 : 1$ (см. параграф 2.2.1.) продолжительностью до 59 ч при непрерывном перемешивании на магнитной мешалке. Объем суспензии составил 1 л, концентрация прекурсора – 20 г/л в расчете на $Gd_2Zr_2O_7$. Промежуточные пробы отбирались фильтрацией, далее они высушивались при 100 °С в течение 12 ч и анализировались на содержание углерода с помощью анализатора CS-2000.

Прекурсор, карбонизированный в течение 59 ч далее будет обозначен как полностью карбонизированный прекурсор (КП).

2.2.3. Автоклавная обработка прекурсоров $Gd_2Zr_2O_7$

Автоклавная обработка прекурсоров осуществлялась с использованием никелевого металлического автоклава при 250 °С в течение 4 ч при загрузке: 1 г образца КП + 40 мл $H_2O_{\text{дист}}$.

2.2.4. Методика получения ZrO_2 из БК

ZrO_2 получали с применением прокаливания предварительно механоактивированной смеси БК с карбонатом и хлоридом кальция для образования спека, основу которого составляет цирконат кальция [175]. Спек растворяли в соляной кислоте, раствор отделяли от неразложившегося остатка, упаривали и выделившийся при охлаждении оксихлорид циркония очищали репульпацией и перекристаллизацией [172, 176]. Для получения ZrO_2 оксихлорид циркония прокаливали при 900 °С в течение 3 ч. Содержание примесей в диоксиде циркония по результатам рентгеноспектрального анализа составило, в мас. %: Al_2O_3 – 0,02, TiO_2 – 0,36, SiO_2 – 0,05, Fe_2O_3 – 0,05. $S_{уд}$ ZrO_2 равнялась 6,9 м²/г.

2.2.5. МА и прокаливание смеси оксидов гадолиния и циркония

МА смеси ($Gd_2O_3 + ZrO_2$) проводили в лабораторной ЦПМ АГО-2 [100] в воздушной среде с использованием стальных барабанов и стальных шаров

диаметром 8 мм. Для минимизации загрязнения порошков материалом барабанов и шаров проводилась предварительная футеровка рабочей поверхности мельницы обрабатываемым материалом [177]. Для этого исходную стехиометрическую смесь оксидов готовили механической обработкой в мельнице АГО-2 соответствующих количеств ZrO_2 и Gd_2O_3 в течение 30 с при центробежном факторе 20 g. В барабан загружали 200 г шаров и 10 г смеси оксидов. Эту смесь подвергали МА при центробежном факторе 40 g при том же соотношении шары : загрузка. С учетом данных по твердофазному синтезу $La_2Zr_2O_7$ с применением МА [178] продолжительность обработки в мельнице при центробежном факторе 40 g составила 10 мин. С целью обеспечения макрооднородности порошков через каждые 60 с МА ЦПМ выключали и перемешивали содержимое барабанов металлическим шпателем [177]. По аналогичной методике проводили МА смеси оксидов с применением ZrO_2 , полученного из БК.

Прокаливание исходной смеси и МА-смеси выполняли на воздухе в диапазоне температур от 600 до 1200 °С в течение 3 ч.

2.2.6. МА и прокаливание гидроксидного прекурсора $Gd_2Zr_2O_7$

МА гидроксидного прекурсора (ИП) осуществляли в лабораторной ЦПМ АГО-2 при центробежном факторе 20 g с использованием барабанов, футерованных диоксидом циркония, в которые помещали 150 г шаров из этого же материала диаметром 5 мм и 7,5 г ИП. Соотношение шары : загрузка равнялось 20 : 1. Продолжительность МА составляла 30 мин. Через каждые 60 с МА мельницу выключали и осуществляли перемешивание содержимого барабана металлическим шпателем. Механически активированный прекурсор далее будет обозначен как МП. Прокаливание проводили на воздухе при различных температурах в диапазоне от 600 до 1200 °С в течение 3 ч.

2.2.7. МА карбонизированного прекурсора $Gd_2Zr_2O_7$

МА прекурсора, карбонизированного в течение 59 ч, проводили в лабораторной ЦПМ АГО-2 в течение 30 мин при центробежном факторе 20 g в стальных барабанах, футерованных диоксидом циркония с использованием 150 г

шаров с диаметром 8 мм также из диоксида циркония. Соотношение шары : загрузка составило 20:1. Механоактивированный карбонизированный прекурсор обозначен как МКП.

2.2.8. Электроискровое спекание прекурсора $Gd_2Zr_2O_7$

ЭИС проводили в Институте гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН (г. Новосибирск) на установке SPS Labox 1575 apparatus (SINTER LAND Inc., Japan) скорость нагрева ~ 60 °C/мин, 5 мин выдержка при давлении в 40 МПа. Спекание проводили при температурах 1300 и 1550 °C. Температуру в ходе процесса измеряли пирометром, сфокусированном на отверстии в стенке пресс-формы. Плотноспеченные таблетки получали из исходного (ИП) и МА-гидроксидного прекурсора (МП) $Gd_2Zr_2O_7$. Керамика после спекания была отожжена при 1000 °C 3 ч в воздушной среде, После ЭИС-обработки полученные таблетки были отожжены при 1000 °C 3 ч в воздушной среде, затем их очищали наждачной бумагой и промывали дистиллированной водой и спиртом в УЗ-ванне с целью удаления графита с поверхности таблетки [168].

2.2.9. МА и прокаливание смесей оксидов кремния, циркония и церия

Для синтеза циркона и Се-содержащих твердых растворов на его основе взвешиванием на аналитических весах исходных веществ готовили смеси оксидов кремния, циркония и церия с мольными отношениями $Si:Zr = 1:1$ и $Si:Zr:Ce = 1:(0,9-1,2):(0,05-0,1)$ соответственно. МА смесей проводили в лабораторной ЦПМ АГО-2 со стальными барабанами и шарами диаметром 7 мм. Условия МА: центробежный фактор – 40 g, продолжительность – 10 мин. Массовое соотношение шары : загрузка составило 20:1.

МА-смеси прокаливались в печи Carbolite RHF 1600 при температурах в интервале 1100-1600 °C в течение 3 ч.

2.3. Физико-химические методы исследования

1. Прокаливание смесей выполняли на воздухе в электропечи SNOL 6,7/1300 и в силитовой печи Carbolite RHF 1600.

2. РФА проводился на дифрактометре Shimadzu XRD 6000 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Съемка рентгенограмм проводилась с шагом $0,02^\circ(2\theta)$, время накопления сигнала в каждой точке – 1 с. Также использовался дифрактометр Rigaku Miniflex-600 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Съемка рентгенограмм проводилась со скоростью $2^\circ(2\theta)$ в мин. Расчет по методу Ритвельда проводился с использованием программного обеспечения дифрактометра Rigaku Miniflex-600 и кристаллографических карточек из электронной базы данных ICDD PDF-4+ 2021 года.

3. Комплексный термический анализ выполняли на установке NETZSCH STA 409 PC/PG в интервале температур 20-1300 °C. Результаты получены в режиме нагрева образца со скоростью 10 °C/мин в тигле из оксида алюминия в атмосфере аргона.

4. ИК-спектры снимались на Фурье ИК-спектрометре Nicolet 6700 FT-IR в таблетках KBr.

5. Исследования методом СЭМ выполнены с помощью микроскопа SEM LEO-1450.

6. Удельную поверхность определяли методом низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ) с помощью анализатора Flow-Sorb II 2300 (Micromeritics).

7. Исследования методом ПЭМ были выполнены с помощью микроскопа JEOL JEM-2100F в Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе (г. Санкт-Петербург).

8. Содержание углерода в образцах определяли с помощью анализатора ELTRA CS-2000.

9. Механические свойства керамических образцов $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, приготовленных методом ЭИС, исследовали контактным методом с помощью зондового микроскопа-нанотвердомера NanoSkan (FSBI TISNCM, Russia).

10. Микроструктуру керамики керамических образцов $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, приготовленных методом ЭИС с предварительной механоактивацией исходных порошков и без нее анализировали по СЭМ-изображениям с помощью программы ScanMaster.

11. Плотность керамики определяли методом гидростатического взвешивания [179] и по геометрическим параметрам с использованием микрометра (Micrometer Caliper by The L.S. Starrett Company, Athol, Massachusetts, U.S.A.).

3. СИНТЕЗ $Gd_2Zr_2O_7$ ИЗ СМЕСИ ОКСИДОВ ГАДОЛИНИЯ И ЦИРКОНИЯ

3.1. РФА и ИК-спектроскопический анализ МА-смеси ($Gd_2O_3 + ZrO_2$)

Механическая обработка смеси оксидов в мельнице в течение 10 мин приводит к практически полной их аморфизации (рис. 3.1).

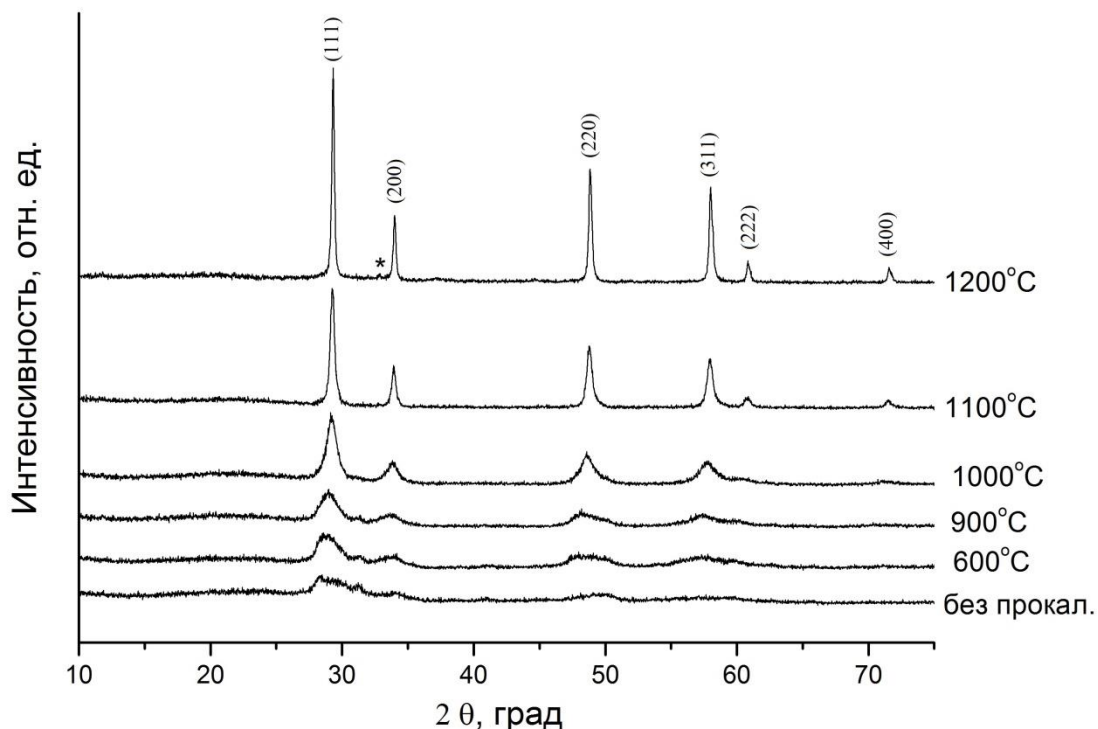


Рисунок 3.1 – Рентгенограммы МА-смеси $Gd_2O_3 + ZrO_2$ без прокаливания и после термической обработки в течение 3 ч при различных температурах. Примесная фаза $GdFeO_3$ обозначена символом *

В ИК спектре МА-смеси (рис. 3.2) двойная полоса поглощения с максимумами при 1482 и 1396 cm^{-1} (валентные колебания CO_3^{2-} группы), а также полосы при 3450 и 1644 cm^{-1} (валентные и деформационные колебания гидроксильных групп соответственно) свидетельствуют о карбонизации и гидратации вследствие поглощения атмосферных влаги и CO_2 оксидом гадолиния [103]. Положение максимумов и форма этих и других полос в области 4000-700 cm^{-1} позволяют предположить присутствие в МА-смеси основного карбоната гадолиния состава $Gd_2(OH)_{2(3-x)}(CO_3)_x \cdot H_2O$ ($x \approx 1-2$) [165, 180]. Полосы в области 600-400 cm^{-1} характерны для оксидов гадолиния и циркония [180, 181].

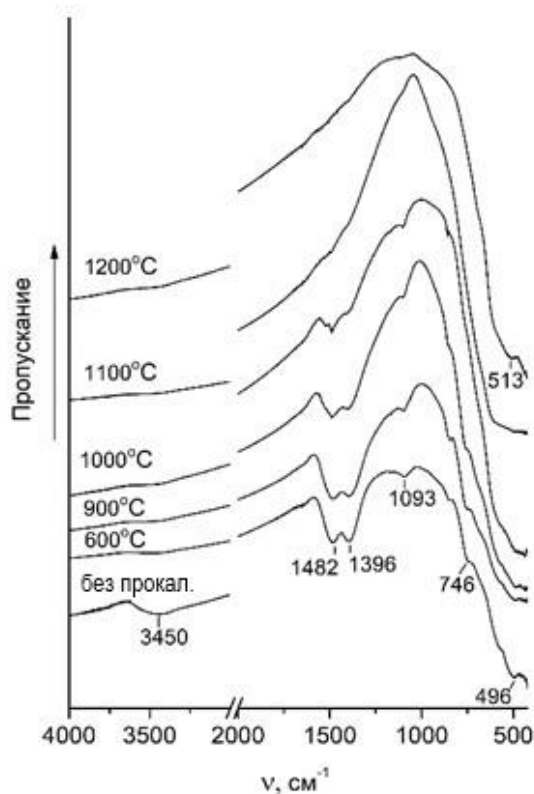


Рисунок 3.2 – ИК-спектры МА-смеси $Gd_2O_3 + ZrO_2$ без прокаливания и после термической обработки в течение 3 ч при различных температурах

3.2. Исследование исходной и МА-смеси ($Gd_2O_3 + ZrO_2$) методом комплексного термического анализа

Кривые ДТА, ТГ и ДТГ исходной смеси оксидов и МА-смеси представлены на рис. 3.3 и 3.4. Суммарные потери массы для первой и второй смеси составили 1,77 мас.% и 4,22 мас.% соответственно. Пики на кривых ДТГ при 91 °С (рис. 3.3) и 86 °С (рис. 3.4) отвечают удалению адсорбированной воды. Пики при 334 °С (рис. 3.3) и 342 °С (рис. 3.4) на этих же кривых, вероятно, относятся к удалению структурной воды. При дальнейшем повышении температуры происходит разложение карбонатных групп с выделением углекислого газа [178, 182].

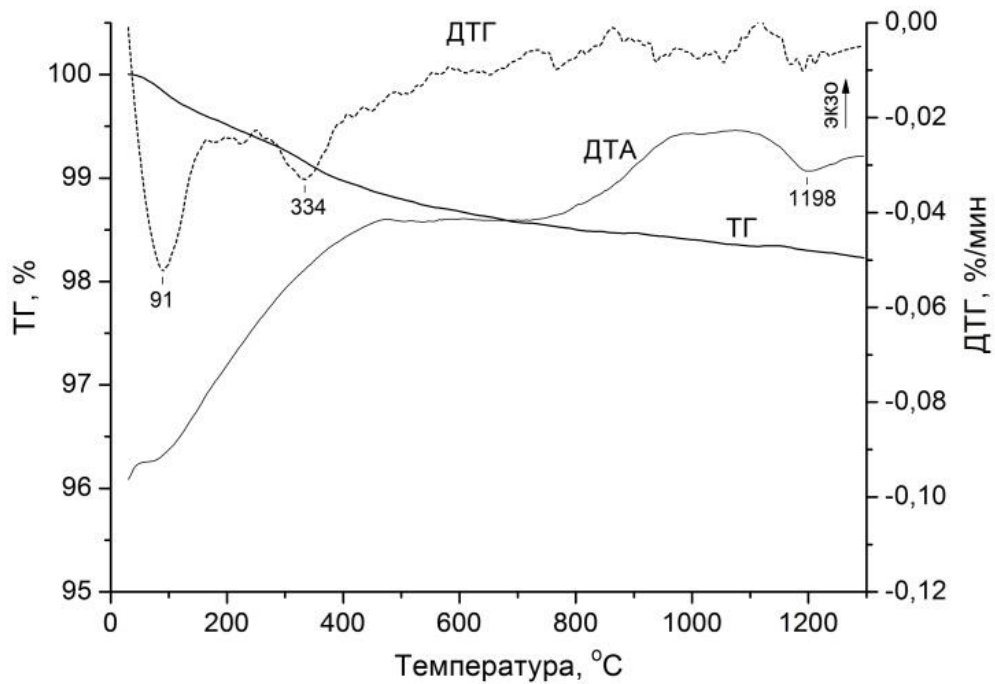


Рисунок 3.3 – Кривые ДТА, ТГ и ДТГ исходной смеси ($\text{Gd}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$)

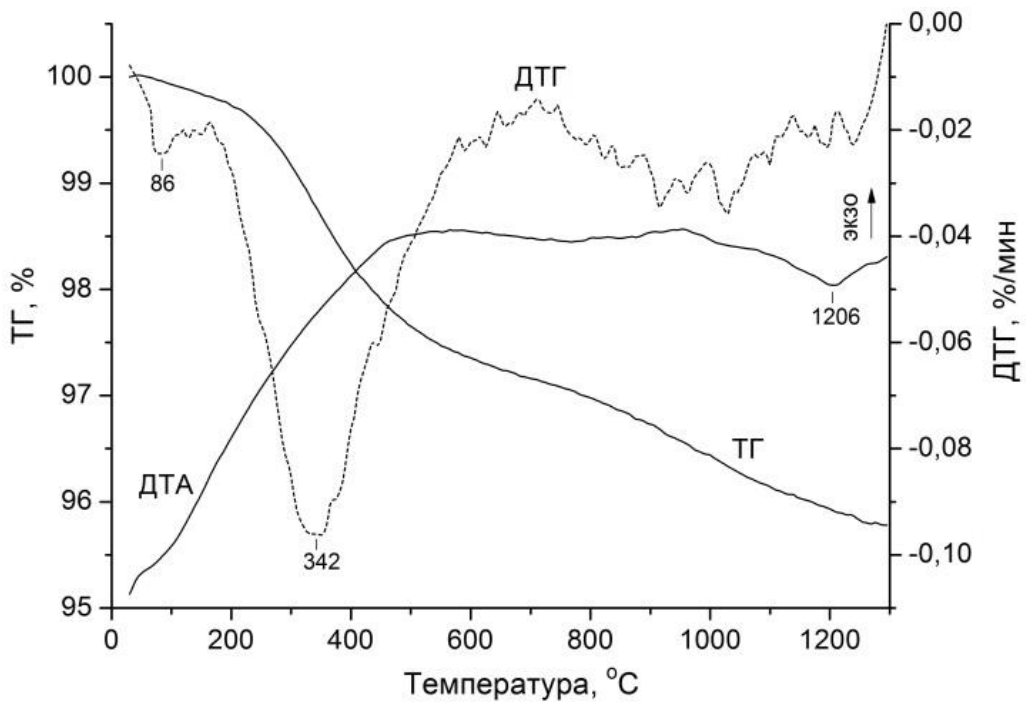
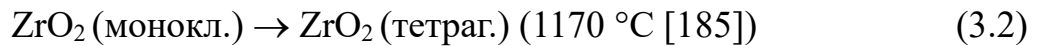
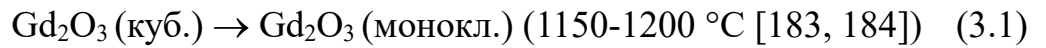


Рисунок 3.4 – Кривые ДТА, ТГ и ДТГ МА-смеси ($\text{Gd}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$)

На кривой ДТА исходной смеси Gd_2O_3 и ZrO_2 (рис. 3.3) присутствует эндоэффект при 1198 °С, наблюдающийся при практически полном удалении летучих компонентов. Он может быть отнесен к двум обратимым полиморфным превращениям, протекающим в этой области температур:



Это предположение согласуется с данными РФА исходной смеси оксидов после термического анализа (рис. 3.5), согласно которым основу этого образца составляют Gd_2O_3 (куб.) и ZrO_2 (монокл.). В рентгенограмме образца МА-смеси оксидов после термического анализа (рис. 3.6) в отличие от исходной смеси (рис. 3.5) присутствуют рефлексы только цирконата гадолиния, что свидетельствует о существенном ускорении синтеза $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ в результате предварительной МА.

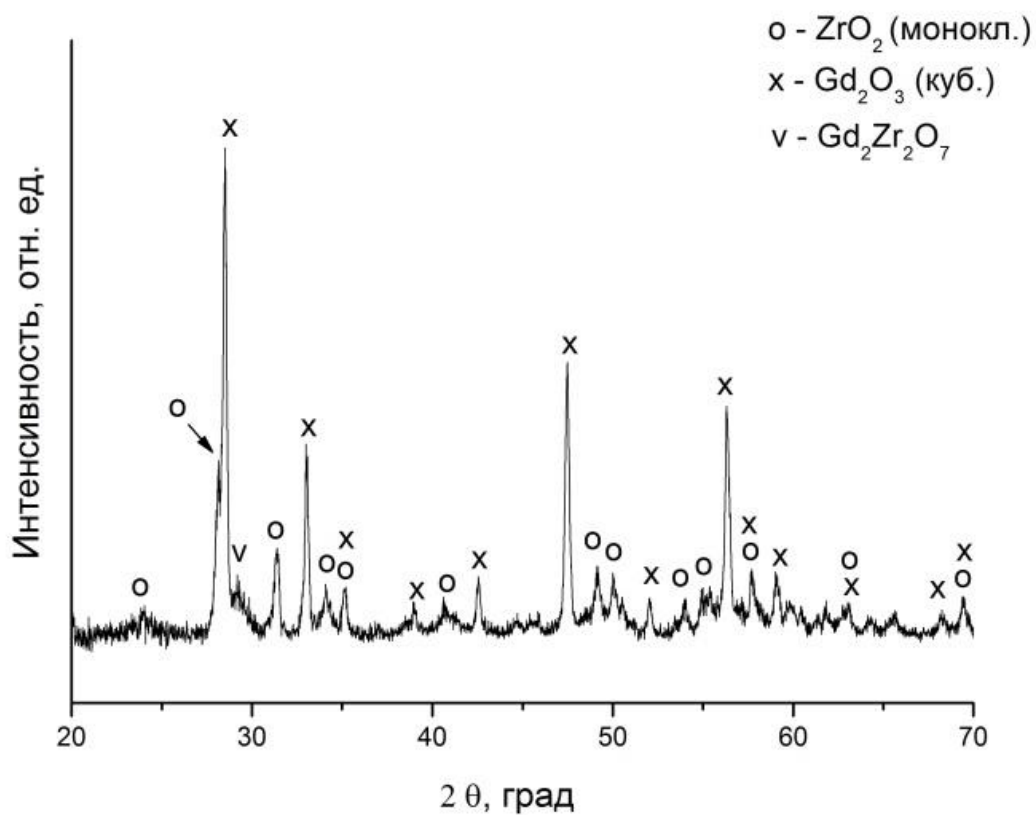


Рисунок 3.5 – Рентгенограмма исходной смеси $\text{Gd}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ после термического анализа

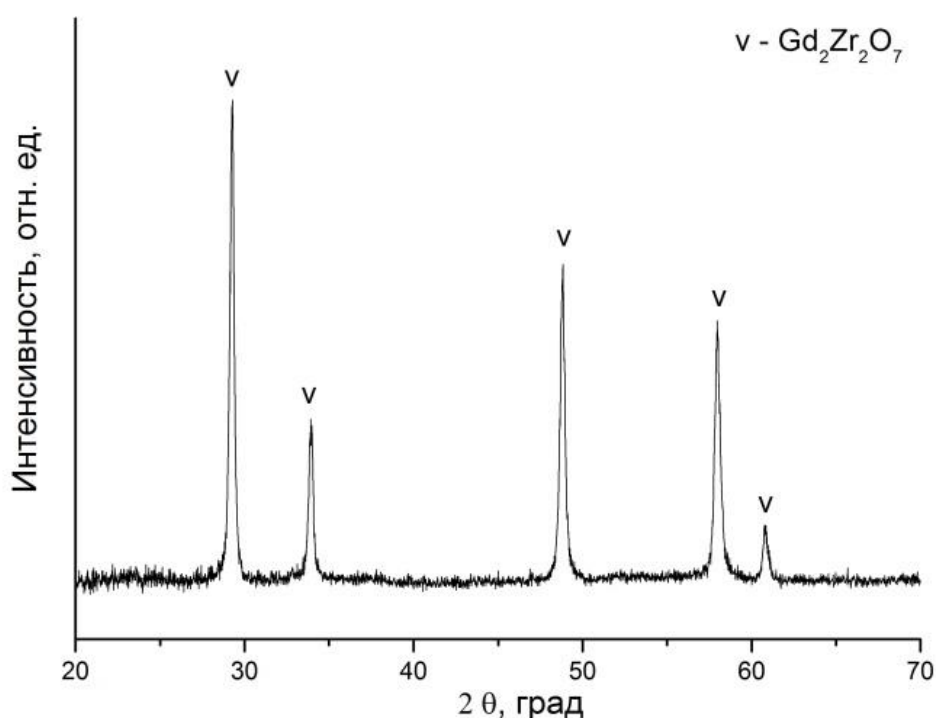
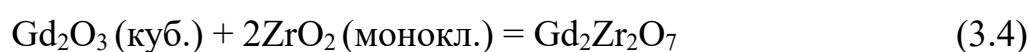
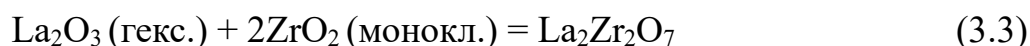


Рисунок 3.6 – Рентгенограмма МА-смеси $Gd_2O_3 + ZrO_2$ после термического анализа

Кривая ТГ МА-смеси в области температур 1100-1300 °С (рис. 3.4), в отличие от исходной смеси реагентов (рис. 3.3), имеет значительный наклон, что свидетельствует о заметном удалении летучих компонентов (CO_2) в этом интервале температур. Следует отметить, что при аналогичном синтезе цирконата лантана полное удаление воды и углекислого газа из МА-смеси оксидов La и Zr с выходом кривой ТГ на горизонтальный участок (при таких же условиях термического анализа) происходило при 1200 °С [178]. Объяснить это различие можно на основе следующих термодинамических оценок. С повышением температуры, по мере разложения основных карбонатов РЗЭ в МА-смесях, оксиды лантана и гадолиния взаимодействуют с ZrO_2 с образованием соответствующих цирконатов по реакциям:



Энергии Гиббса реакций (3.3) и (3.4), вычисленные с использованием данных по стандартным энтальпиям этих реакций [186, 187] и стандартным энтропиям реагентов и цирконатов (пирохлоровые модификации) [81, 184, 185, 188], составили

$\Delta_r G^\circ_{298}(3.3) = -(109 \pm 12)$ кДж/моль и $\Delta_r G^\circ_{298}(3.4) = -(56 \pm 5)$ кДж/моль соответственно. Следовательно, синтез цирконата лантана из оксидов – энергетически значительно более выигрышный процесс в сравнении с цирконатом гадолиния, что согласуется с большей основностью La по отношению к Gd. Поэтому можно ожидать, что при непрерывном повышении температуры МА-смесей в ходе термического анализа образование $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ при температуре выше 1100 °С уже практически завершено [178], а образование $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ идет достаточно активно одновременно с разложением карбонатных групп (рис. 3.4). В этой связи вид кривой ДТА МА-смеси в области 1100-1300 °С (рис. 3.4), по-видимому, определяется наложением эндотермического процесса удаления CO_2 и экзотермического образования цирконата гадолиния, что согласуется с данными РФА (рис. 3.6). При изотермической термообработке МА-смеси полное разложение карбонатных групп происходит, по данным ИК-спектроскопии, после прокаливании при 1100 °С в течение 3 ч (рис. 3.2).

3.3. Исследование МА-смеси ($\text{Gd}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$), прокаленной при различных температурах, методами РФА и ИК спектроскопии

С повышением температуры термообработки МА-смеси оксидов наблюдается рост интенсивности и сужение пиков цирконата Gd в рентгенограммах, причем выше 1000 °С эти процессы заметно ускоряются (рис. 3.1). Отсутствие в рентгенограммах в области углов 2θ 14-15° и 37-38° характерных для P- $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ рефлексов (111) и (331) свидетельствует об образовании флюоритоподобного цирконата гадолиния. Следует упомянуть, что формирование упорядоченной пироклоровой фазы может происходить на уровне нанодоменов, обнаружение которой находится за границами возможности стандартного РФА. Для идентификации P- $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ в этом случае необходимо использовать спектроскопию комбинационного рассеивания света и рентгеновские локально-чувствительные методы структурного анализа с применением синхротронного излучения [4, 33]. Чувствительным методом для обнаружения нанодоменов P- $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ в объеме F- $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ является также ИК-спектроскопия [199, 200]. Об образовании таких

нанодоменов 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. 3.2).

По данным химического анализа в МА-смеси содержалось ~1% металлического железа за счет самоистирания шаров и барабана мельницы (намола), что привело при термообработке к образованию примесной фазы GdFeO₃ (рис. 3.1). Для предотвращения загрязнения продукта синтеза целесообразно проводить МА в мельницах с гарнитурой, например, из карбида вольфрама.

По уширению пиков рентгеновской дифракции (рис. 3.1) методом Шеррера [189]:

$$D = \frac{\lambda}{B \cos \theta}, \quad (3.5)$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения; B – интегральная ширина рефлекса (в радианах 2θ); θ – дифракционный угол максимума линии; были оценены средние размеры кристаллитов цирконата гадолиния (D), полученного прокаливанием МА-смеси при 900-1200 °С в течение 3 ч, которые составили 6, 9, 29 и 68 нм соответственно (рис. 3.7). При этом необходимо учитывать, что термообработка при 900 °С и 1000 °С по данным ИК спектроскопии (рис. 3.2) не позволяет полностью удалить летучие компоненты из-за неполного разложения карбонатных групп.

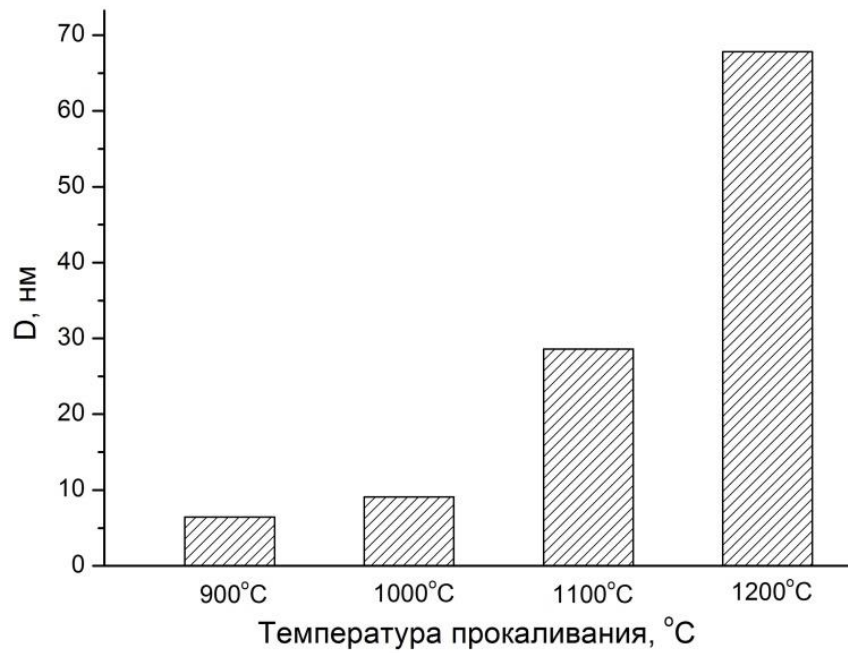


Рисунок 3.7 – Зависимость среднего размера кристаллитов (D) синтезированного $Gd_2Zr_2O_7$ от температуры прокаливания МА-смеси оксидов циркония и гадолиния

3.4. Данные СЭМ и удельная поверхность порошков $Gd_2Zr_2O_7$

Удельная поверхность данного образца $Gd_2Zr_2O_7$ составила $1,30 \text{ м}^2/\text{г}$. С использованием значения $S_{\text{уд}}$ и плотности цирконата гадолиния ($\rho = 6,993 \text{ г/см}^3$) [190] по формуле (2.1) определили средний размер частиц, который составил 660 нм, что, в целом, согласуется с данными СЭМ (рис. 3.8).

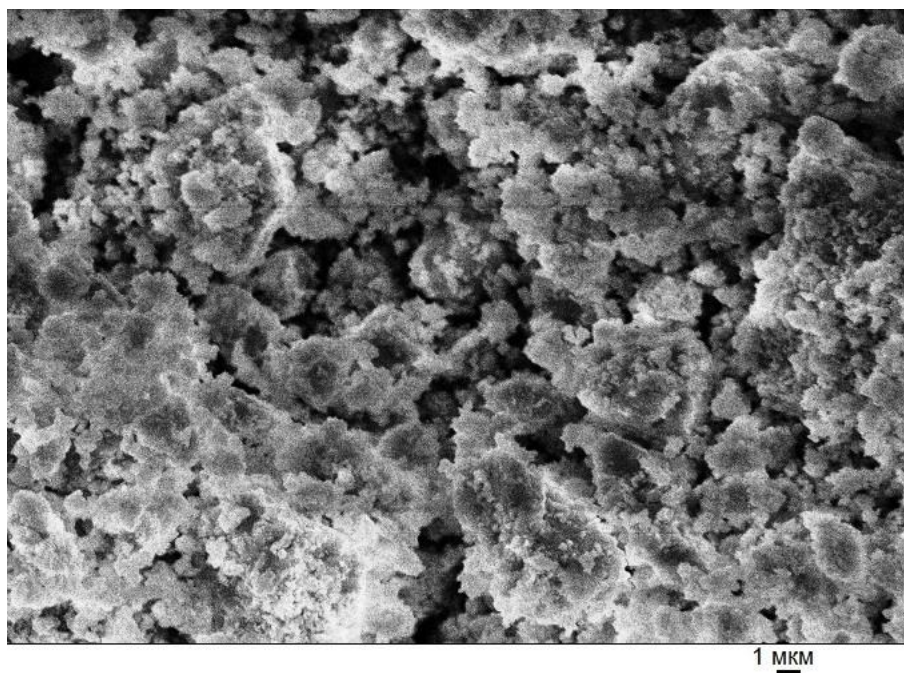


Рисунок 3.8 – СЭМ-изображение $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, полученного прокаливанием МА-смеси $\text{Gd}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ при 1100 °С в течение 3 ч

3.5. Синтез $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ с применением минерального сырья Мурманской области

Рентгенограммы исходных МА-смесей оксидов циркония и гадолиния и после прокаливания при различных температурах для синтеза из реактивов и с применением оксида циркония, выделенного из БК, представлены на рис. 3.9. Основная фаза – цирконат гадолиния – формируется при 1100 °С в случае синтеза из обеих МА-смесей. 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 $2\theta \approx 14, 27, 37, 45^\circ$. Самоистирание стальных шаров и барабана мельницы (напол) в ходе МА привело при термообработке к образованию незначительного количества примесной фазы GdFeO_3 (рис. 3.9). Для предотвращения загрязнения продукта синтеза целесообразно проводить МА с использованием мельницы с гарнитурой из твердосплавных материалов, например, карбида вольфрама.

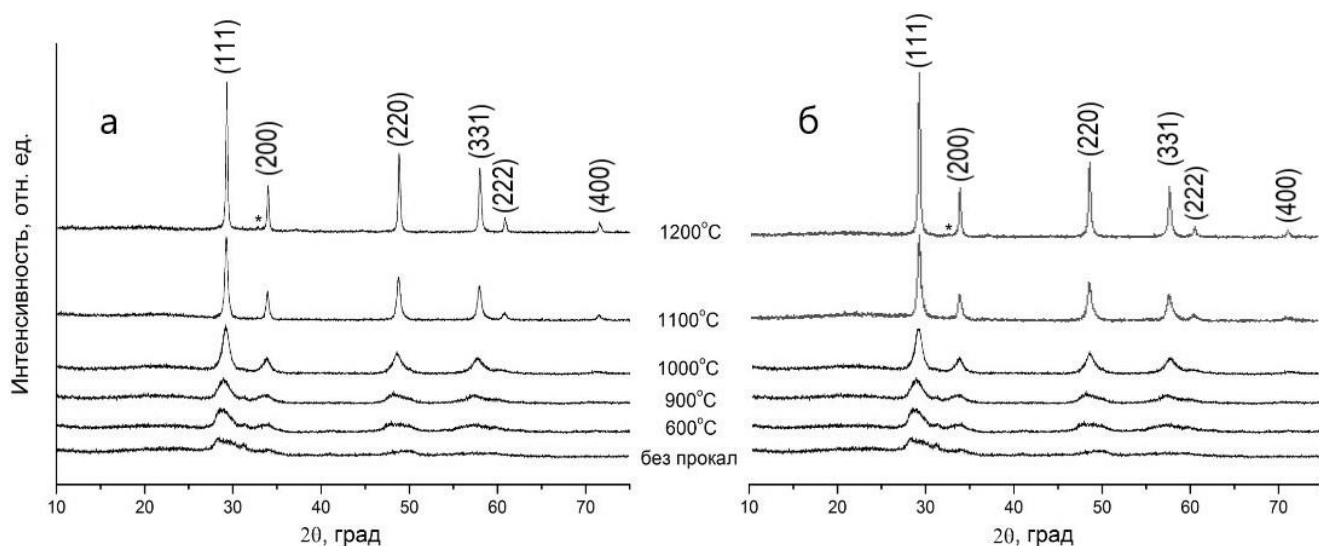


Рис. 3.9 – Рентгенограммы МА-смесей оксидов циркония и гадолиния без прокаливания и после термической обработки при различных температурах: а – на основе реактивов; б – применялся оксид циркония, выделенный из БК. Указаны

индексы фазы $\text{F-Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (ICDD № 01- ICDD № 01-074-1900) обозначена
символом *

По уширению пиков рентгеновской дифракции (рис. 3.9) методом Шеррера [189] были оценены средние размеры кристаллитов цирконата гадолиния (D), полученного прокаливанием МА-смесей при различных температурах в течение 3 ч (рис. 3.10). После прокаливания при 1100 и 1200 °С значения D составили 29 и 68 нм для смеси из реактивных соединений и 28 и 62 нм для шихты, содержащей ZrO_2 , выделенный из БК, соответственно [191, 192].

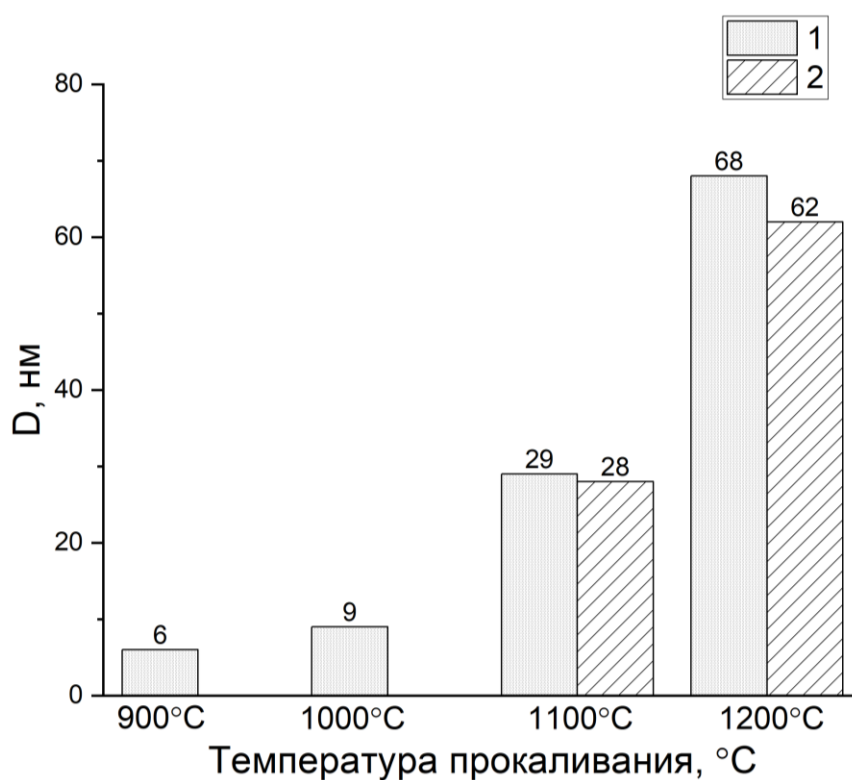


Рис. 3.10 – Зависимость размера кристаллитов синтезированного цирконата гадолиния (D , нм) от температуры прокаливания МА-смеси оксидов циркония и гадолиния: 1 – реактивные соединения [191]; 2 – применялся оксид циркония, выделенный из БК [192]

Выводы по главе 3

1. Проведен синтез нанокристаллического $Gd_2Zr_2O_7$ из смеси оксидов Gd и Zr с применением МА.
2. МА смеси Gd_2O_3 и ZrO_2 сопровождается поглощением атмосферной влаги и углекислого газа с образованием основного карбоната гадолиния. Полное удаление всех летучих примесей (H_2O и CO_2) из МА-смеси происходит при её нагревании в течение 3 ч при 1100 °С.
3. Впервые показано, что нанокристаллический $Gd_2Zr_2O_7$ может быть синтезирован твердофазным способом при температуре 1100-1200 °С с применением предварительной МА смеси оксидов гадолиния и циркония в ЦПМ АГО-2 в течение 10 мин.
4. Значительное снижение температуры прокаливания (на 300-500 °С) и его длительности (более, чем на порядок) по сравнению с традиционным твердофазным синтезом [89-96] достигается за счет гомогенизации, увеличения площади контакта реагентов при интенсивной механообработке и существенного повышения их реакционной способности в результате генерации структурных дефектов, снижающих энергию активации реакции синтеза.
5. Показана возможность применения диоксида циркония, полученного из БК ОАО «Ковдорский ГОК» для получения нанокристаллического цирконата гадолиния с применением МА при пониженных температурах с использованием предварительной МА смеси оксидов.
6. Полный синтез целевого компонента происходит после трехчасовой термообработки МА-смеси оксидов при 1100 °С как для реактивных соединений, так и для МА-смеси, содержащей ZrO_2 , выделенный из БК. Размер кристаллитов цирконата гадолиния, полученного из обеих композиций после термообработки при одинаковой температуре, близок, и для прокаливания при 1100 и 1200 °С находится в диапазоне (28-29) нм и (62-68) нм соответственно.

4. СИНТЕЗ $Gd_2Zr_2O_7$ ИЗ ПРЕКУРСОРА, ПОЛУЧЕННОГО ОБРАТНЫМ ОСАЖДЕНИЕМ ГИДРОКСИДОВ ЦИРКОНИЯ И ГАДОЛИНИЯ

4.1. ИК-спектроскопический анализ гидроксидов циркония и гадолиния, исходного и механоактивированного прекурсоров

На рис. 4.1 представлены ИК-спектры $Gd(OH)_3$, оксигидроксида циркония, ИП и МП. Гидроксид гадолиния и оксигидроксид циркония были получены осаждением аммиаком из растворов $Gd(NO_3)_3$ и $ZrOCl_2$ соответственно, как описано в разделе 2.2.1. Интенсивные полосы двойного поглощения в области 1550-1300 cm^{-1} в спектрах всех осадков соответствуют валентным колебаниям CO_3^{2-} -группы [193]. Это указывает на проявление эффекта карбонизации гидроксидов из-за взаимодействия с атмосферным CO_2 . Спектр $Gd(OH)_3$ (рис. 4.1, а) фактически соответствует спектру $Gd_2(OH)_4CO_3 \cdot H_2O$, являющегося продуктом взаимодействия между атмосферным CO_2 и гидроксидом Gd [165].

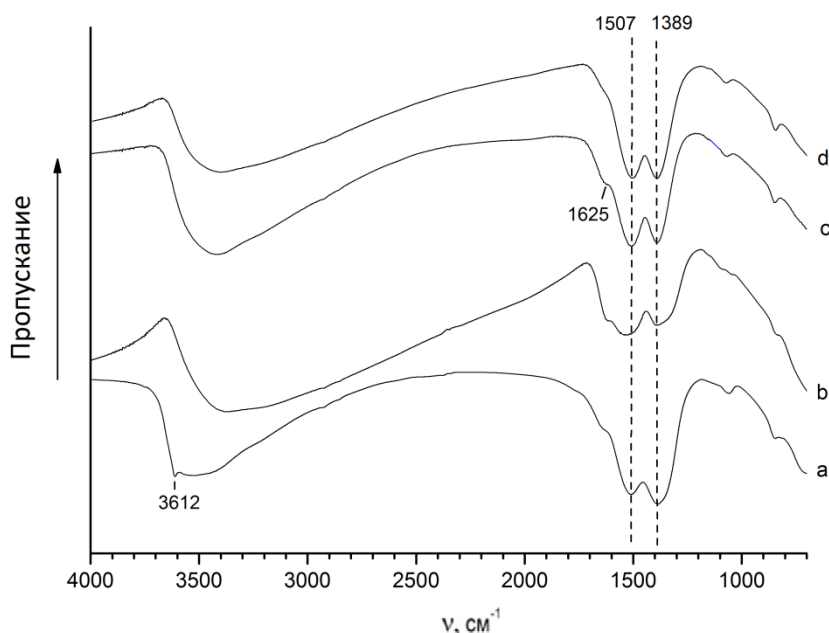


Рисунок 4.1 – ИК-спектры гидроксида гадолиния (а), оксигидроксида циркония (б), исходного прекурсора (с) и механически активированного прекурсора (д)

В спектре ИП (рис. 4.1, с) отчетливо видно плечо при 1625 см^{-1} (деформационные колебания ОН-групп). Это подразумевает присутствие молекулярной воды в ИП [193]. Подобное плечо в спектре МП (рис. 4.1, d) заметно слабее по интенсивности, что позволяет предположить, что количество молекулярной воды в МП меньше, чем в ИП. Следует отметить, что спектр ИП (рис. 4.1, с) не является суперпозицией спектров отдельно осажденных гидроксидов (рис. 4.1, а, b). В частности, в спектре ИП отсутствует узкая полоса при 3612 см^{-1} , отвечающая за колебания изолированных ОН-групп [193]. О взаимодействии гидроксидов Zr и Gd на молекулярном уровне свидетельствует также более узкая двойная карбонатная полоса в области $1550\text{-}1300\text{ см}^{-1}$ для ИП (рис. 4.1, с) в сравнении с гидроксидом гадолиния (рис. 4.1, а) и оксигидроксидом циркония (рис. 4.1, b).

4.2. Исследование смеси гидроксидов циркония и гадолиния, исходного и механоактивированного прекурсоров методами комплексного термического анализа и ИК спектроскопии

На рис. 4.2 представлены кривые ДТА, ТГ и ДТГ для смеси отдельно осажденных гидроксида Gd и оксигидроксида Zr с молярным отношением Gd:Zr = 1:1. Эти кривые представляют собой суперпозицию соответствующих кривых для гидроксикарбоната Gd [194] и оксигидроксида Zr [195, 196]. Пик ДТА при $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, связанный с пиком ДТГ, указывает на удаление адсорбированной воды. Пики ДТГ в области $200\text{-}700\text{ }^{\circ}\text{C}$ можно объяснить удалением структурной воды и CO_2 . Сильный экзотермический пик ДТА при $456\text{ }^{\circ}\text{C}$ указывает на кристаллизацию тетрагонального ZrO_2 из аморфного оксигидроксида Zr [195, 196]. Полное удаление воды и углекислого газа из гидроксикарбоната гадолиния с образованием Gd_2O_3 было достигнуто при $720\text{ }^{\circ}\text{C}$ [194].

Авторы работы [196] тщательно изучили термическое разложение оксигидроксида Zr, полученного осаждением из раствора оксихлорида Zr, и одновременное образование нанокристаллического ZrO_2 . На основании данных ТГ они показали, что полная потеря веса ($\sim 24\%$) была достигнута при $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, в то

время как потеря веса в диапазоне 800-1000 °С составляла всего лишь несколько десятых процента. Это согласуется с кривой ТГ, показанными на рис. 4.2. Действительно, для смеси отдельно осажденных гидроксида Gd и оксигидроксида Zr общая потеря массы (20,21%) была достигнута при 1000 °С, а потеря массы в интервале 800-1000 °С составила 0,11%. Также авторы [196] предположили, что потеря веса при нагревании оксигидроксида Zr была вызвана удалением только различных видов воды. Однако из-за карбонизации оксигидроксида Zr, о чем свидетельствуют данные ИК (рис. 4.1, b), нельзя исключать удаление CO₂ при нагревании.

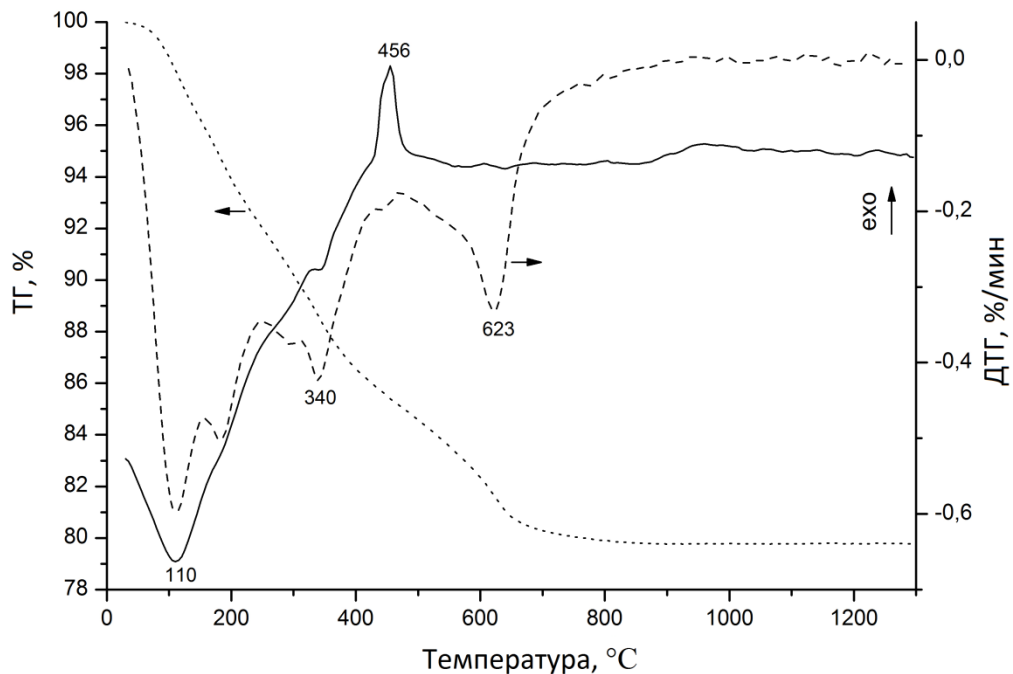


Рисунок 4.2 – Кривые ДТА, ТГ и ДТГ стехиометрической смеси отдельно осажденных гидроксидов гадолиния и циркония

На рис. 4.3 и 4.4 показаны кривые ДТА, ТГ и ДТГ для ИП и МП соответственно. Для ИП (рис. 4.3) на кривой ДТА присутствует эндотермический пик при 124 °С, связанный с пиком ДТГ. Этот пик указывает на удаление адсорбированной воды. Аналогичный пик ДТА для МП центрирован при 116 °С (рис. 4.4). Согласно данным ТГ (рис. 4.3), потеря воды в области 20-150 °С для ИП составляет 5,5 мас.%, что больше чем аналогичное значение для МП (1,9 мас.%)

(рис. 4.4). Это согласуется с интенсивностью плеча при 1625 см^{-1} в ИК-спектрах ИП и МП (рис. 4.1, с, d).

По аналогии с термическим разложением механически активированного прекурсора $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ в работе [197] пик ДТГ при $371\text{ }^\circ\text{C}$ для МП (рис. 4.4), следует относить к разложению гидрокарбонатных групп и удалению H_2O и CO_2 . Для ИП нет аналогичных пиков в той же области температур (рис. 4.3).

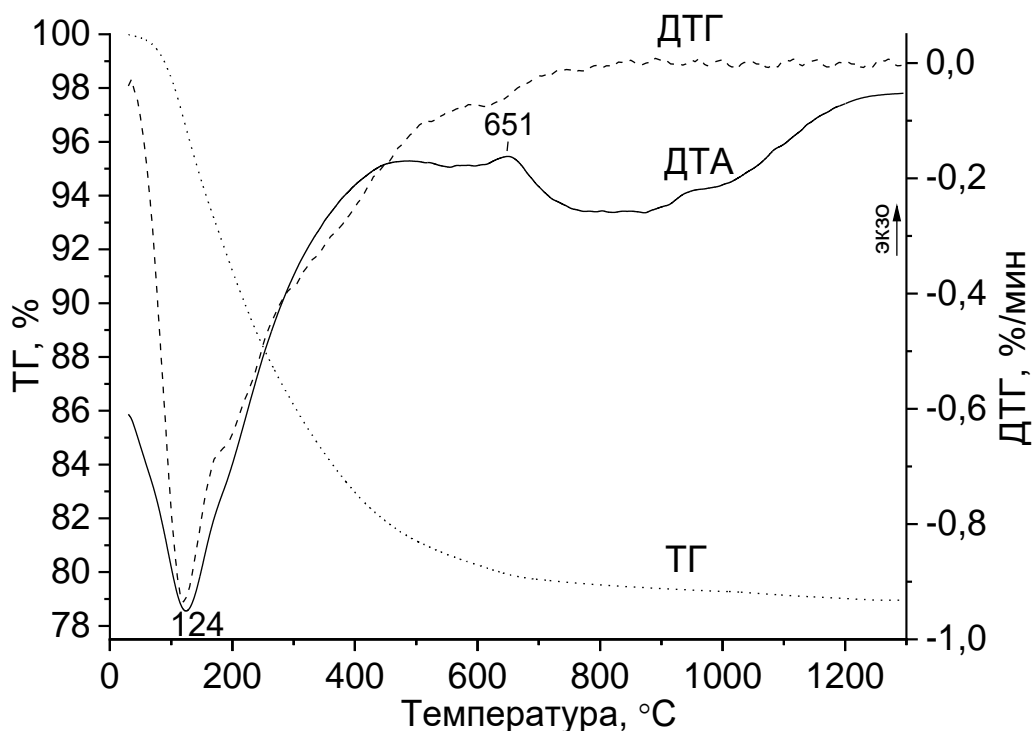


Рисунок 4.3 – Кривые ДТА, ТГ и ДТГ для ИП

Из кривой ТГ для ИП видно, что разложение прекурсора сопровождается постепенной потерей массы (рис. 4.3), в отличие от разложения МП (рис. 4.4). Ускоренная потеря массы МП в области $700\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$, связанная с пиком ДТГ при $754\text{ }^\circ\text{C}$, очевидно обусловлена термическим разложением карбонатных групп и удалением CO_2 . Этот пик ДТГ связан с широким экзотермическим пиком ДТА с центром при $749\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 4.4), что вероятно, объясняется наложением эндотермической декарбонизации и экзотермической кристаллизации $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Подобный пик наблюдался для термического разложения механически активированного соосажденного прекурсора $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [197]. Для ИП экзотермический пик ДТА с центром при $651\text{ }^\circ\text{C}$, связанный с крайне небольшим

широким пиком ДТГ, следует относить к кристаллизации $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Видно, что в соответствии с результатами ИК-спектроскопии (рис. 4.1, с) характер термического разложения ИП (рис. 4.3) другой по сравнению с таковым для смеси отдельно осажденных гидроксидов Zr и Gd (рис. 4.2). Это подтверждает взаимодействие гидроксидов циркония и гадолиния на молекулярном уровне при соосаждении.

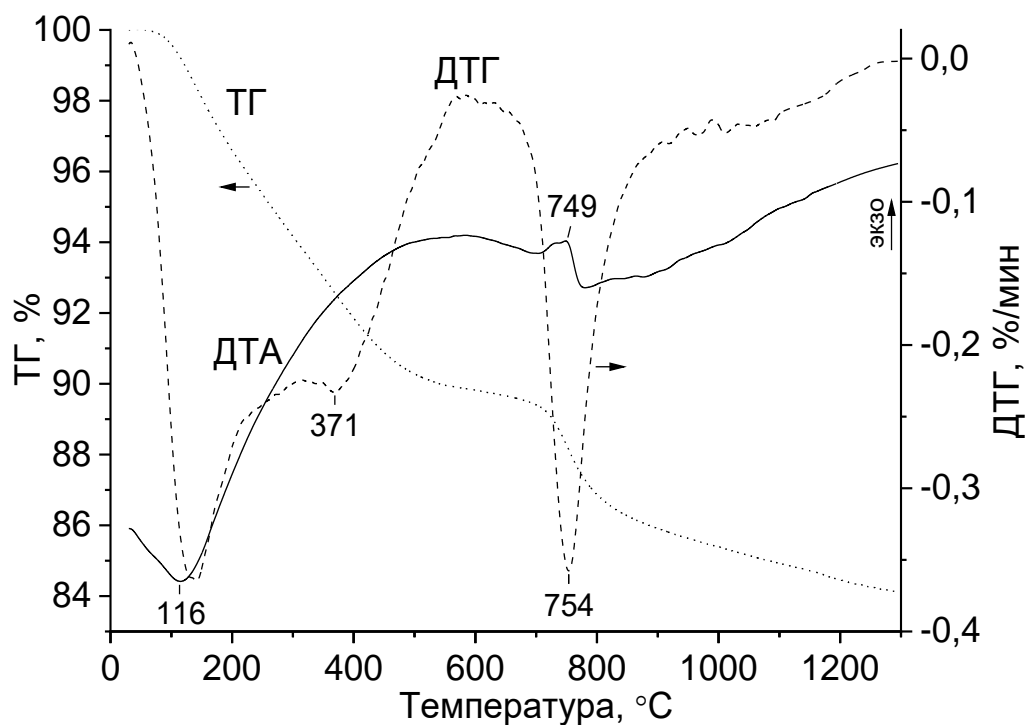


Рисунок 4.4 – Кривые ДТА, ТГ и ДТГ для МП

Как было отмечено ранее (см. рис. 4.2), потери массы в области 1000–1300 °C для смеси отдельно соосажденных гидроксидов Zr и Gd не наблюдается. Потеря массы в той же области для ИП (рис. 4.3) и для МП (рис. 4.4) составляет 0,26% и 1,27% соответственно. При этом убыль массы в области 700–1300 °C для ИП и МП, предположительно связанная с удалением 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 механоактивация 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 ИК-спектрами для ИП (рис. 4.5) и МП (рис. 4.6). Видно, что интенсивности двойной полосы карбонатной группы в

области $1550\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ в спектрах МП, прокаленных при 600, 700 и 900 °С (рис. 4.6), выше, чем интенсивности в соответствующих спектрах ИП, при тех же условиях (рис. 4.5). Декарбонизация ИП и МП достигается в результате прокаливания при 1100-1200 °С в течение 3 ч. Полоса деформационных колебаний ОН-групп при 1632 см^{-1} (рис. 4.5) указывает на присутствие молекулярной воды в спектре ИП, прокаленного при 700 °С [193].

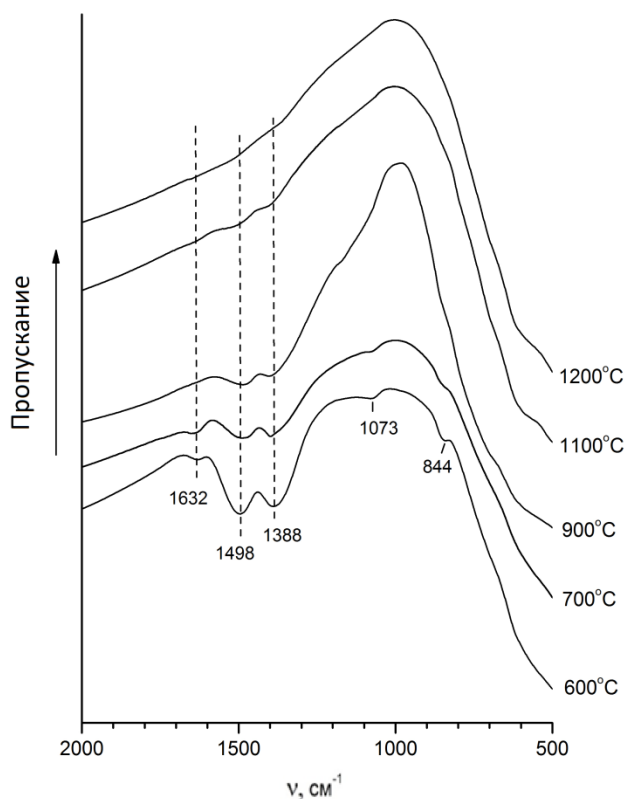


Рисунок 4.5 – ИК-спектры ИП после термической обработки при различных температурах

Для ИП и МП окончательная потеря массы по данным ТГ (рис. 4.3) и (рис. 4.4) составляет 21,05% и 15,87% соответственно. Содержание CO_2 в ИП и МП составляет 6,31 мас.% и 6,97 мас.% соответственно. На основании этих данных можно рассчитать, что для ИП молярные отношения $\text{H}_2\text{O}/\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и $\text{CO}_2/\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ равны 6,31 и 1,11 соответственно. Аналогичные значения для МП составляют 3,58 и 1,15 соответственно. Следовательно, как и в случае соосажденного прекурсора $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ в работе [197], механоактивация прекурсора $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ приводит к его

частичной дегидратации и незначительной карбонизации вследствие реакции с атмосферным углекислым газом.

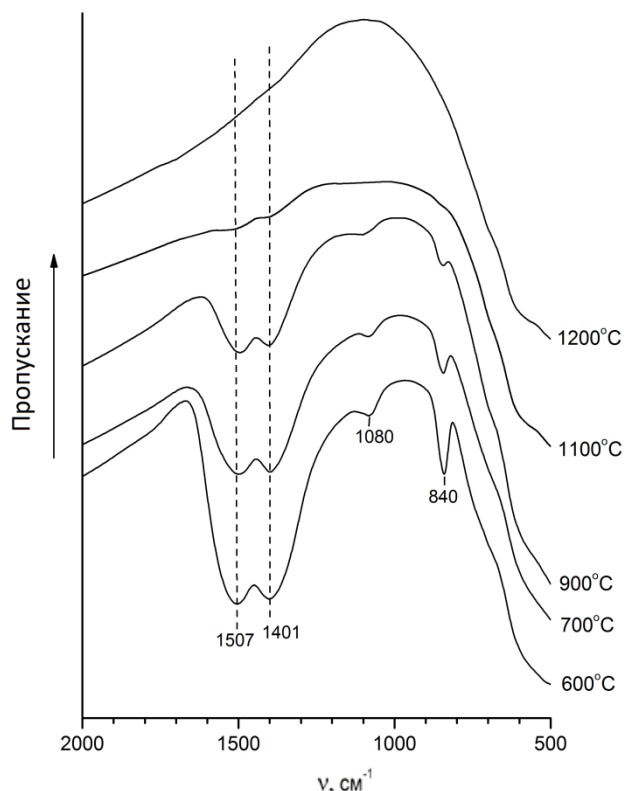


Рисунок 4.6 – ИК-спектры МП после термической обработки при различных температурах

4.3. Исследование исходного и механически активированного прекурсоров, прокаленных при различных температурах, методом РФА

На рис. 4.7 представлены рентгенограммы ИП и МП, прокаленных при разных температурах. Рентгенограмма ИП, прокаленного при 600 °С, содержит широкие пики, приписываемые $Gd_2Zr_2O_7$ со структурой разупорядоченного флюорита [40, 198] (рис. 4.7, а). МП, прокаленный при той же температуре, практически рентгеноаморфен (рис. 4.7, б). Это согласуется с данными ДТА для ИП и МП. Экзотермический пик ДТА, указывающий на кристаллизацию $Gd_2Zr_2O_7$ из ИП, центрирован при 651 °С (рис. 4.3). Подобный пик для МП центрирован при температуре 749 °С (рис. 4.4), что примерно на 100 °С выше, чем у ИП. При температурах прокаливания в области 700-1200 °С МП (рис. 4.7, б), проявляет более

высокую степень кристалличности по сравнению с ИП (рис. 4.7, а). Это указывает на то, что МА прекурсора ускоряет кристаллизацию $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Можно предположить, что кристаллизация $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ из МП усиливается в области 700-800 °С (рис. 4.7, б) одновременно с разложением CO_3 -групп и удалением углекислого газа в соответствии с данными ТГ (рис. 4.4). 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. 3.1), приводит к образованию $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ со структурой флюорита (рис. 4.7). Вместе с тем, по данным ИК-спектроскопии, в отличие от твердофазного синтеза (рис. 3.2), в спектрах, прокаленных ИП и МП нет полос поглощения в области 520-500 см^{-1} (рис. 4.5 и 4.6), что, вероятно, указывает на отсутствие нанодоменов P- $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [199, 200].

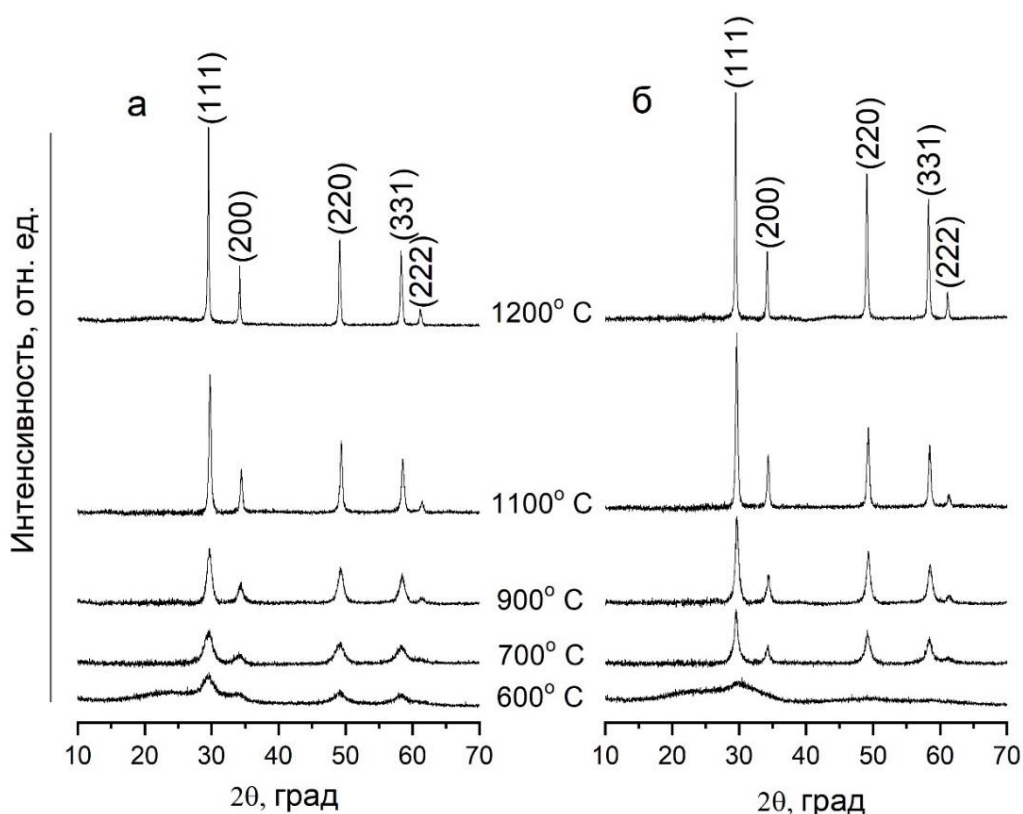


Рисунок 4.7 – Рентгенограмма ИП (а) и МП (б) после термической обработки при различных температурах в течение 3 ч. Указаны индексы фазы F- $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (ICDD № 01-080-0471)

В соответствии с данными работ [33, 40, 59, 68] изотермическая термобработка прекурсоров при температурах до 1200 °С приводит к образованию разупорядоченного $\text{F-Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (флюоритового типа) (рис. 4.7, а). В работе [33] было изучено образование нанокристаллического $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, используя комбинацию рентгеновской дифракции и рентгеновской спектроскопии с синхротронным излучением. В работе [33] было показано, что изотермическое прокаливание аморфного прекурсора, полученного соосаждением гидроксидов Zr и Gd, приводит к образованию кристаллитов разупорядоченного флюорита, содержащих первичные ядра (кластеры) фазы пироклора. Повышение температуры прокаливания сопровождалось одновременным ростом кристаллитов флюоритовой структуры и нанодоменов пироклора. В рентгенограммах, приведенных в работе [33], проявляются рефлексы сравнительно больших пироклорных доменов (>3-5 нм) для прекурсора, прокаленного при температурах больше 1200 °С.

Как указано выше, в условиях окружающей среды стабильная кристаллическая решетка $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ представляет собой упорядоченный пироклор. Считается, что стабилизация $\text{F-Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ при комнатной температуре связана с небольшой энтальпией перехода пироклора к флюориту в $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (~10 кДж/моль при 25 °С) [187], условиями обработки (например, механическое измельчение, которое способствует образованию разупорядоченных структур) [30] и высокой поверхностной энергией, присущей нанокристаллическим порошкам [198]. Не исключается вероятность, что карбонатные группы, присутствующие в прокаленных прекурсорах, о чём свидетельствуют данные ИК-спектров (рис. 4.5 и 4.6), также могут способствовать более низкой температурной стабилизации $\text{F-Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Подобным образом, образование тетрагональной фазы ZrO_2 (которая стабильна при температурах свыше 1170 °С), полученной при прокаливании аморфного гидроксида Zr в интервале температур 350-700 °С, объясняется стабилизирующим эффектом остаточной структурной воды, присутствующей в наночастицах ZrO_2 [196].

Средний размер кристаллитов $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (D) был оценен по уширению линии дифракционного пика (111) ($2\theta = 29,36^\circ$) с использованием формулы Шеррера (3.5)

[189] (рис. 4.8). Из рисунка 4.8 видно, что значение D увеличивается с ростом температуры в диапазоне 10-48 нм и 17-56 нм для ИП и МП соответственно. Эти значения согласуются с размером кристаллитов $Gd_2Zr_2O_7$, который был синтезирован из гидроксидного прекурсора в работе [33].

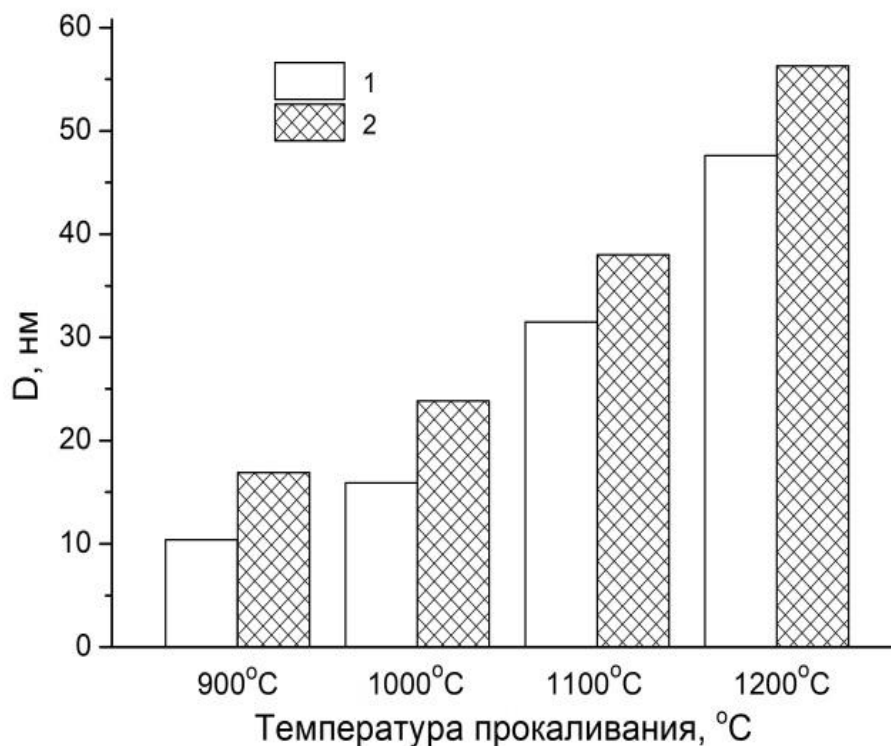


Рисунок 4.8 – Средний размер кристаллитов (D) $Gd_2Zr_2O_7$ после прокаливания ИП (1) и МП (2) при различных температурах

4.4. Исследование $Gd_2Zr_2O_7$, полученного прокаливанием исходного и механически активированного прекурсоров, методами ПЭМ и СЭМ

ПЭМ-изображения порошков $Gd_2Zr_2O_7$, полученных прокаливанием ИП и МП при 1100 °C, представлены на (рис. 4.9, а, 4.10, а). $Gd_2Zr_2O_7$, синтезированный из ИП (рис. 4.9, а) состоит из более плотно агрегированных кристаллитов (первичных частиц), по сравнению с кристаллитами в образце, полученном из МП (рис. 4.10, а). ПЭМ-изображение $Gd_2Zr_2O_7$, полученного из МП (рис. 4.10, б), показывает, что первичные частицы хорошо окристаллизованы и границы между ними четко различимы, что указывает на относительно слабую агрегацию. Первичные частицы $Gd_2Zr_2O_7$, полученные из ИП (рис. 4.9, б), напротив,

объединяются в прочные агрегаты, в которых отчетливо видны лишь несколько кристаллитов. Из рис. 4.9, а и 4.10, а также видно, что размер кристаллитов $Gd_2Zr_2O_7$, полученных путём прокаливания ИП и МП при 1100 °С, согласуется с оценкой по данным РФА (рис. 4.8).

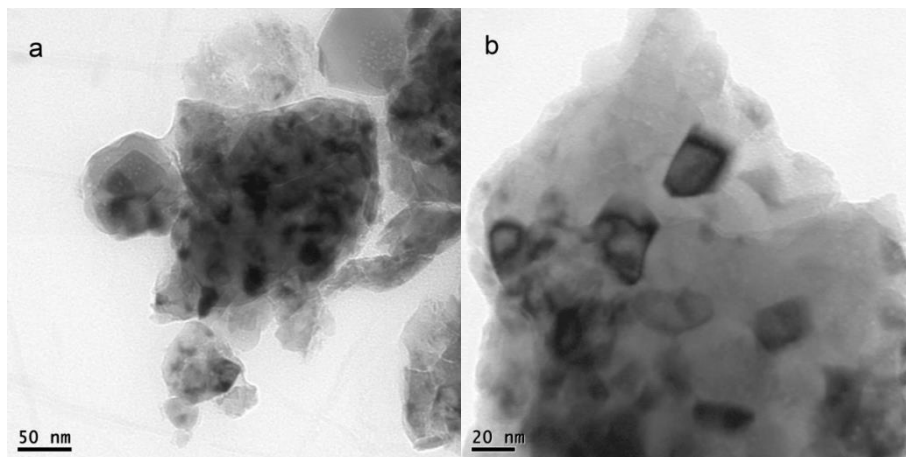


Рисунок 4.9 – ПЭМ-изображение $Gd_2Zr_2O_7$, полученного прокаливанием ИП при 1100 °С

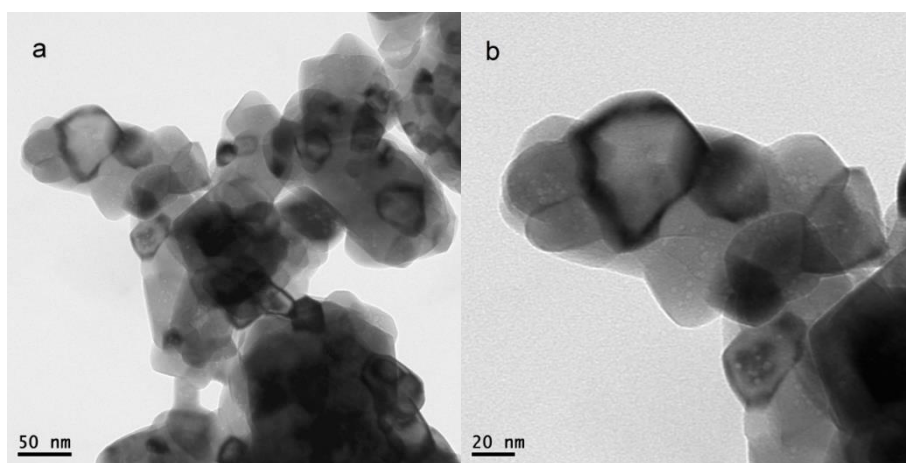


Рисунок 4.10 – ПЭМ-изображение $Gd_2Zr_2O_7$, полученного прокаливанием МП при 1100 °С

На рис. 4.11, 4.12 представлены СЭМ-изображения $Gd_2Zr_2O_7$, полученные прокаливанием при 1100 °С ИП и МП соответственно. Хорошо видно, что размер частиц порошка $Gd_2Zr_2O_7$, полученного из ИП (рис. 4.11), существенно больше, в сравнении с полученным из МП (рис. 4.12).

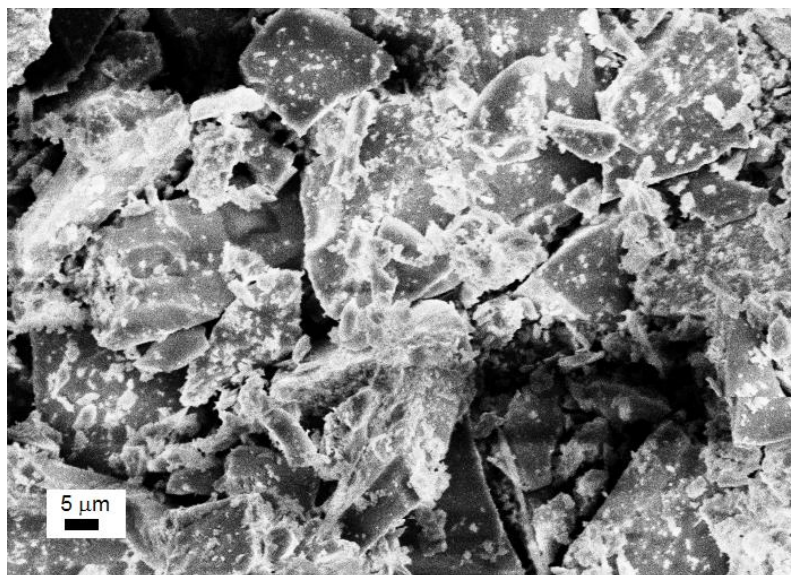


Рисунок 4.11 – СЭМ-изображение $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, полученного прокаливанием ИП при 1100 °C

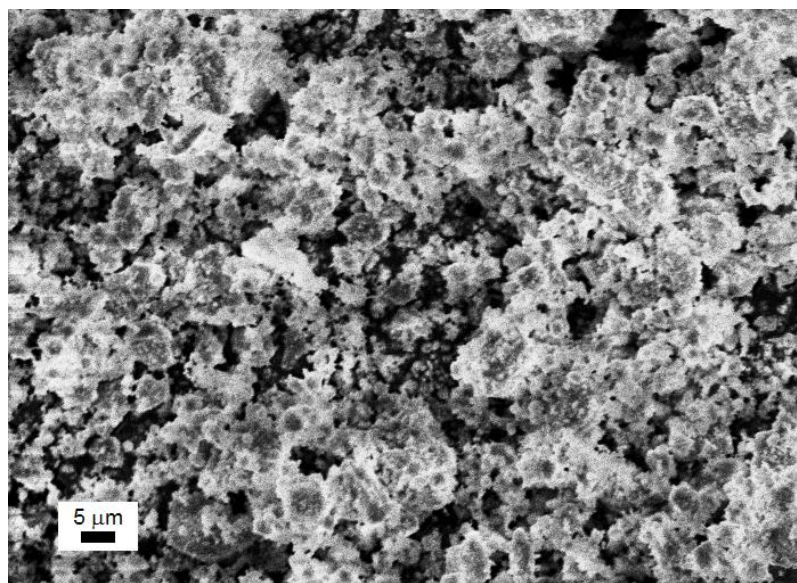


Рисунок 4.12 – СЭМ-изображение $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, полученного прокаливанием МП при 1100 °C

4.5. Исследование зависимости удельной поверхности порошков $Gd_2Zr_2O_7$, полученных из исходного и механически активированного прекурсоров, от температуры прокаливания

Площади удельной поверхности по БЭТ ($S_{уд}$) образцов $Gd_2Zr_2O_7$, полученных изотермическим нагревом ИП и МП при 900-1200 °С, представлены на рис. 4.13. Как и в случае соосажденного прекурсора $La_2Zr_2O_7$ [197], порошки $Gd_2Zr_2O_7$, полученные из МП, обладают в 5-7 раз большей $S_{уд}$ 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. Более высокие значения $S_{уд}$ порошков способствуют, в частности, повышению спекаемости и получению плотной керамики с однородной микроструктурой.

Относительно низкая площадь поверхности порошков $Gd_2Zr_2O_7$ ($<3 \text{ м}^2/\text{г}$) объясняется развитием частиц более крупных размеров из-за коалесценции мелких зерен при прокаливании при повышенных температурах. Снижение температуры прокаливания ниже 900 °С (данные не приведены) привело к увеличению площади поверхности $Gd_2Zr_2O_7$ по БЭТ. Однако, как показано выше, при более низких температурах прокаливания наблюдалось неполное удаление летучих компонентов из образцов.

Из значений удельной поверхности можно определить средний размер частиц (D_s) $Gd_2Zr_2O_7$ в нм по формуле (2.1). Так, $Gd_2Zr_2O_7$, полученный путём прокаливания ИП и МП при 1100 °С, характеризуется следующими значениями $S_{уд}$: 0,20 и 1,67 $\text{м}^2/\text{г}$ соответственно (рис. 4.13). Эти значения соответствуют средним размерам частиц (D_s) 4290 и 514 нм. Полученные значения среднего размера частиц $Gd_2Zr_2O_7$ согласуются с данными СЭМ-изображений (рис. 4.11, 4.12) [201].

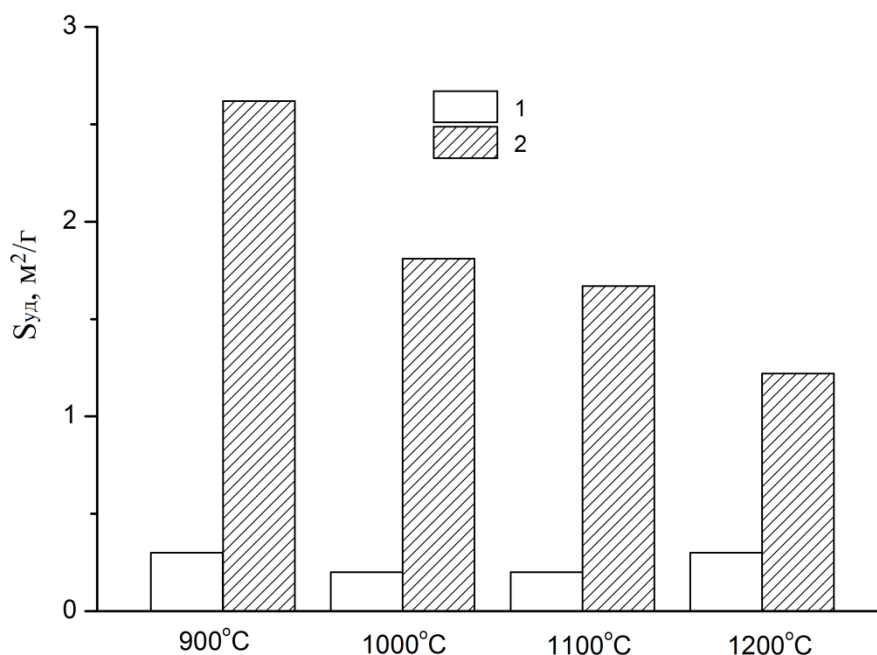


Рисунок 4.13 – Удельные поверхности ($S_{уд}$) порошков $Gd_2Zr_2O_7$ после прокаливания ИП (1) и МП (2) при различных температурах [201]

Выводы по главе 4

1. Проведен синтез нанокристаллического $Gd_2Zr_2O_7$ из гидроксидного прекурсора, полученного путем совместного осаждения гидроксидов циркония и гадолиния. На основе данных ИК-спектроскопии и термического анализа показано, что при соосаждении гидроксидов Zr и Gd происходит их взаимодействие на молекулярном уровне. В ходе получения прекурсора происходит его карбонизация в результате реакции с атмосферным CO_2 .

2. Проведена МА гидроксидного прекурсора $Gd_2Zr_2O_7$ в ЦПМ АГО-2 при 20 g в течение 30 мин. По данным РФА прокаливание как исходного, так и МА-прекурсора в интервале 700-1200 °C в течение 3 ч приводит к формированию нанокристаллического цирконата гадолиния со структурой разупорядоченного флюорита.

3. Применение МА прекурсора ускоряет кристаллизацию нанокристаллического цирконата гадолиния при термообработке в интервале 1100-

1200 °С в сравнении с исходным прекурсором, что согласуется с данными термического анализа.

4. С использованием формулы Шеррера определены размеры кристаллитов $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, полученного при прокаливании исходного и МА-прекурсора в интервале температур 900-1200 °С. Размеры нанокристаллитов в согласии с данными ПЭМ находятся в диапазоне 10-48 нм и 17-56 нм для исходного и МА-прекурсора соответственно.

5. Предварительная МА гидроксидного прекурсора позволяет получать порошки нанокристаллического цирконата гадолиния с удельной поверхностью в 5-7 раз большей по сравнению с аналогичными порошками без применения МА. Это объясняется повышенной гомогенизацией МА-прекурсора и более равномерной кристаллизацией $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ при термической обработке, что подтверждается данными СЭМ.

5. ВЛИЯНИЕ КАРБОНИЗАЦИИ ПРЕКУРСОРА, ПОЛУЧЕННОГО ОБРАТНЫМ ОСАЖДЕНИЕМ ГИДРОКСИДОВ ЦИРКОНИЯ И ГАДОЛИНИЯ, НА СИНТЕЗ $Gd_2Zr_2O_7$

5.1. Определение зависимости содержания CO_2 в прекурсор $Gd_2Zr_2O_7$ от времени его барботирования

В данной 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. Зависимость содержания CO_2 в прекурсор от времени его барботирования приведена в таблице 5.1, из которой видно, что практически полное насыщение углекислым газом проходит примерно за 40 ч. Содержание CO_2 в полностью карбонизированном прекурсор после 59 ч барботирования (далее обозначен как КП) составило 13,4%, что более чем в 2 раза больше, чем в ИП.

Таблица 5.1 – 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

МА полностью карбонизированного прекурсора описана в параграфе 2.1.7. Механоактивированный карбонизированный прекурсор далее обозначен как МКП.

5.2. Исследование исходного, карбонизированного и механоактивированного карбонизированного прекурсоров методами РФА и ИК спектроскопии

По данным РФА ИП практически рентгеноаморфен (рис. 5.1, кривая 1), в то время как в прекурсор после 17 ч барботирования CO_2 (рис. 5.1, кривая 2) наблюдается образование среднего карбоната гадолиния $Gd_2(CO_3)_3 \cdot nH_2O$ ($n=2-3$)

(PDF № 37-0559). При увеличении времени барботирования до 59 ч (рис. 5.1, кривая 3) растут интенсивности пиков карбоната гадолиния и уменьшается аморфный фон, что свидетельствует о большей карбонизации гидроксида Gd. МА приводит к полной аморфизации образовавшегося при карбонизации $Gd_2(CO_3)_3 \cdot nH_2O$ (рис. 5.1, кривая 4).

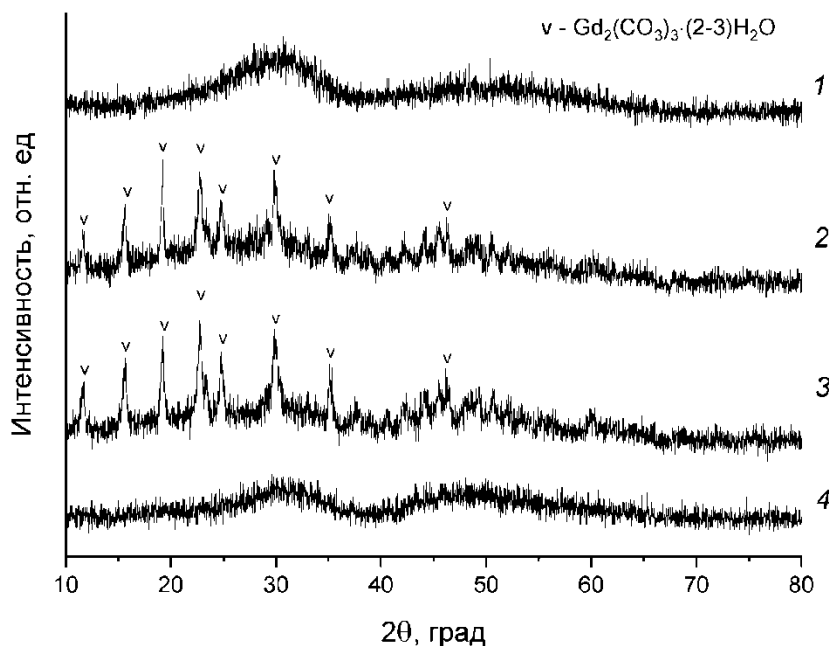


Рисунок 5.1 – Рентгенограммы без термической обработки: 1 – ИП; 2 – прекурсор после 17 ч барботирования CO_2 ; 3 – прекурсор после 59 ч барботирования (КП); 4 – механоактивированный карбонизированный прекурсор (МКП)

На рис. 5.2 представлены ИК-спектры прекурсоров. Спектр ИП (рис. 5.2, кривая 1) заметно отличается от спектров, карбонизированных прекурсоров (рис. 5.2, кривые 2 и 3). При этом в согласии с данными РФА (рис. 5.1) положение и форма полос поглощения в спектре КП (рис. 5.2, кривая 2) очень близки к таковым в спектре $Gd_2(CO_3)_3 \cdot nH_2O$ [202].

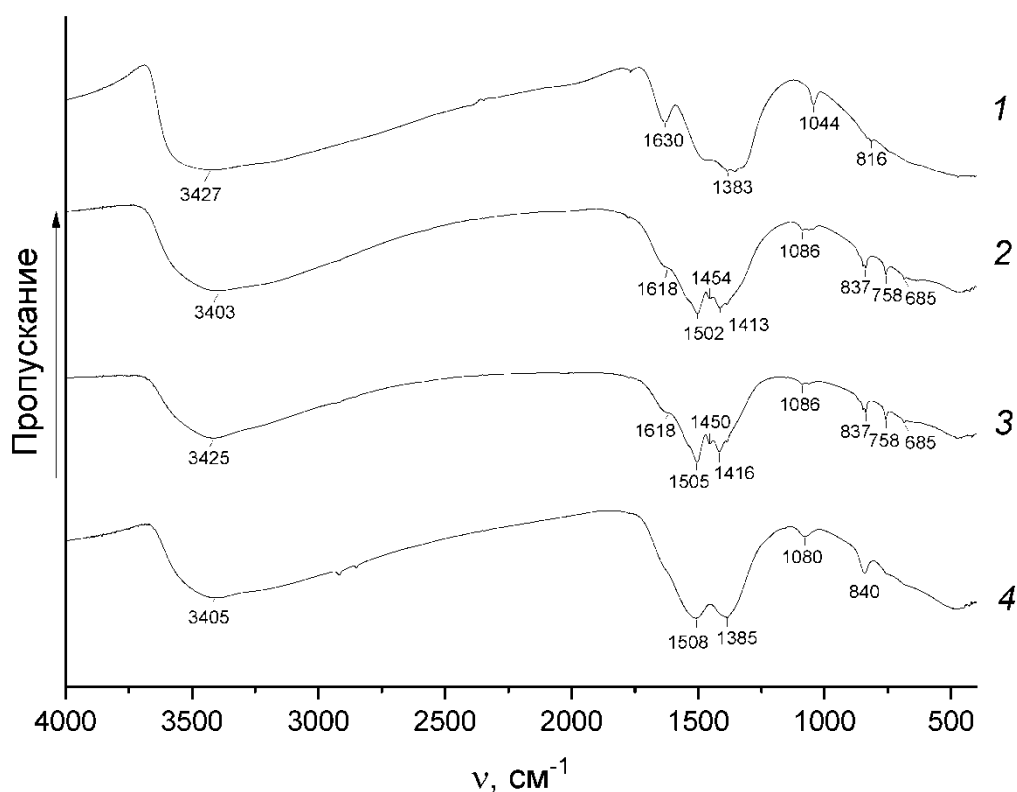


Рисунок 5.2 – ИК-спектры: 1 – ИП; 2 – прекурсор после 17 ч барботирования CO_2 ; 3 – КП; 4 – МКП

Интенсивные двойные полосы поглощения в области $1550\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ в спектрах всех образцов (рис. 5.2) соответствуют валентным колебаниям CO_3^{2-} -группы. Появление этой группы обусловлено карбонизацией прекурсора в результате взаимодействия с атмосферным углекислым газом (в случае с ИП), а также за счет барботирования CO_2 (для карбонизированных прекурсоров). Примечательно, что в спектре МКП (рис. 5.2, кривая 4) форма полосы валентных колебаний CO_3^{2-} -группы и положения соответствующих максимумов поглощения существенно отличаются от таковых в спектре КП (рис. 5.2, кривая 3). Это отражает значительное изменение окружения карбонатных групп в МКП под влиянием интенсивных механических воздействий, связанное, по-видимому, с взаимодействием CO_3^{2-} с ионами металлов и на молекулярном уровне.

Для карбонизированных прекурсоров, по сравнению с ИП, интенсивность полосы валентных колебаний OH^- -группы в области $3700\text{--}3300\text{ см}^{-1}$ снижается

относительно интенсивности полосы CO_3^{2-} -группы в области $1550\text{--}1300\text{ см}^{-1}$, что указывает на рост содержания карбонатных ионов и, возможно, на дегидратацию. Также следует отметить, что в спектре ИП (рис. 5.2, кривая 1) присутствует полоса при 1630 см^{-1} , соответствующая деформационным колебаниям ОН-групп [193]. В спектрах карбонизированных прекурсоров (рис. 5.2, кривые 2 и 3) и, особенно, в спектре МКП (рис. 5.2, кривая 4) интенсивность данной полосы существенно меньше. Это указывает на содержание в модифицированных прекурсорах заметно меньшего количества молекулярной воды, в отличие от ИП [193].

По данным РФА прокаливание при $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ИП и МКП приводит к образованию фазово-чистого $\text{F-Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (рис. 5.3, кривые 1 и 3). Образец КП после термической обработки при $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 5.3, кривая 1) представляет собой смесь Gd_2O_3 и твердого раствора $\text{ZrO}_2\text{--Gd}_2\text{O}_3$ со структурой $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (рис. 5.3, кривая 2). Следовательно, карбонизация совместно осажденных гидроксидов препятствует полному синтезу $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ при последующем прокаливании. Причиной является, вероятно, увеличение степени гетерогенности прекурсора после барботирования CO_2 за счет перехода гадолиния из аморфной смеси гидроксидов в отдельную кристаллическую фазу $\text{Gd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Таким образом, насыщение углекислым газом 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.

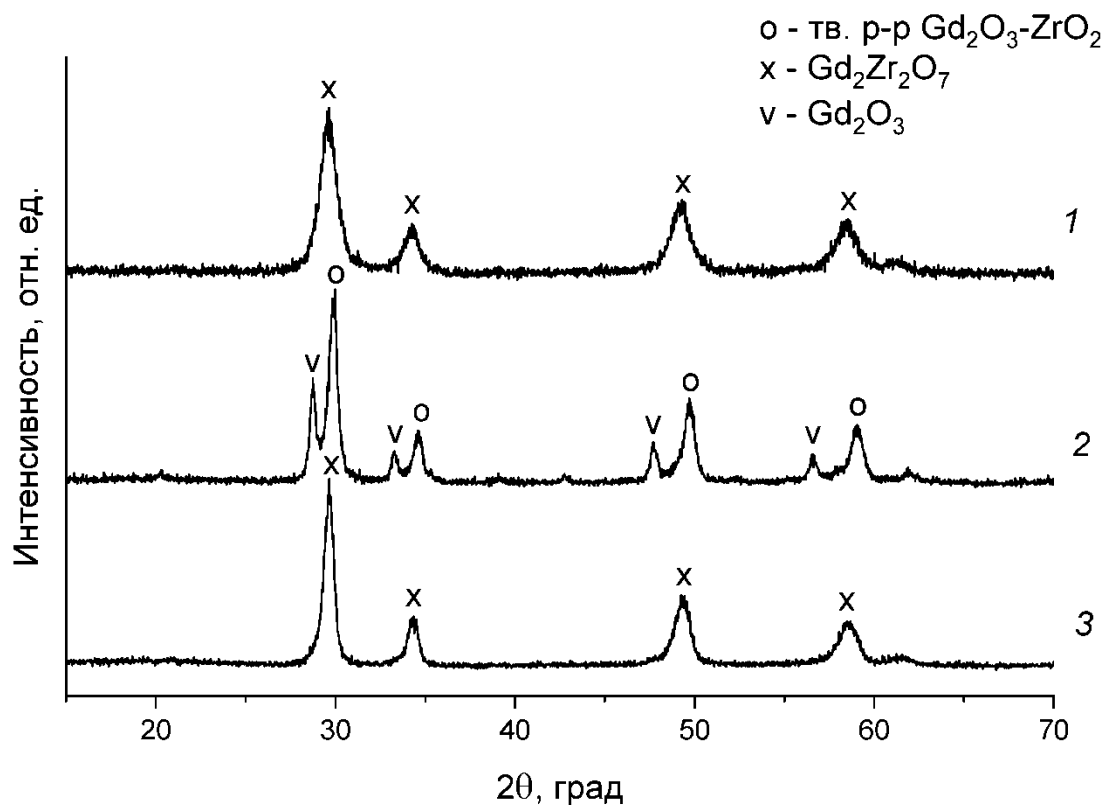


Рисунок 5.3 – Рентгенограммы прекурсоров, прокаленных при 900 °С в течение 3 ч: 1 – ИП; 2 – КП; 3 – МКП

Обработка КП в мельнице не только аморфизует карбонат гадолиния и увеличивает степень гомогенности прекурсора, но и, по-видимому, приводит, по данным ИК спектроскопии (рис. 5.2), к молекулярному взаимодействию ионов Zr, Gd и CO_3^{2-} , что способствует полному синтезу $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ при дальнейшей термообработке (рис. 5.3, кривая 3).

5.3. Исследование полностью карбонизированного и механоактивированного карбонизированного прекурсоров методом комплексного термического анализа

Результаты термического анализа КП и МКП представлены на рис. 5.4 и 5.5 соответственно. На кривых ДТА эндотермические пики при 110 °С (рис. 5.4) и

115 °C (рис. 5.5), связанные с пиками ДТГ, соответствуют удалению адсорбированной воды.

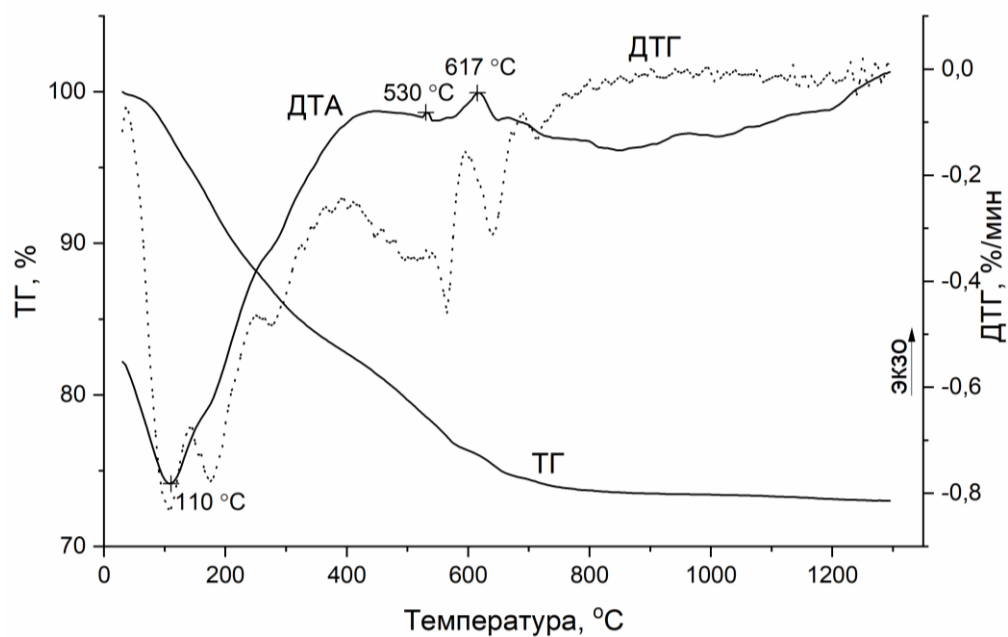


Рисунок 5.4 – Кривые ДТА, ТГ и ДТГ для карбонизированного прекурсора (КП) после 59 ч барботирования CO_2

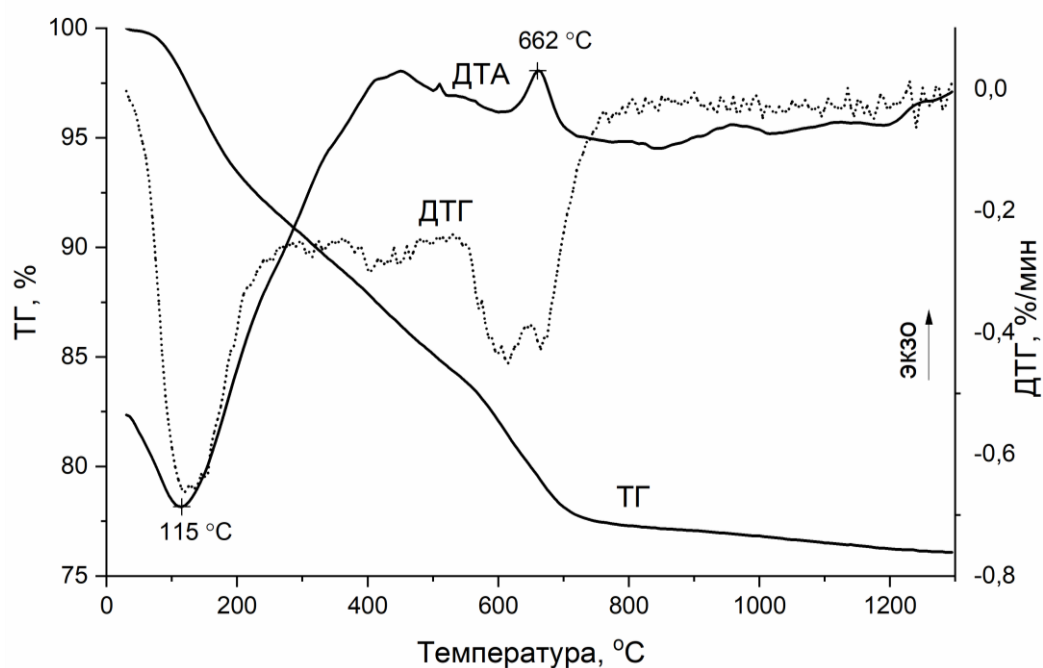


Рисунок 5.5 – Кривые ДТА, ТГ и ДТГ для механоактивированного карбонизированного прекурсора (МКП)

Экзопики на кривой ДТА для КП в области 500-700 °С (рис. 5.4), вероятно, отвечают кристаллизации как твердого раствора $\text{ZrO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ со структурой $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, так и Gd_2O_3 в согласии с данными РФА (рис. 5.3, кривая 2). Следует отметить, что полное разложение карбоната гадолиния с образованием Gd_2O_3 происходит при температурах, не превышающих 520-580 °С [202]. Экзотермический пик на кривой ДТА для МКП при 662 °С (рис. 5.5) указывает на кристаллизацию $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

В таблице 5.2 приведены данные по содержанию CO_2 в прекурсорах по потерям массы при их прокаливании. Расчет на основе содержания CO_2 в КП и данных ТГ (рис. 5.4) показывает, что мольное отношение $\text{CO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3$ в КП равно 2,46, что на 18% меньше аналогичного значения для $\text{Gd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, которое равно 3. Пониженное значение степени карбонизации КП по сравнению с теоретическим в случае полного перевода гидроксида гадолиния в карбонат подтверждает гипотезу о взаимодействии Gd и Zr на молекулярном уровне при соосаждении гидроксидов [201, 203].

Таблица 5.2 – Содержание CO_2 в прекурсорах и данные по потерям массы при их прокаливании (в мас.%)

Прекурсор	CO_2	Потери массы в интервале 600-1300 °С, мас.%	Полные потери массы при прокаливании, мас.%
ИП	6,31	2,69	21,05
КП	13,4	3,32	26,98
МКП	14,2	5,99	23,91

По данным ТГ потери массы в интервале 600-1300 °С, которые можно отнести к удалению CO_2 в результате разложения карбонатных групп, равны для ИП – 2,69%, для КП – 3,32%, а МКП – 5,99%. Содержания CO_2 в КП (13,4%) и в МКП (14,2%) различаются лишь на 0,8% (таблица 5.2). С учетом этого можно сделать вывод о том, что карбонатные группы в МКП термически более устойчивы,

чем в КП. Косвенно это согласуется с данными ИК спектроскопии, указывающих на неэквивалентность карбонатных ионов в этих прекурсорах (рис. 5.2).

5.4. Исследование влияния автоклавной обработки на полностью карбонизированный и механоактивированный карбонизированный прекурсоры

На рис. 5.6 представлены данные РФА КП и МКП после автоклавной обработки. Основу обоих образцов составляют окси(гидрокси)карбонаты Gd и тетрагональный диоксид Zr. Видно, что МА карбонизированного прекурсора способствует уменьшению образования гидроксикарбоната гадолиния GdOHCO_3 . Следует отметить, что автоклавная обработка при 250 °C в течение 4 ч приводит к отдельной кристаллизации цирконий- и гадолинийсодержащих фаз, при этом $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ не образуется. Следовательно, данный метод не эффективен для синтеза цирконата гадолиния [203].

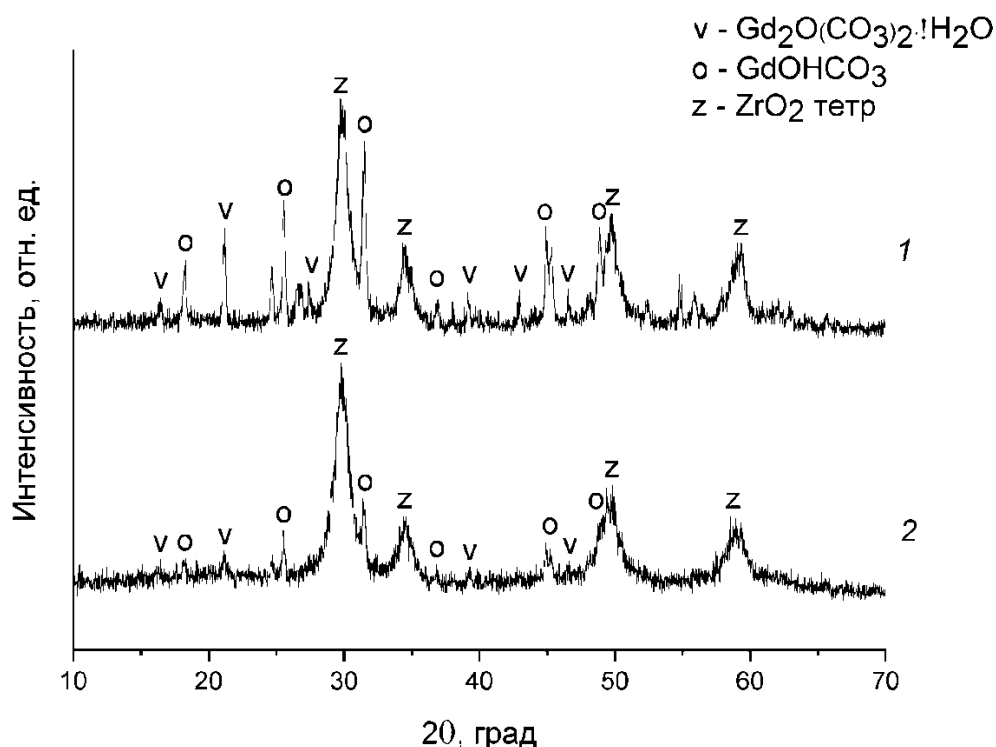


Рисунок 5.6 – Рентгенограммы МКП (1) и КП (2) после их автоклавной обработки при 250 °C. Твердые фазы: o - GdOHCO_3 (PDF № 24-0421); v - $\text{Gd}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (PDF № 43-0604); z - ZrO_2 (тетраг.) (PDF № 73-1441)

Выводы по главе 5

1. Проведены исследования по карбонизации гидроксидного прекурсора, полученного путем совместного осаждения гидроксидов циркония и гадолиния. Установлено, что Gd при карбонизации гидроксидного прекурсора частично переходит в средний карбонат $Gd_2(CO_3)_3 \cdot nH_2O$, двойные карбонаты с Zr при этом не образуются. Часть гадолиния (около 18%), вероятно, остается связанной с цирконием в рентгеноаморфной фазе.

2. С привлечением данных ИК спектроскопии и термического анализа показано, что при МА карбонизированного прекурсора происходит его гомогенизация с формированием метастабильной аморфной фазы, в которой ионы металлов и CO_3^{2-} -группы предположительно взаимодействуют на молекулярном уровне. Карбонатные группы в механоактивированном карбонизированном прекурсор термически более устойчивы, чем в карбонизированном прекурсор.

3. Произошедшее в ходе карбонизации прекурсора разделение Gd и Zr приводит к неполному синтезу $Gd_2Zr_2O_7$ при прокаливании при 900 °C. Аналогичное прокаливание исходного и механоактивированного карбонизированного прекурсоров позволяет получить фазово-чистый цирконат гадолиния со структурой разупорядоченного флюорита.

4. Автоклавная обработка карбонизированного и механоактивированного карбонизированного прекурсоров при 250 °C в течение 4 ч приводит к отдельной кристаллизации цирконий и гадолиний содержащих фаз, при этом $Gd_2Zr_2O_7$ не образуется.

6. ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИКИ $Gd_2Zr_2O_7$ ИЗ ГИДРОКСИДНОГО ПРЕКУРСОРА С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭИС

В данной главе представлено сравнительное исследование микроструктуры и механических свойств керамики $Gd_2Zr_2O_7$, полученной методом ЭИС из гидроксидных прекурсоров, синтезированных без и с использованием механоактивации. Впервые изучено влияние предварительной МА гидроксидного прекурсора на механические свойства керамики (микротвердость и модуль Юнга).

6.1. РФА и ИК-спектроскопический анализ керамики $Gd_2Zr_2O_7$, полученной методом ЭИС исходного и механически активированного прекурсоров

На рисунке 6.1 приведены рентгенограммы полученных керамик. Так же, как и в случае прекурсоров, структура всех керамик соответствует разупорядоченному флюориту. Все полученные керамики являются нанокристаллическими. Размеры областей когерентного рассеивания (ОКР), рассчитанные по данным РФА для керамики $Gd_2Zr_2O_7$, полученной методом ЭИС при 1300 и 1550 °C из ИП составил 50 и 56 нм соответственно, аналогичные значения в случае применения МП при 1300 и 1550 °C равны 50 и 57 нм соответственно.

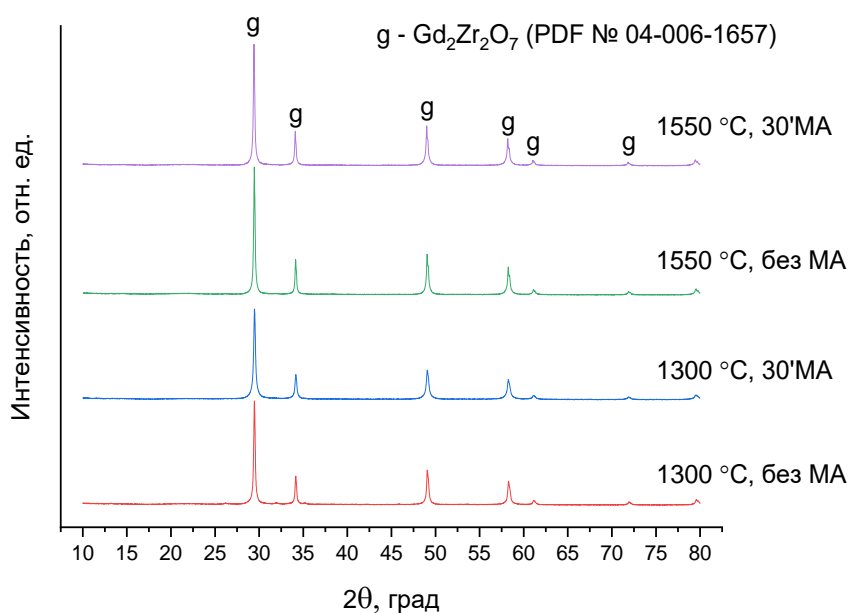


Рисунок 6.1 – Рентгенограммы образцов керамики $Gd_2Zr_2O_7$, полученной методом ЭИС при 1300 и 1550 °C из ИП и МП

Как отмечено выше, цирконат гадолиния со структурой пирохлора превращается во флюоритовую фазу при температуре около 1550 °С. Однако флюоритовая модификация может сохраняться при обычных условиях в зависимости от метода синтеза. При этом в объеме флюоритовой фазы на уровне нанодоменов может происходить формирование упорядоченной пирохлорной фазы, пики которой не видны в рентгенограммах. Из литературных данных известно [199, 200], что инфракрасная спектроскопия может быть очень чувствительным методом для обнаружения упорядоченных нанодоменов пирохлорной фазы в объеме флюоритной. Поскольку в ИК спектрах керамик отсутствует характеристичная для пирохлорной решетки $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ полоса поглощения 510 см^{-1} (рис. 2), можно сделать вывод, что нанодомены пирохлоровой фазы в них отсутствуют и структурный переход «флюорит-пирохлор» не происходит.

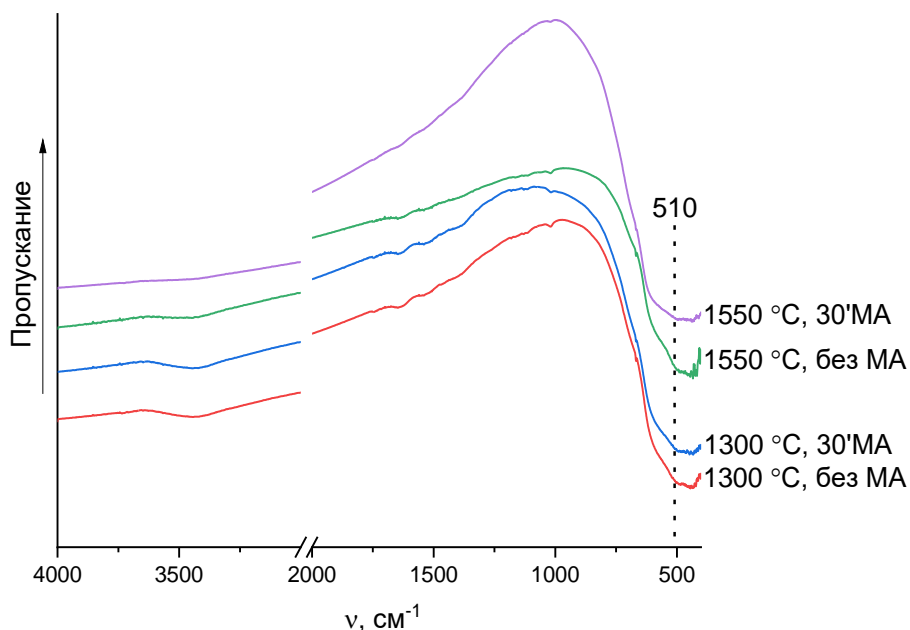


Рисунок 6.2 – ИК-спектры образцов керамики $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, полученной методом ЭИС при 1300 и 1550 °С из ИП и МП

6.2. Исследование механических характеристик керамики $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

Микротвердость (Н, ГПа) керамик $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ определяли методом сравнительной склерометрии, когда царапины наносятся поочередно на изучаемый материал и эталон, твердость которого известна [204]. В качестве меры твердости

использовался образец плавленого кварца, аттестованный на Государственном эталоне твердости (ГЭТ 31-2006) в ФГУП «ВНИИФТРИ». Царапание керамик $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ при нагрузках на индентор 5-20 мН и последующее сканирование поверхности осуществлялось одним и тем же зондом с индентором в виде трехгранной алмазной пирамидки (индентор Берковича) с радиусом закругления острия ~ 50 нм. В качестве примера на рис. 6.3 показаны поверхности образцов керамики на основе ИП и МП, полученных ЭИС при 1300 °С, после склерометрии.

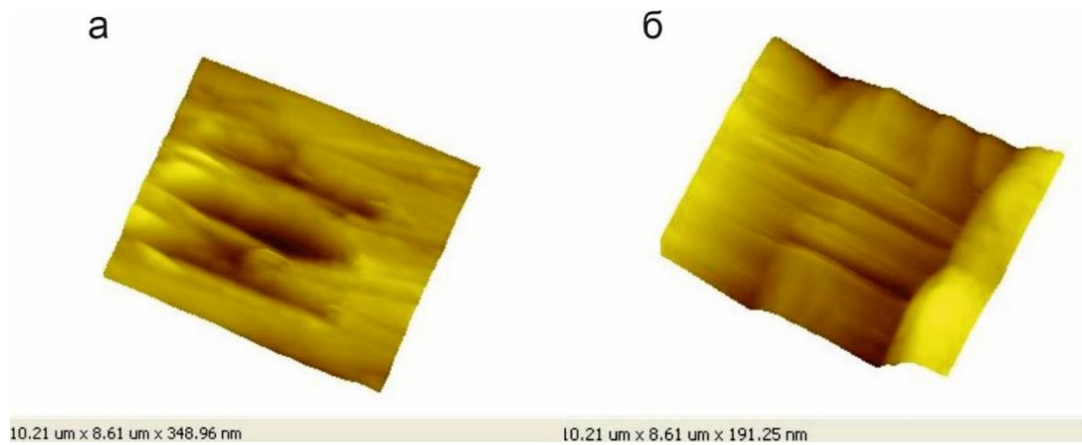


Рисунок 6.3 – Поверхность образцов керамики $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, полученных ЭИС при 1300 °С, после склерометрии: а – на основе исходного прекурсора (ИП); б – на основе МА-прекурсора (МП)

Поскольку движение острым углом вперед при царапании индентором Берковича аналогично выдавливанию отпечатка при испытании по Виккерсу, для расчетов пользовались моделью для случая индентирования пирамидой Викерса [204]. Значение твёрдости исследуемых материалов определяли по формуле:

$$H = k \cdot \frac{P}{b^2}, \quad (6.1)$$

где P – нормальное усилие, с которым была нанесена царапина, выраженное в Ньютонах; b – среднеарифметическое значение ширины царапины, выраженное в метрах; k – коэффициент формы индентора для данной ширины царапины. Коэффициент формы индентора k определяли, нанося царапины на меру с известной твёрдостью и рассчитывая по формуле:

$$k = \frac{H_c \cdot b^2}{P}, \quad (6.2)$$

где H_c – значение твёрдости меры.

Для измерения абсолютного значения модуля Юнга (E , ГПа) керамик пользовались методом силовой спектроскопии [205-207]. Методика измерения заключается в том, что индентор, колеблющийся в направлении нормали к поверхности образца с амплитудой менее 10 нм и частотой ~ 12 кГц, вводится в контакт с поверхностью. В качестве иглы индентора использовали трехгранную алмазную пирамиду с углом при вершине $\sim 60^\circ$, радиус закругления острия составляет ~ 100 нм. Значения модуля Юнга и коэффициента Пуассона иглы, используемые при вычислениях, равны $E = 1140$ ГПа и $\nu = 0,07$ соответственно. В результате взаимодействия индентора с материалом частота колебаний зонда возрастает по мере прижимания к поверхности. В соответствии с математическим описанием на основе модели Герца, угол наклона зависимости частоты колебаний от глубины внедрения (кривой подвода) пропорционален модулю упругости исследуемого материала [205, 206]. Значение модуля упругости определяли по соотношению углов наклона кривых подвода для исследуемого и эталонного материалов. Для каждого образца значения модуля Юнга определялись как среднее значение по 16-ти измерениям. Итоговые значения приведены в табл. 6.1.

Таблица 6.1 – Относительная плотность ($\rho_{\text{отн.}}$), микротвердость (HV) и модуль Юнга (E) керамик F-Gd₂Zr₂O₇, полученных различными методами

Прекурсор	Консолидация	$\rho_{\text{отн.}}$, %	HV, ГПа	E , ГПа	Лит.
ИП	ЭИС: 1300 °С, 40 МПа, 5 мин	95,9	6,2±1,3	205±3	Наши данные
МП	ЭИС: 1300 °С, 40 МПа, 5 мин	91,3	15,3±2,3	261±9	
ИП	ЭИС: 1550 °С, 40 МПа, 5 мин	98,9	8,2±1,4	272±3	
МП	ЭИС: 1550 °С, 40 МПа, 5 мин	99,0	9,2±1,1	298±11	
Сушка и сжиг. геля	ЭИС: 1300 °С, 70 МПа, 5 мин	97,4	8,8±0,4	–	[208]
Смесь оксидов	Твердоф. метод: 1600 °С, 10 ч	98,4	10,9±0,9	307±31	[209]
Смесь оксидов	Твердоф. метод: 1650 °С, 10 ч	99,0	6,0±0,3	214±5	[210]

По данным, приведенным в табл. 6.1, можно сделать вывод, что МА прекурсора способствует повышению механических характеристик керамик цирконата гадолиния. Максимальные значения микротвердости и модуля Юнга наблюдаются для керамик, полученных из МП при 1300 и 1550 °С соответственно. Для сравнения в табл. 6.1 приведены литературные данные по характеристикам керамик $F\text{-Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, 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 [208]. Твердофазный метод 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 [209, 210].

6.3. Исследование микроструктуры керамики $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ методом СЭМ

Микроструктуру керамики керамических образцов $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, приготовленных методом ЭИС с предварительной механоактивацией исходных порошков и без нее анализировали по СЭМ-изображениям с помощью программы ScanMaster. Программа позволяет выделять на изображении объекты, определять их характеристики и выполнять статистическую обработку совокупности выделенных объектов по выбранным критериям. В данном случае в качестве критерия оценки размера частиц керамики был выбран параметр Length – длина объекта – максимальное из значений длин 18 проекций объекта на плоскость.

По микрофотографиям керамики $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, полученной методом ЭИС при 1300 °С из ИП, видно, что поверхность почти беспористая, зерна четко не выделены (рис. 6.4). Поверхность керамики на основе МА-образца также беспористая, более гладкая и содержит меньше видимых дефектов (рис. 6.5).

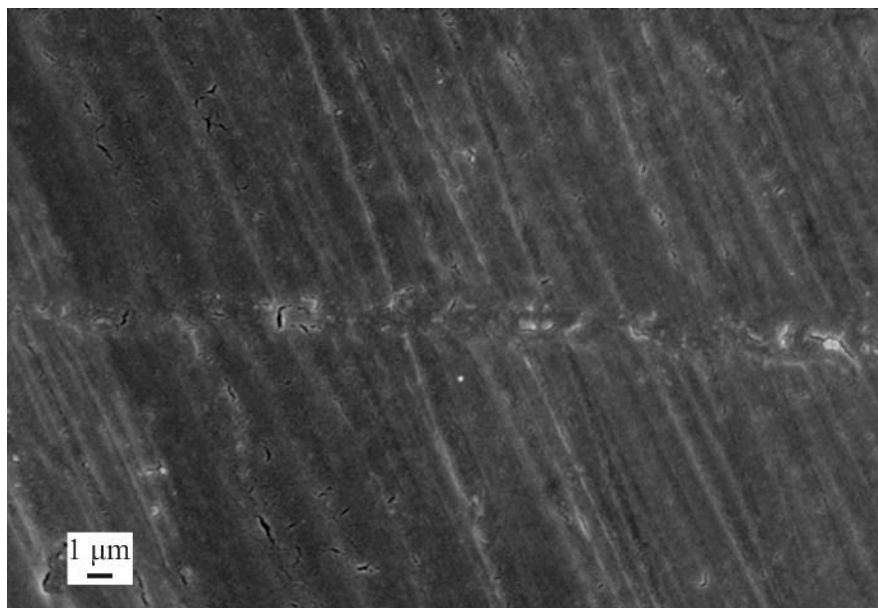


Рисунок 6.4 – Микрофотография керамики $Gd_2Zr_2O_7$, полученной методом ЭИС при 1300 °C из ИП

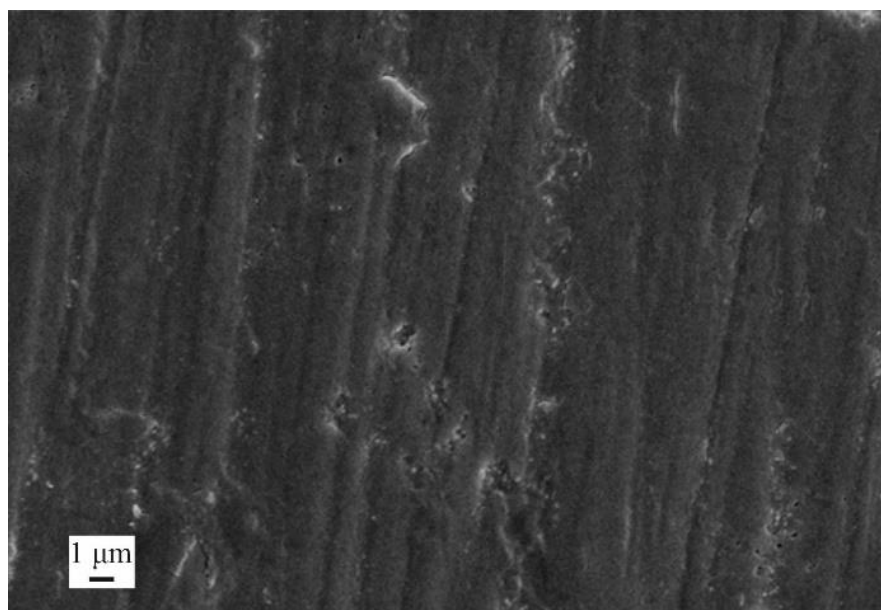


Рисунок 6.5 – Микрофотография керамики $Gd_2Zr_2O_7$, полученной методом ЭИС при 1300 °C из МП

Повышение температуры ЭИС до 1550 °C способствует усилению кристаллизации зерен. Керамика $Gd_2Zr_2O_7$, полученная при температуре 1550 °C на основе ИП, состоит из хорошо ограненных зерен размером 0,2-3,0 мкм (рис. 6.6 и

6.7). Средний размер зерен 0,4 мкм (рис. 6.7). По границам зерен имеют место микротрещины. Поры в керамике практически отсутствуют.

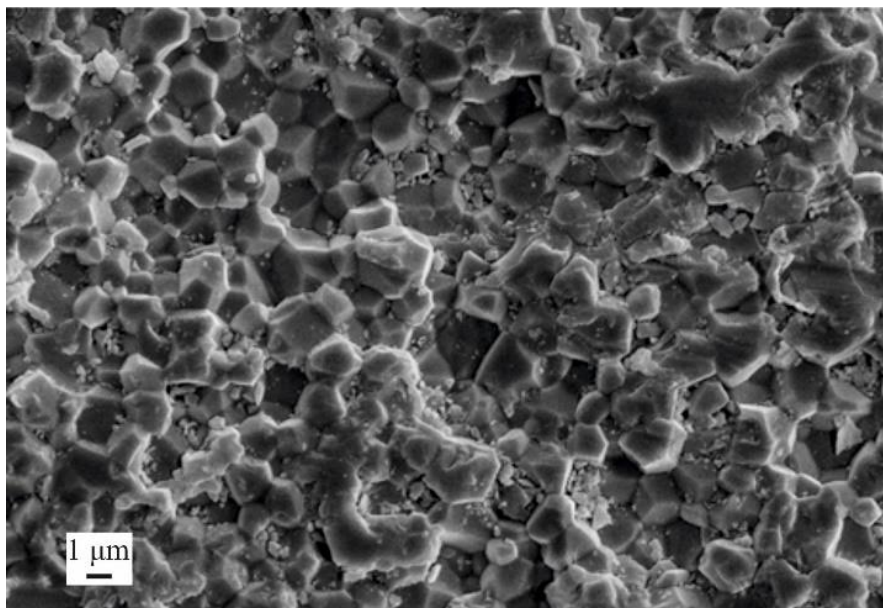


Рисунок 6.6 – Микрофотография керамики $Gd_2Zr_2O_7$, полученной методом ЭИС при 1550 °С из ИП

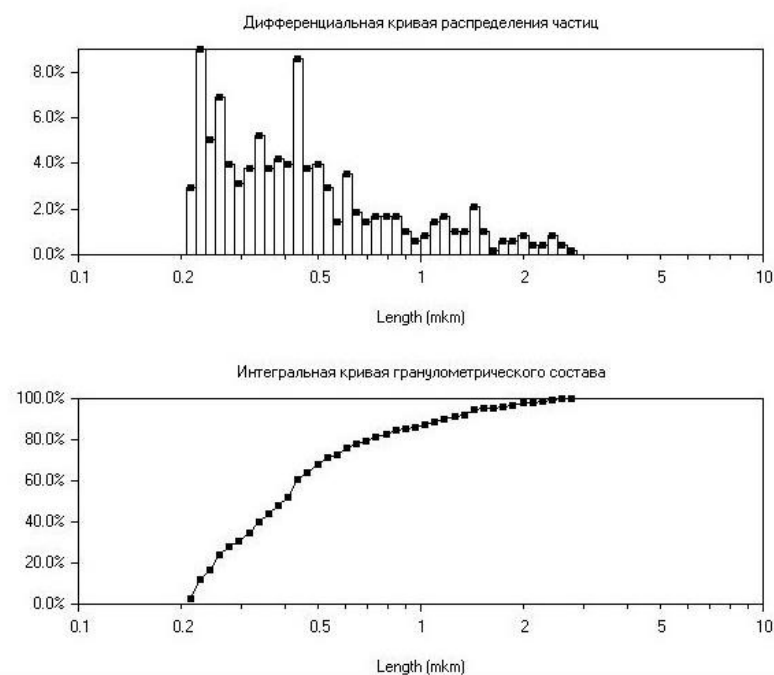


Рисунок 6.7 – Дифференциальная кривая распределения частиц и интегральная кривая гранулометрического состава керамики $Gd_2Zr_2O_7$, полученной методом ЭИС при 1550 °С из ИП

Керамические образцы $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ из прекурсора с предварительной МА содержат как минимум две морфологически различные структуры (рис. 6.8). В них наблюдаются участки с четко разделимыми ограниченными зернами размером от 0,1 до 1,5 мкм, и участки протяженностью до 8 мкм без выраженной зерновой структуры (рис. 6.8 и 6.9).

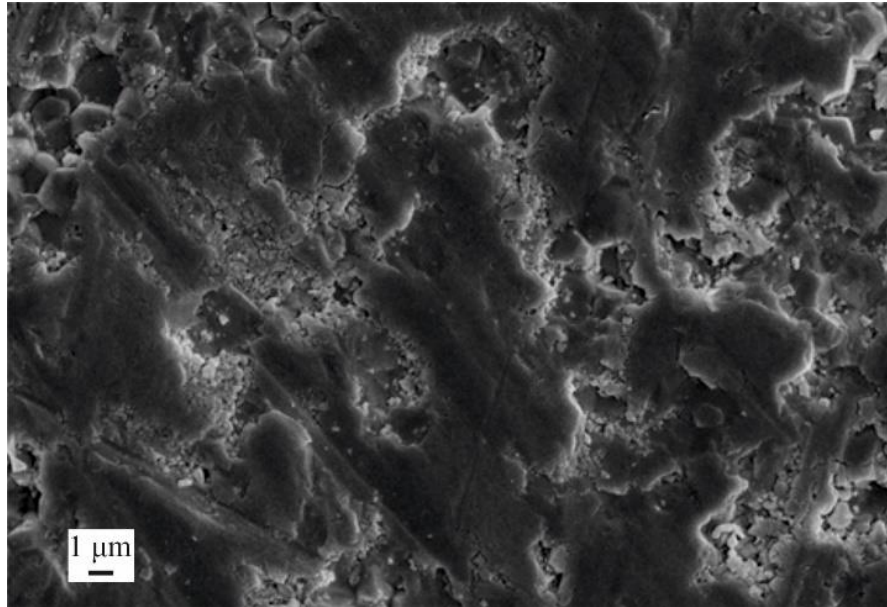


Рисунок 6.8 – Микрофотография керамики $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, полученной методом ЭИС при 1550 °С из МП

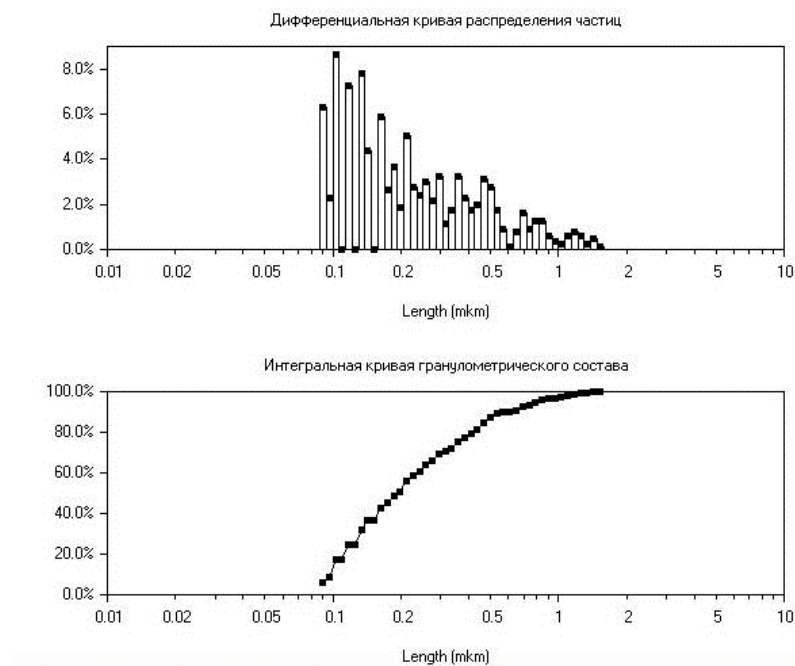


Рисунок 6.9 – Дифференциальная кривая распределения частиц и интегральная кривая гранулометрического состава керамики $Gd_2Zr_2O_7$, полученной методом ЭИС при 1550 °С из МП

Микрофотографии керамики $Gd_2Zr_2O_7$, полученной методом ЭИС при 1550 °С из ИП при большем увеличении (рис. 6.10), подтверждают, что поверхность беспористая. Наблюдаются черты хрупкого излома – кристаллическая структура и фасетки межзеренного скола [211-213]. Для образца на основе МП при таком же увеличении (рис. 6.11) четко видно сильное агломерирование зерен. Межзёренные границы практически незаметны на снимке, зёрна находятся в тесном контакте друг с другом. Поверхность этого образца по сравнению с образцом на основе ИП более гладкая и содержит меньше видимых дефектов. Раскалывание практически всегда проходило по межзеренным контактам, внутризеренные сколы наблюдаются крайне редко.

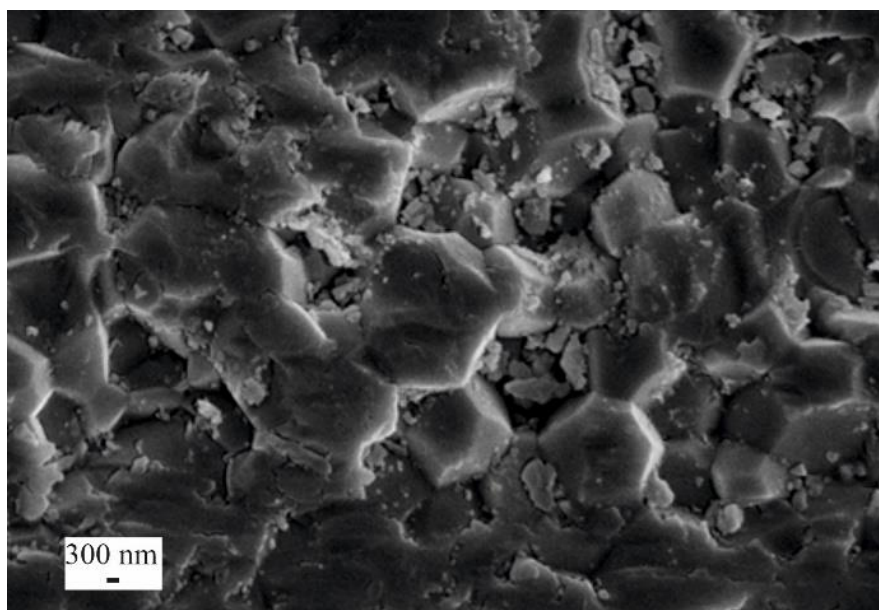


Рисунок 6.10 – Микрофотография керамики $Gd_2Zr_2O_7$, полученной методом ЭИС при 1550 °С из ИП

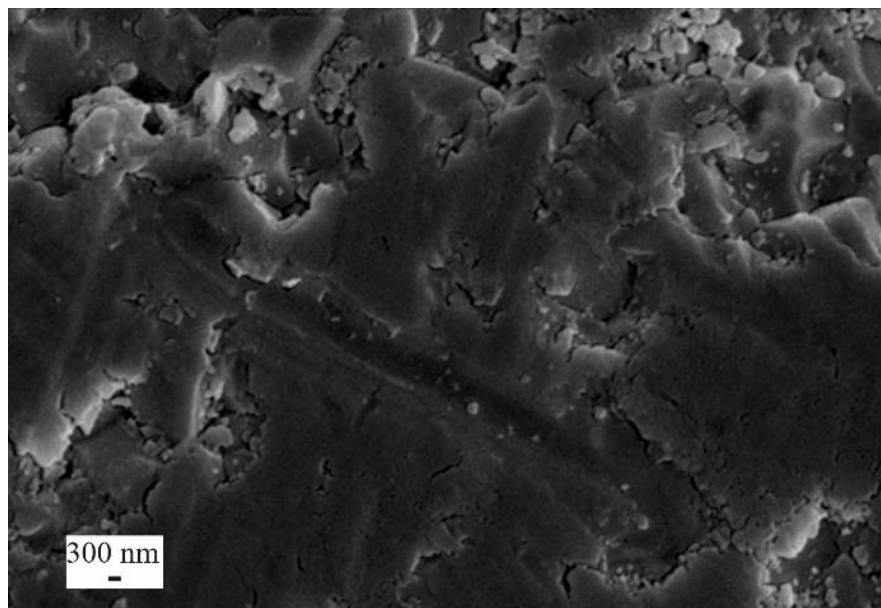


Рисунок 6.11 – Микрофотография керамики $Gd_2Zr_2O_7$, полученной методом ЭИС при 1550 °С из МП

Выводы по главе 6

1. Получена нанокристаллическая керамика $Gd_2Zr_2O_7$ из гидроксидного прекурсора с/без применения МА с использованием ЭИС при 1300 и 1500 °С. С повышением температуры ЭИС до 1500 °С плотность керамики возрастает до значений, близких к теоретическому (~99%).
2. Установлено, что МА прекурсора значительно улучшает механические свойства керамики. Наибольшие показатели микротвёрдости ($15,3 \pm 2,3$ GPa) и модуля Юнга (298 ± 11 ГПа) зафиксированы для керамик, полученных из механоактивированного прекурсора (МП) при температуре ЭИС 1300 °С и 1550 °С соответственно.
3. По данным СЭМ поверхность керамики $Gd_2Zr_2O_7$, полученной методом ЭИС из МП, более однородная, почти без выделения отдельных зерен, в отличие от керамики на основе ИП (без применения МА).
4. Сравнение полученных результатов с литературными данными по ЭИС-керамике $Gd_2Zr_2O_7$ показало, что наш прекурсор МП демонстрирует более высокую эффективность в увеличении микротвердости керамики по сравнению с

прекурсором, полученным методом сушки и сжигания геля [208]. Твердофазный синтез керамики цирконата гадолиния [209, 210] обеспечивает близкие значения микротвердости и модуля Юнга к нашим данным, однако он требует длительного высокотемпературного прокаливания, что не позволяет получить нанокристаллические образцы.

7. СИНТЕЗ ZrSiO_4 С ИЗОМОРФНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ Ce ИЗ ОКСИДОВ КРЕМНИЯ, ЦИРКОНИЯ И ЦЕРИЯ

В данной главе приведено описание синтеза твердых растворов на основе циркона $(\text{Zr,Ce})\text{SiO}_4$, перспективных для иммобилизации РАО, с применением механохимических подходов. Синтез основан на ранее установленной проф. Е.Г. Аввакумовым с соавт. возможности получения циркона ZrSiO_4 с высоким выходом, близким к 100%, в результате прокаливании при относительно низких температурах предварительно механоактивированной смеси ZrO_2 и гидратированного оксида кремния [154, 155].

7.1. Синтез циркона на основе композиции $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{ZrO}_2 + \text{CeO}_2$ с молярным отношением $\text{Si}:\text{Zr}:\text{Ce} = 1:0.95:0.05$

Исходную смесь $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{ZrO}_2 + \text{CeO}_2$ готовили взвешиванием на аналитических весах соответствующих оксидов реактивной чистоты с м.о. $\text{Si}:\text{Zr}:\text{Ce} = 1.0:0.95:0.05$. Первоначально для определения времени МА смеси оксидов были проведены эксперименты по синтезу циркона без примеси оксида церия. Из рентгенограмм МА-смесей $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{ZrO}_2$ с м.о. $\text{Zr}:\text{Si} = 1:1$ после термической обработки при 1200 °С (рис. 7.1) видно, что увеличение времени МА с 5 до 10 мин приводит к возрастанию интенсивности пиков (почти в 2 раза) и более полному синтезу ZrSiO_4 (30,6% образовавшегося ZrSiO_4 для смеси после 5 мин МА против 93,3% для смеси после 10 мин МА). Таким образом, 10 мин является предпочтительным временем МА для синтеза ZrSiO_4 . Дальнейшее повышение продолжительности МА нецелесообразно, т.к. не приводит к существенному ускорению реакции синтеза и связано с повышенными энергозатратами.

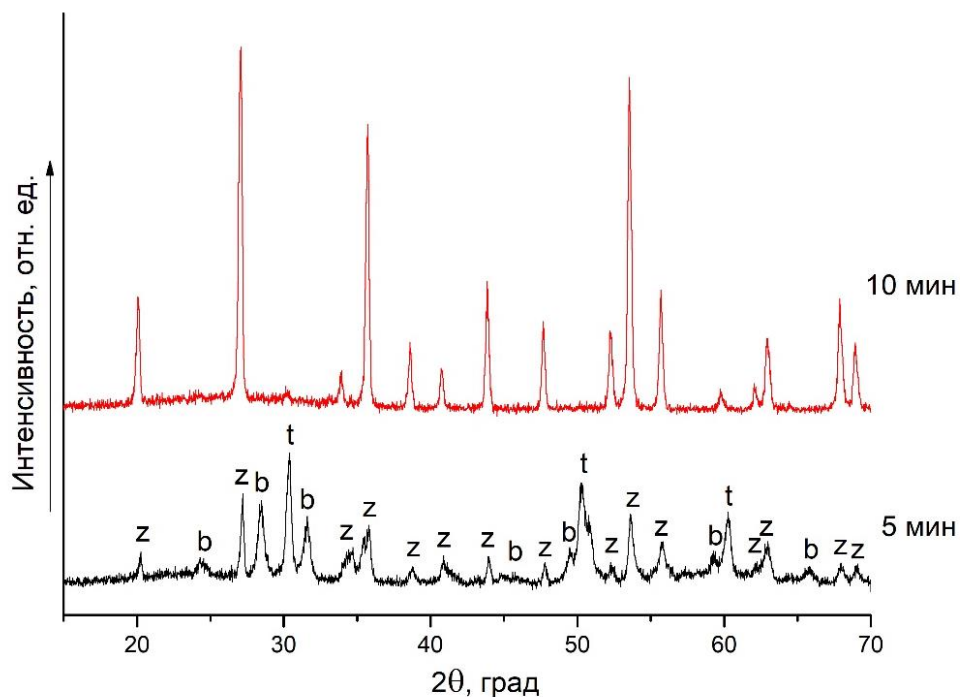


Рисунок 7.1 – Рентгенограмма смеси $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{ZrO}_2$ с м.о. $\text{Zr}:\text{Si} = 1:1$ после 5 и 10 мин МА после термической обработки при 1200°C . Обозначения твердых фаз: z – ZrSiO_4 , t – ZrO_2 (тетраг.), b – ZrO_2 (бадделеит)

Аналогичный эффект наблюдается и для смеси $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{ZrO}_2 + \text{CeO}_2$ с м.о. $\text{Si}:\text{Zr}:\text{Ce} = 1:0.95:0.05$ после 5 и 10 мин МА после термической обработки при 1200°C (рис. 7.2). При времени МА 10 мин выход ZrSiO_4 составляет 92,4%. Следует отметить, что при прокаливании в системе образуются 2 вида твердых растворов в различных соотношениях:

- 1) На основе циркона с изоморфным включением церия $\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{SiO}_4$;
- 2) На основе оксида церия (церианита) с изоморфным включением циркония $(\text{Zr},\text{Ce})\text{O}_2$.

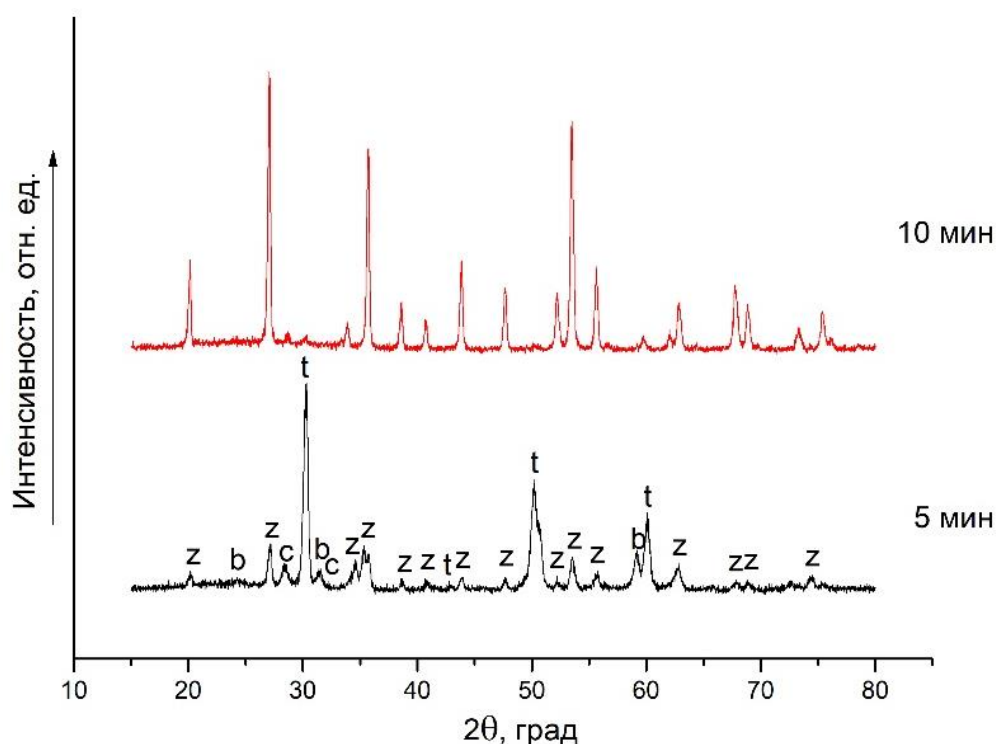


Рисунок 7.2 – Рентгенограмма смеси $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{ZrO}_2 + \text{CeO}_2$ с м.о. $\text{Si}:\text{Zr}:\text{Ce} = 1:0.95:0.05$ после 5 и 10 мин МА после термической обработки при 1200°C . Обозначения твердых фаз: z – $\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{SiO}_4$, t – ZrO_2 (тетраг.), b – ZrO_2 (бадделеит), c – $(\text{Zr,Ce})\text{O}_2$ (куб.)

Согласно данным РФА (рис. 7.3) в смеси $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{ZrO}_2 + \text{CeO}_2$ с м.о. $\text{Si}:\text{Zr}:\text{Ce} = 1:0.95:0.05$ после 10 мин МА в сравнении с исходной смесью происходит снижение интенсивности и уширение пиков исходных оксидов, что свидетельствует о накоплении ими структурных дефектов и/или уменьшении размеров кристаллитов. Все это способствует ускорению синтеза твердых растворов при последующем нагревании (рис. 7.2).

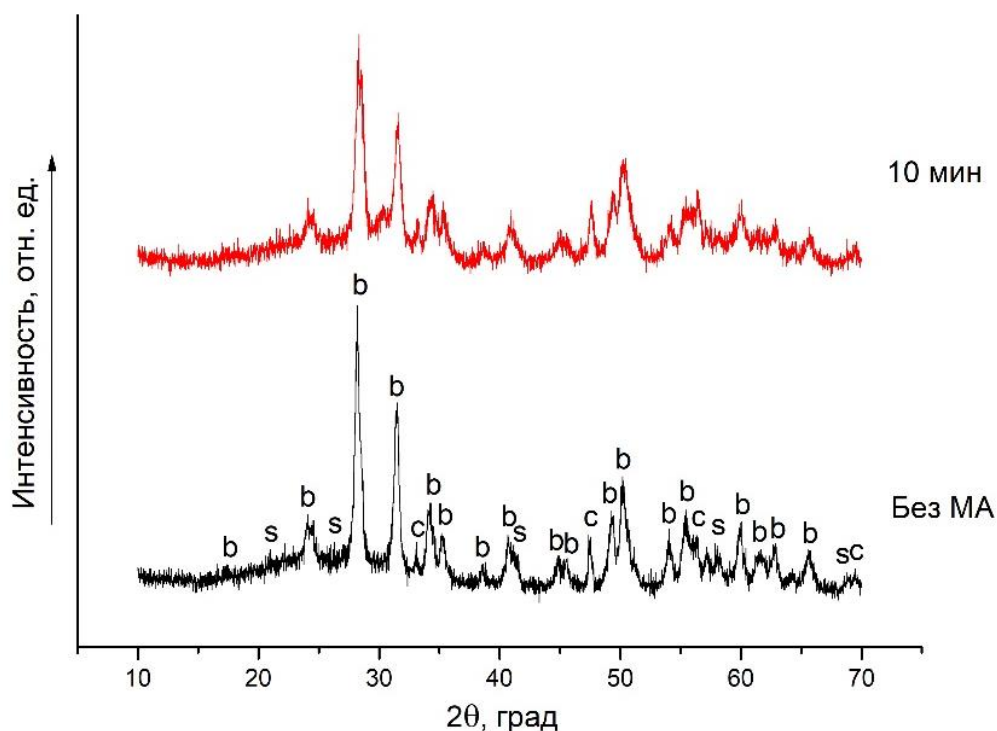


Рисунок 7.3 – Рентгенограмма смеси $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{ZrO}_2 + \text{CeO}_2$ с м.о. $\text{Si}:\text{Zr}:\text{Ce} = 1:0.95:0.05$ без МА и после 10 мин МА без термической обработки. Обозначения твердых фаз: b – ZrO_2 (бадделеит), c – $(\text{Zr,Ce})\text{O}_2$ (куб.), s – SiO_2 (гексаг.)

Рентгенограммы смеси $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{ZrO}_2$ с м.о. $\text{Zr}:\text{Si} = 1:1$ после 10 мин МА и прокаливания в интервале температур 1200-1600 °С (рис. 7.4) свидетельствуют о том, что почти полный синтез ZrSiO_4 происходит при всех температурах. Увеличение температуры прокаливания до 1600 °С приводит к небольшому разложению образовавшегося ZrSiO_4 , что согласуется с литературными данными [128].

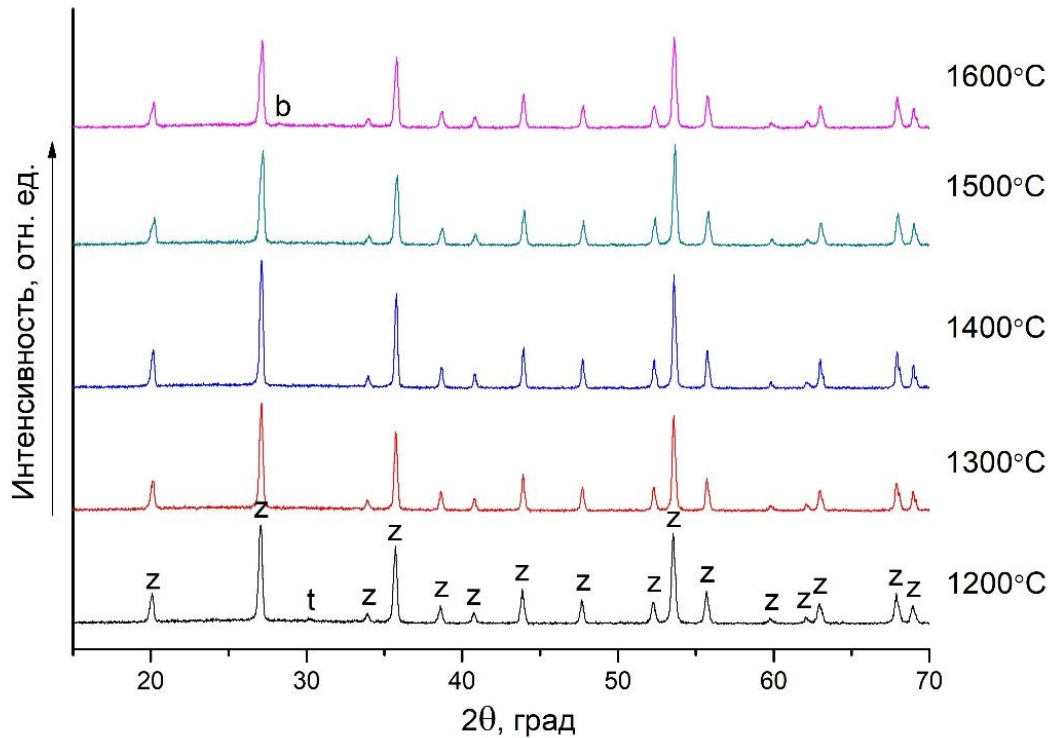


Рисунок 7.4 – Рентгенограмма смеси $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{ZrO}_2$ с м.о. $\text{Zr}:\text{Si} = 1:1$ после 10 мин МА и термической обработки при различных температурах. Обозначения твердых фаз: z – ZrSiO_4 , t – ZrO_2 (тетраг.), b – ZrO_2 (бадделейт)

По рентгенограммам смеси $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{ZrO}_2 + \text{CeO}_2$ с м.о. $\text{Si}:\text{Zr}:\text{Ce} = 1:0.95:0.05$ после 10 мин МА и термической обработки при различных температурах (рис. 7.5) видно, что при увеличении температуры прокаливания с 1200 до 1500 °С происходит увеличение интенсивности пиков ZrSiO_4 , что свидетельствует о увеличении выхода ZrSiO_4 (с 92,39% до 95,37%), при этом исчезают пики непрореагировавшего тетрагонального ZrO_2 .

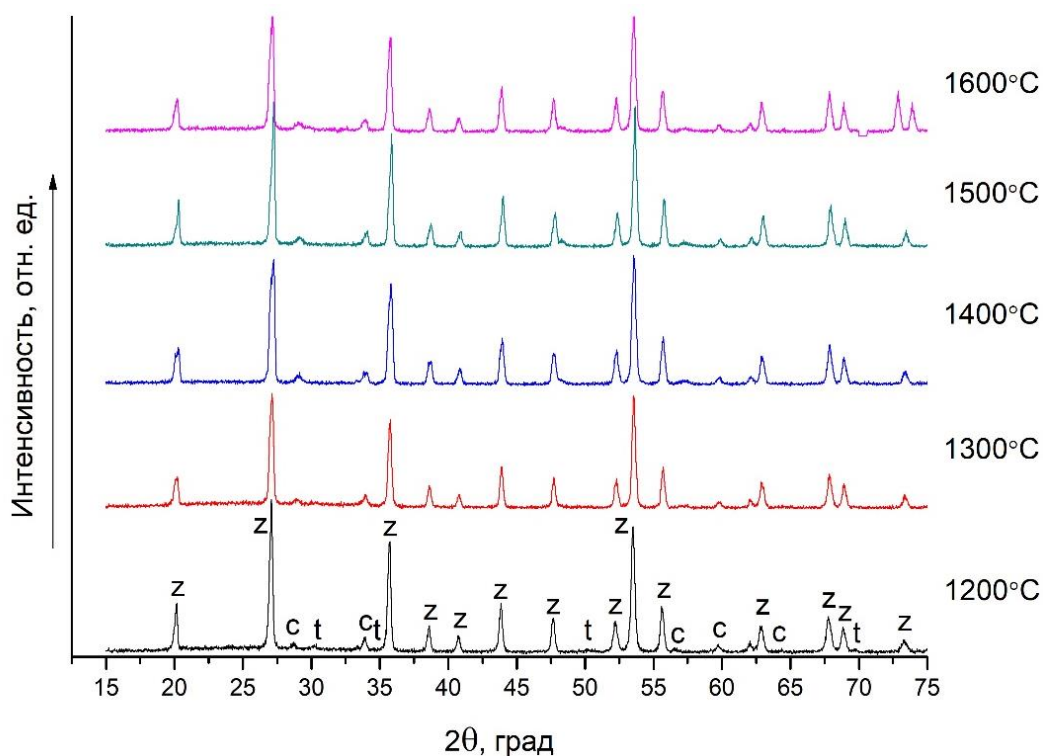


Рисунок 7.5 – Рентгенограмма смеси $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{ZrO}_2 + \text{CeO}_2$ с м.о. $\text{Si}:\text{Zr}:\text{Ce} = 1:0.95:0.05$ после 10 мин МА и термической обработки при различных температурах. Обозначения твердых фаз: z – $\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{SiO}_4$, t – ZrO_2 (тетраг.), c – $(\text{Zr,Ce})\text{O}_2$ (куб.)

В результате более прецизионной съемки рентгенограмм прокаленной смеси $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{ZrO}_2 + \text{CeO}_2$ с м.о. $\text{Si}:\text{Zr}:\text{Ce} = 1:0.95:0.05$ после 10 мин МА, было установлено, что при увеличении температуры термической обработки дифракционные пики (200) циркона смещаются в сторону большего угла 2θ с увеличением температуры прокаливания. Радиус Ce^{4+} (0,97 Å) превышает радиус Zr^{4+} (0,84 Å) [128], поэтому при образовании твердого раствора $(\text{Zr,Ce})\text{SiO}_4$ размер элементарной ячейки должен увеличиваться, а положение основного рефлекса циркона (200) – смещаться в область меньших углов в сравнении с чистым цирконом. Для циркона без примесей положение рефлекса (200) соответствует $2\theta = 26,981^\circ$ (PDF № 00-006-0266). Из рис. 7.6 следует, что чем выше температура обработки, тем ближе положение пика (200) к справочному значению ZrSiO_4 . Следовательно, при увеличении температуры прокаливания содержание Ce в

цирконе уменьшается. При этом следует учитывать, что оксид церия также может аккумулировать цирконий с образованием твердого раствора $(\text{Ce}, \text{Zr})\text{O}_2$ (куб.).

Расчет по правилу Вегарда показал, что при росте температуры прокаливания с 1200 до 1600 °С происходит снижение содержания Се в цирконе с 3,95 ат.% до 1.29 ат.%. При прокаливании МА-смеси при температуре ниже 1200 °С степень образования твердых растворов существенно снижается [214]. Таким образом, для получения твердого раствора на основе циркона с повышенным содержанием церия МА-смесь надо прокалить при 1200 °С 3 ч. Следовательно, данный подход получения Се-содержащих твердых растворов с применением МА, позволил снизить температуру синтеза по сравнению с известными методами [143, 145, 157] на 200-400 °С при растворимости церия в цирконе (около 4 ат.%).

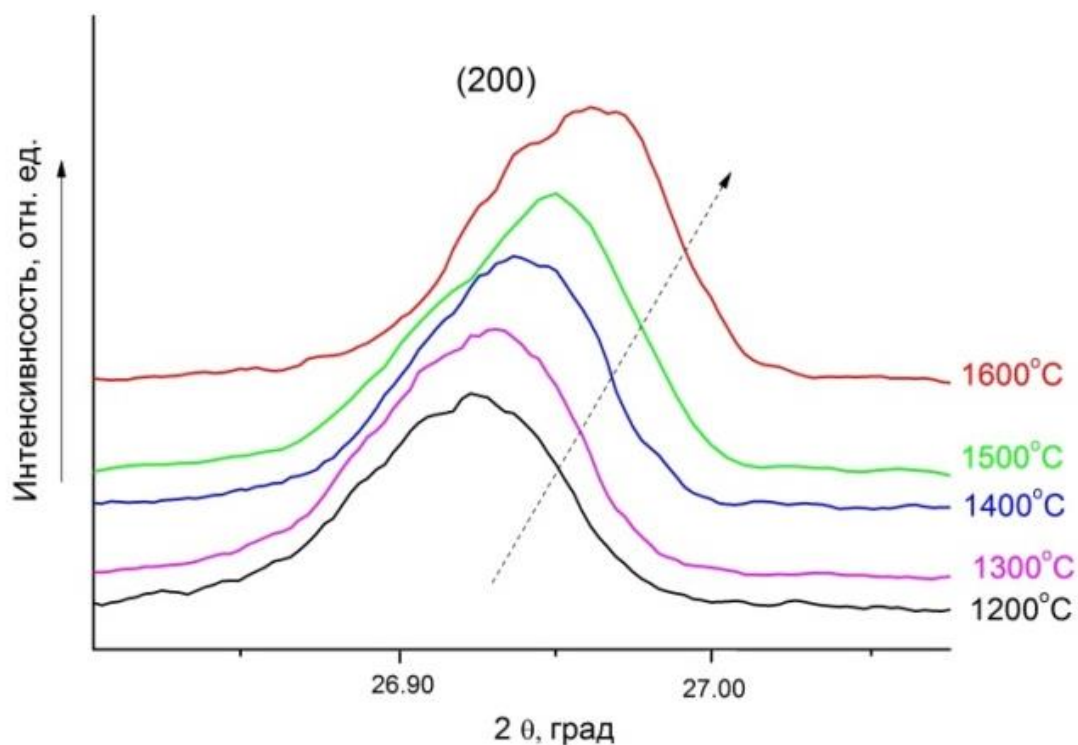


Рисунок 7.6 – Рентгенограмма в области основного пика ZrSiO_4 (200) смеси $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{ZrO}_2 + \text{CeO}_2$ с м.о. $\text{Si}:\text{Zr}:\text{Ce} = 1:0.95:0.05$ после 10 мин МА и термической обработки при различных температурах [214]

7.2. Синтез циркона на основе композиции $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{ZrO}_2 + \text{CeO}_2$ с мольным отношением $\text{Si}:\text{Zr}:\text{Ce} = 1:0.90:0.10$

Исходную смесь ($\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{ZrO}_2 + \text{CeO}_2$) готовили взвешиванием на аналитических весах соответствующих оксидов реактивной чистоты с м.о. $\text{Si}:\text{Zr}:\text{Ce} = 1.0:0.9:0.1$.

На рис. 7.7 приведены рентгенограммы прокаленных образцов. Согласно полученным данным, все образцы содержат два твердых раствора – тетрагональный на основе циркона $(\text{Zr,Ce})\text{SiO}_4$ (основная фаза) и кубический на основе церианита $(\text{Ce,Zr})\text{O}_2$ [215, 216]. В образце после прокаливания при 1200 °C присутствует также тетрагональный твердый раствор $t\text{-(Zr,Ce)O}_2$. Непрореагировавший оксид кремния находится в рентгеноаморфном состоянии. 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 .

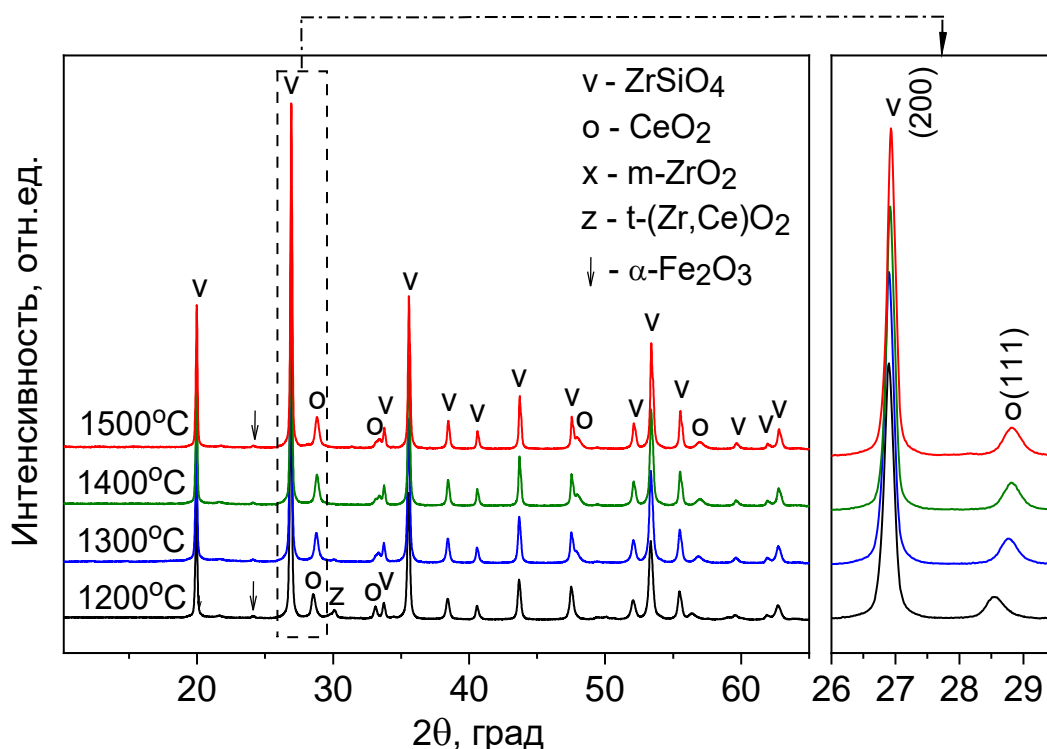


Рисунок 7.7 – Рентгенограмма МА-смеси оксидов циркония, кремния и церия.

Твёрдые 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); $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ICDD 00-033-0664) [216]

СЭМ-изображения образцов, прокаленных при 1200 и 1400 °С, в качестве примера представлены на рис. 7.8. Повышение температуры прокаливания с 1200 до 1400 °С приводит к увеличению размера частиц и к их более равномерному распределению.

С увеличением температуры прокаливания максимумы основных пиков циркона (200) и церианита (111) смещаются в область более высоких значений углов 2θ , что свидетельствует об уменьшении параметров решеток этих соединений. Это согласуется с расчётами по методу Ритвельда (рис. 7.9, таблица 7.1). Следовательно, как уже отмечено, поскольку радиус Ce^{4+} (0,97 Å) больше радиуса Zr^{4+} (0,84 Å) [128], рост температуры прокаливания приводит к снижению содержания церия в цирконе и повышению содержания циркония в церианите.

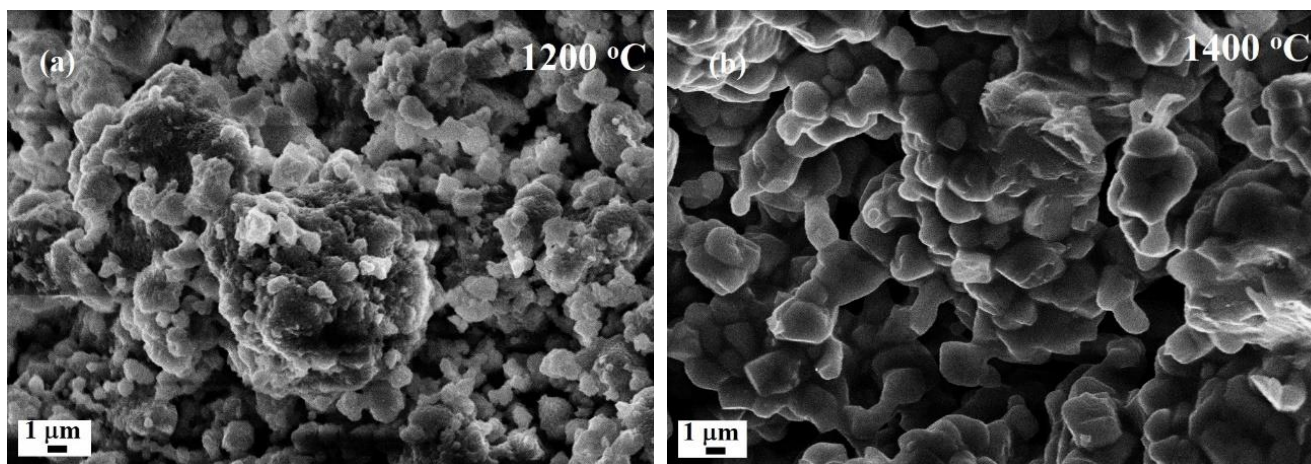


Рисунок 7.8 – СЭМ-изображения МА-смеси циркония, кремния и церия (в течение 10 мин) после прокаливания при 1200 °С (a) и 1400 °С (b)

На рис. 7.9 приведены рассчитанные по методу Ритвельда содержания циркона и церианита в прокаленных образцах без учёта содержания примеси гематита. Содержание циркона изменяется незначительно с повышением температуры прокаливания и находится в интервале 90,2-92,9 мас.% в согласии с данными предыдущих исследований [146]. Содержание церианита составляет 6,3-

7,3 мас.% и имеет тенденцию к небольшому увеличению с ростом температуры прокаливания МА-смеси.

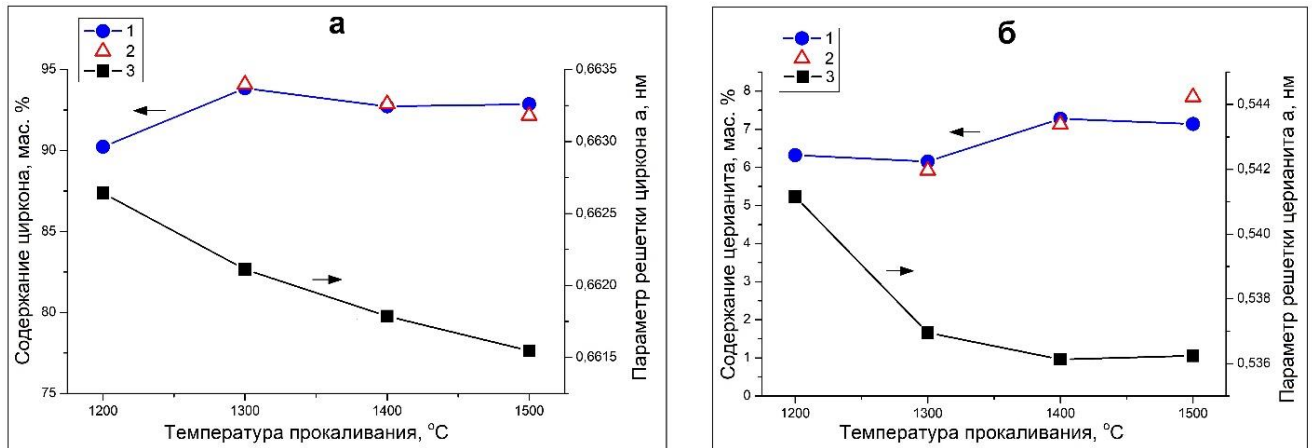


Рисунок 7.9 – Фазовый состав (1, 2) и параметры кристаллических решеток (3) для прокаленных образцов: а – циркон (Zr,Ce)SiO₄; б – церианит (Ce,Zr)O₂. Фазовый состав определен по методу Ритвельда (1) и с применением правила Вегарда (2)

Расчет составов твердых растворов на основе циркона (табл. 7.1) проводили с использованием закона Вегарда:

$$a_{(Zr_{1-x}Ce_x)SiO_4} = (1 - x) \cdot a_{ZrSiO_4} + x \cdot a_{CeSiO_4}, \quad (7.1)$$

где $a_{(Zr_{1-x}Ce_x)SiO_4}$, a_{ZrSiO_4} и a_{CeSiO_4} – параметры ячейки a для твердого раствора (Zr_{1-x},Ce_x)SiO₄, ZrSiO₄ и CeSiO₄ соответственно. При этом были приняты следующие значения параметров a для крайних членов ряда: $a_{ZrSiO_4} = 0,6604$ нм (PDF № 00-006-0266) и $a_{CeSiO_4} = 0,69564$ нм (PDF № 04-011-1984).

Для твердых растворов на основе церианита аналогичная формула имеет вид:

$$a_{(Ce_{1-y}Zr_y)O_2} = (1 - y) \cdot a_{CeO_2} + y \cdot a_{ZrO_2}, \quad (7.2)$$

где $a_{(Ce_{1-y}Zr_y)O_2}$, a_{CeO_2} и a_{ZrO_2} – параметры ячейки a для твердого раствора (Ce_{1-y},Zr_y)O₂, CeO₂ и ZrO₂ (куб.) соответственно. Для CeO₂ и кубического ZrO₂ были приняты следующие значения параметров решетки: $a_{CeO_2} = 0,5423$ нм (PDF № 00-067-0123) и $a_{ZrO_2} = 0,5128$ нм (PDF № 00-049-1642).

Таблица 7.1 – Параметры решетки и расчетный состав твердых растворов $(\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{SiO}_4$ и $(\text{Ce}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_2$ по правилу Вегарда

Образец	Параметр кристаллической решетки		Твердый раствор
(Zr _{1-x} Ce _x)SiO ₄			
	<i>a=b</i> , нм	<i>c</i> , нм	
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> , нм		
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. 7.10 приведены полученная нами зависимость содержания церия в $(\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{SiO}_4$ от температуры прокаливания, а также литературные данные для Се-содержащих твердых растворов на основе циркона, синтезированных с применением золь-гель метода [143, 157]. Из представленных на рис. 7.10 данных следует, что наши результаты достаточно хорошо согласуются с литературными, несмотря на различие в методах синтеза твердых растворов. С ростом температуры наблюдается практически линейное уменьшение параметра решетки твердого раствора. В твердом растворе, полученном при 1200 °С, содержание Се равно 6,4 ат. %.

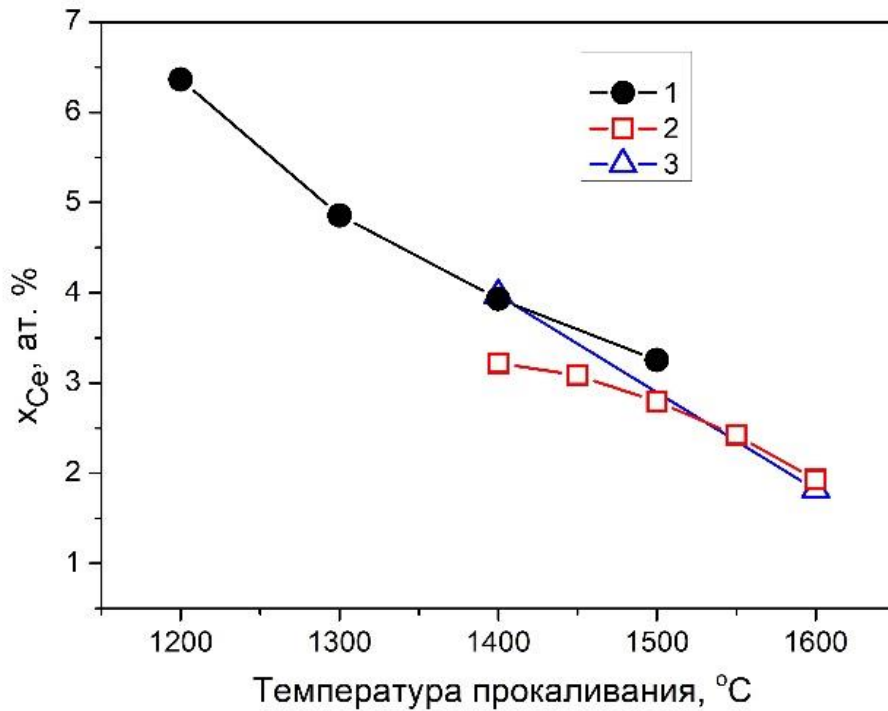


Рисунок 7.10 – Зависимость содержания церия (x_{Ce}) в твердом растворе $(Zr_{1-x}Ce_x)SiO_4$ от температуры прокаливания: 1 – наши данные; 2 и 3 – рассчитано по значениям параметров a решетки твердого раствора, опубликованных в [143] и [157] соответственно

Для повышения точности количественного анализа состава композиции циркон – оксид церия на основе данных рентгеновской дифракции предложена методика количественного анализа по валовому составу системы и параметрам решетки компонентов системы с применением правила Вегарда. Рассмотрим эту методику на примере композиции $SiO_2 \cdot nH_2O + ZrO_2 + CeO_2$ с мольным отношением $Si:Zr:Ce = 1.0:0.9:0.1$.

В образцах после прокаливании 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 (таблица 7.1), с учетом известного мольного отношения компонентов в исходной смеси оксидов ($Si:Zr:Ce = 1.0:0.9:0.1$) можно рассчитать их фазовый состав.

Обозначим: y_{Zr} – содержание циркония в твердом растворе $(Ce_{1-y}Zr_y)O_2$ (ат. %); $m(ZrSiO_4)$, $m(CeSiO_4)$, $m(ZrO_2)$ и $m(CeO_2)$ – мольные содержания $ZrSiO_4$, $CeSiO_4$,

ZrO_2 , и CeO_2 в составе твердых растворов в прокаленных образцах соответственно; $p=m(ZrSiO_4)/m(CeSiO_4)$; $q=m(ZrO_2)/m(CeO_2)$. Можно показать, что в расчете на 1 моль суммы оксидов ZrO_2 и CeO_2 в смеси реагентов справедливы соотношения:

$$m(CeSiO_4)=(0.9-0.1q)/(p-q) \quad (7.3)$$

$$m(ZrSiO_4)=p \cdot m(CeSiO_4) \quad (7.4)$$

$$m(ZrO_2)=q(0.1-m(CeSiO_4)) \quad (7.5)$$

$$m(CeO_2)=0.1-m(CeSiO_4) \quad (7.6)$$

Из этих равенств легко рассчитать содержания церианита $(Ce,Zr)O_2$ и циркона в прокаленных образцах (рис. 7.9). Из рис. 7.9 следует, что в целом наблюдается хорошее согласование полученных данных 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 [216].

Поскольку при синтезе циркона и Се-содержащих твердых растворов на основе циркона в образцах присутствовала примесь гематита, важным является вопрос о возможном вхождении железа в структуру $ZrSiO_4$ и его влиянии на параметры решетки циркона. Для исследования влияния примесей железа на параметры решетки циркона были проведены следующие эксперименты [216]:

Эксперимент 1. Приготовление циркона с примесью железа.

Циркон с примесью железа был получен по методике, описанной в разделе 2.2.9. МА смеси $ZrO_2 + SiO_2 \cdot xH_2O$ с м.о. $Zr:Si = 1:1$ проводилась в планетарной мельнице АГО-2 со стальными шарами в течение 10 минут с последующим прокаливанием МА-смеси при температуре 1400 °С в течение 3 часов.

Эксперимент 2. Приготовление номинально чистого циркона.

Циркон без примеси железа был синтезирован модифицированным традиционным твердофазным методом. Для этого 10 г смеси $ZrO_2 + SiO_2 \cdot xH_2O$ с м.о. $Zr:Si = 1:1$ измельчали в механической ступке Pulverisette 2 с гарнитурой из диоксида циркония в течение 6 часов. Измельченную смесь прессовали в таблетки

диаметром 20 мм под давлением 100 МПа и прокаливали при 1400 °С в течение 3 часов. Стадии измельчения, прессования и проковки повторяли пять раз.

Согласно данным РФА и расчету по методу Ритвельда образец, полученный в первом эксперименте, включал $98,9 \pm 0,1\%$ ZrSiO_4 и $1,1 \pm 0,1\%$ Fe_2O_3 (гематит). Во втором эксперименте был синтезирован фазово-чистый циркон. Определенные методом Ритвельда параметры решетки циркона $a(=b)$ в экспериментах 1 и 2 составили 0,66035(5) и 0,66027(6) нм соответственно, т.е. они совпали в пределах погрешности определения. Оба параметра достаточно близки к справочному значению $a=0,66040$ для ZrSiO_4 (PDF № 00-006-0266). Таким образом, примесь железа за счет намола при МА не влияет заметным образом на параметры решетки циркона и связанные с ними расчеты.

7.3. Определение оптимальных условий синтеза Ce-ZrSiO_4

В предыдущих разделах показано, что при прокаливании механоактивированных смесей в интервале температур 1200-1600 °С наряду с основной фазой, цирконом, включающим аккумулярованный церий, продуктом синтеза является также оксид церия (церианит). 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 церийсодержащих твердых растворов на основе циркона необходимо минимизировать.

На рис. 7.11 представлены рентгенограммы в области углов 2θ 25-40° для образцов, полученных прокаливанием механоактивированных смесей ($\text{SiO}_2 + x\text{ZrO}_2 + 0.1\text{CeO}_2$) ($x = 0.9, 1.1$ и 1.2) при 1200 °С. Продуктами синтеза являются Ce-содержащий циркон ZrSiO_4 (PDF № 00-006-0266), Zr-содержащий церианит CeO_2 (PDF № 00-067-0123) и Ce-содержащий тетрагональный диоксид циркония $(\text{Zr,Ce})\text{O}_2$ (тетраг.) (PDF № 01-078-2956).

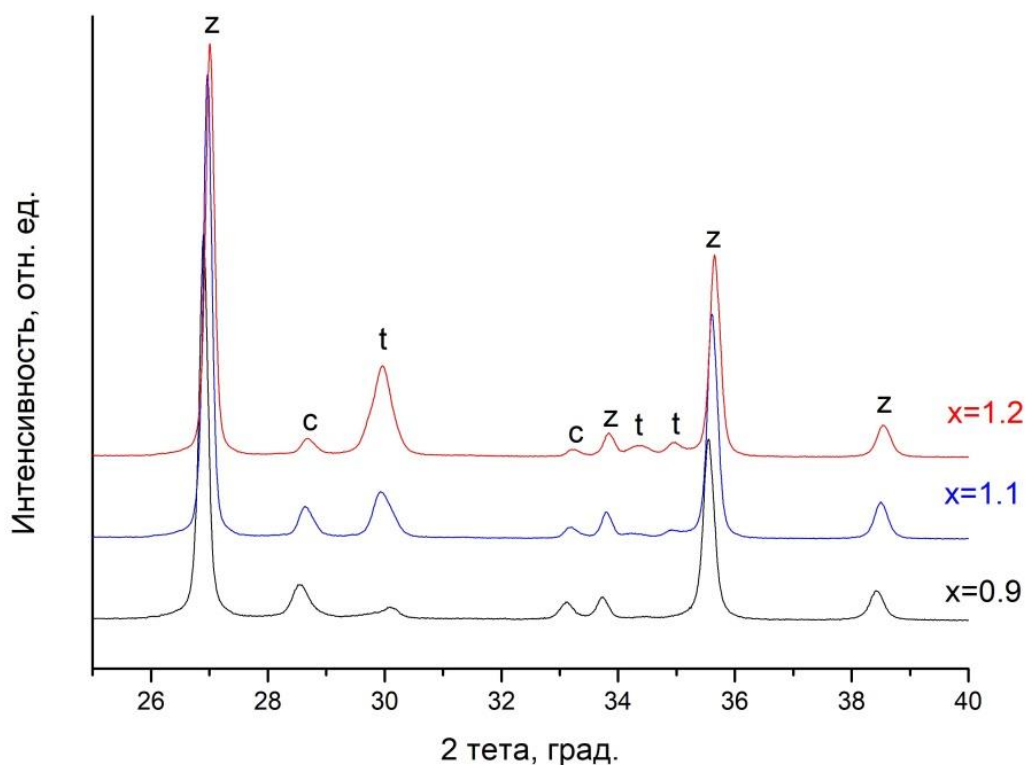


Рисунок 7.11 – Рентгенограммы механоактивированных смесей, прокаленных при 1200 °С в течение 3 ч; x – мольное отношение ZrO_2 к SiO_2 в шихте. Обозначения твердых фаз: z – ZrSiO_4 (циркон), PDF № 00-006-0266; c – CeO_2 (церианит), PDF № 00-067-0123; t – $(\text{Zr,Ce})\text{O}_2$ (тетраг.), PDF № 01-078-2956

С ростом содержания ZrO_2 в шихте уменьшаются интенсивности рефлексов церианита и увеличиваются интенсивности рефлексов твердого раствора на основе тетрагонального диоксида циркония. Кроме того, с увеличением величины x пики циркона и церианита смещаются в сторону больших значений углов 2θ , что указывает на уменьшение размера элементарной ячейки. Поскольку радиус Zr^{4+} (0,84 Å) меньше радиуса Ce^{4+} (0,97 Å), то это также свидетельствует о снижении доли церия в цирконе и увеличении содержания циркония в церианите. Аналогичные тенденции наблюдаются для образцов, полученных прокаливанием при 1300 и 1400 °С. Следует отметить, что для композиции с $x = 0.9$ при температурах 1300 и 1400 °С $(\text{Zr,Ce})\text{O}_2$ (тетраг.) по данным РФА не образуется.

Рассчитанные по методу Ритвельда содержания циркона, церианита и $(\text{Zr,Ce})\text{O}_2$ (тетраг.) в прокаленных образцах представлены на рис. 7.12, 7.13 и 7.14 соответственно.

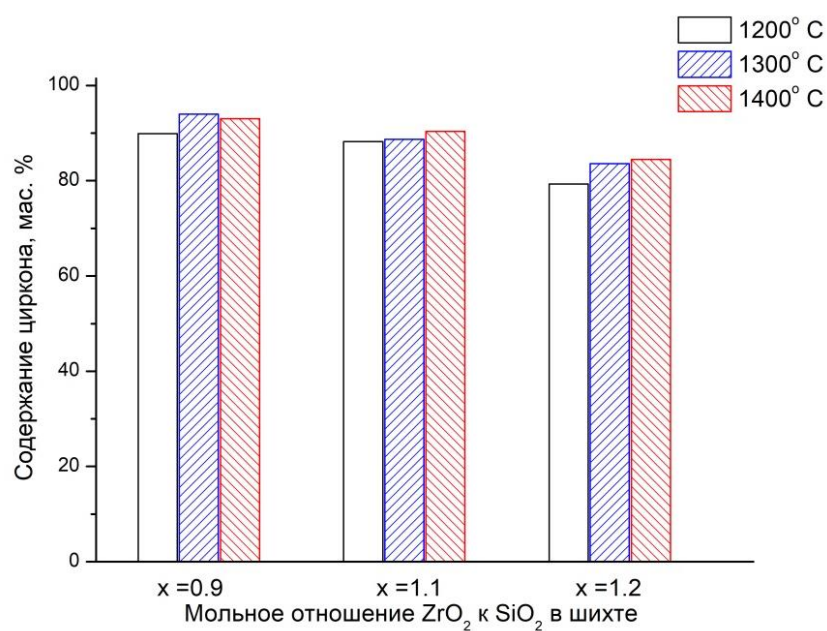


Рисунок 7.12 – Содержание циркона (мас.%) в прокаленных образцах в зависимости от мольного отношения ZrO_2 к SiO_2 в шихте и температуры прокаливания

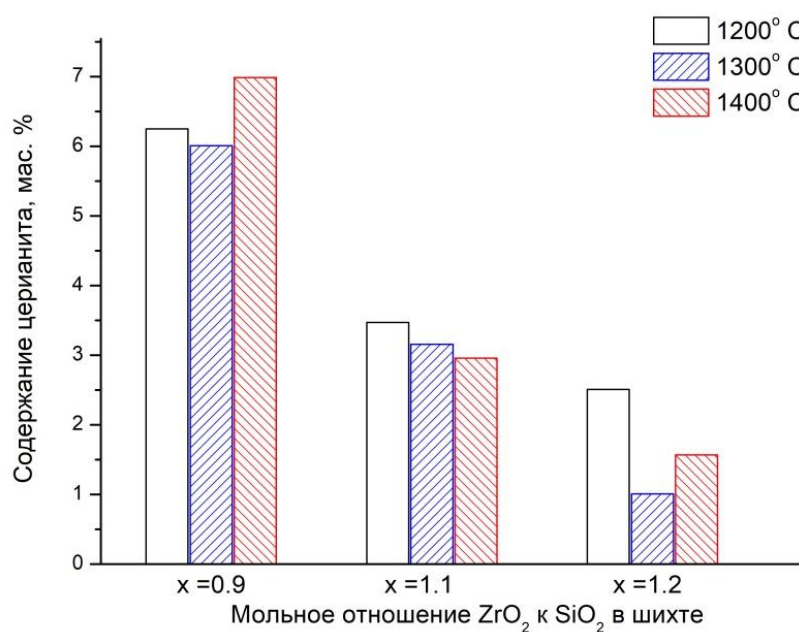


Рисунок 7.13 – Содержание церианита (мас.%) в прокаленных образцах в зависимости от мольного отношения ZrO_2 к SiO_2 в шихте и температуры прокаливания

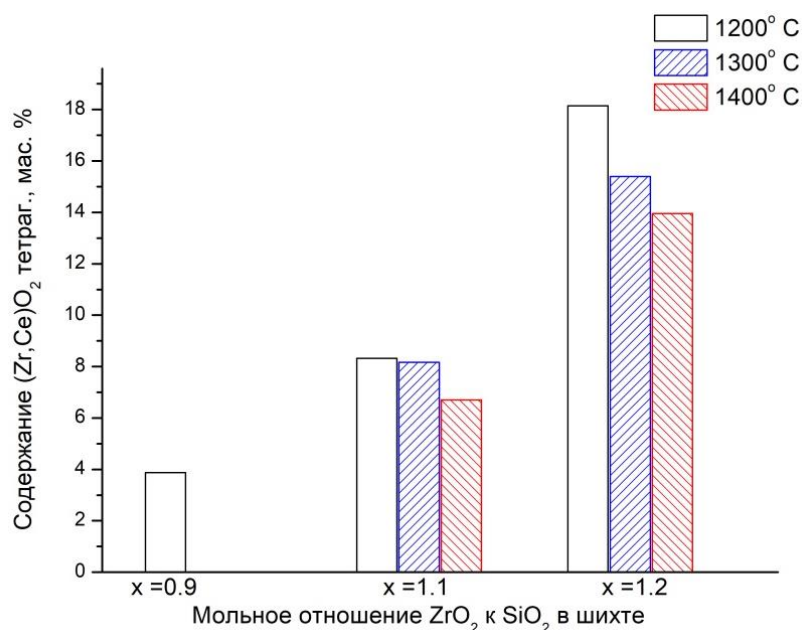


Рисунок 7.14 – Содержание $(Zr,Ce)O_2$ (тетраг.) (мас.%) в прокаленных образцах в зависимости от мольного отношения ZrO_2 к SiO_2 в шихте и температуры прокаливания

Результаты расчета (рис. 7.12-7.14) позволили выявить следующие закономерности. Содержание циркона в каждой из трех композиций имеет тенденцию к небольшому росту с увеличением температуры синтеза, а при фиксированной температуре с повышением доли ZrO_2 в композиции оно несколько снижается в интервале от 94 до 80% (рис. 7.12). Для церианита характерно существенное уменьшение содержания с увеличением величины x для всех температур прокаливания. При $x = 0.9$ оно составляет 6-7%, а при $x = 1.2$ - только 1,0-2,5% (рис. 7.13). 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 падает (рис. 7.14) [174].

С увеличением содержания ZrO_2 (величина x) уменьшается параметр a решетки циркона, что свидетельствует о некотором снижении содержания Се в цирконе, рассчитанном по правилу Вегарда (с 6,3 до 5,3%) (рис. 7.15). Параметр a решетки церианита уменьшается, что также указывает на обогащение раствора на основе церианита цирконием (на 2%) (рис. 7.16). Одновременно также увеличивается параметр a решетки $(\text{Zr,Ce})\text{O}_2$ (тетраг.), что свидетельствует об обогащении этого твердого раствора церием (с 3,3 до 16,1 ат.% Се) (рис. 7.17).

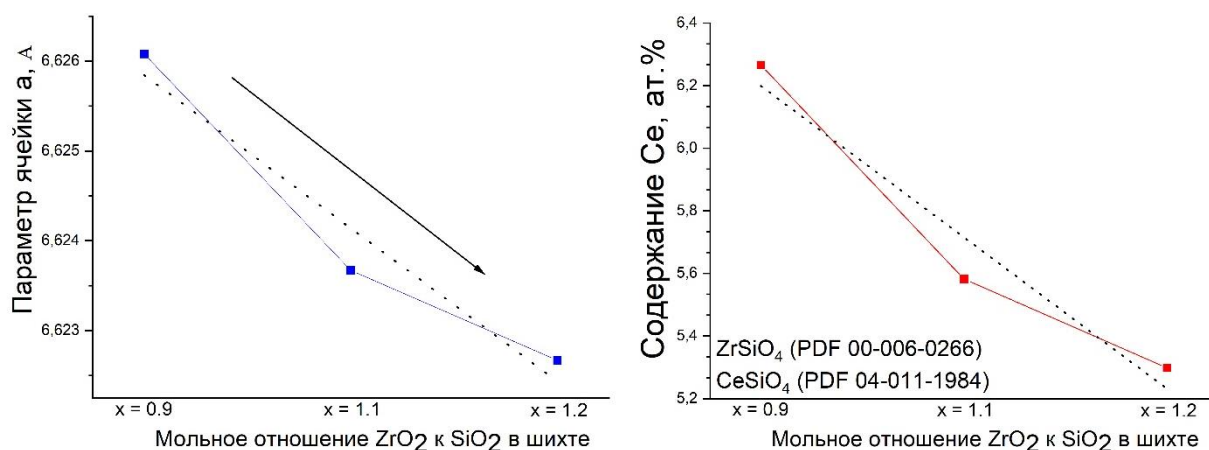


Рисунок 7.15 – Параметры решетки a (слева) и содержание Се (ат.%) (справа) в образцах $(\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{SiO}_4$, полученных прокаливанием при 1300 °С

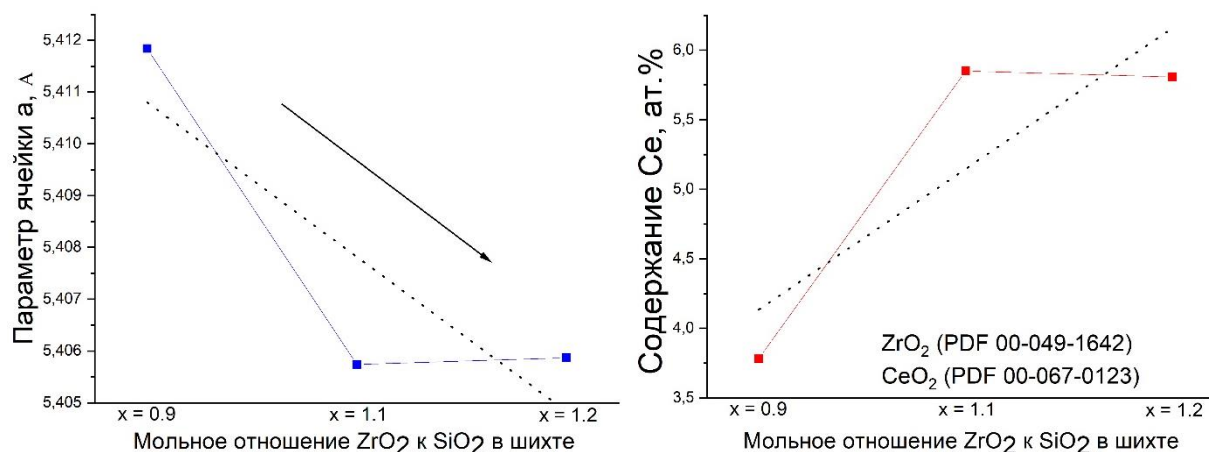


Рисунок 7.16 – Параметры решетки a (слева) и содержание Zr (ат.%) (справа) в образцах $(\text{Ce}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_2$, полученных прокаливанием при 1300 °С

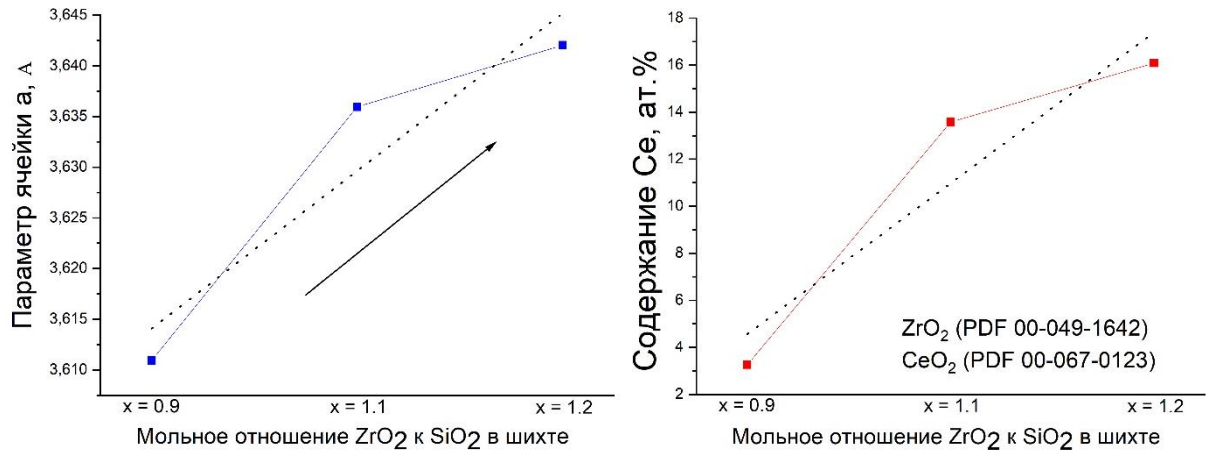


Рисунок 7.17 – Параметры решетки a (слева) и содержание Ce (ат.%) (справа) в образцах $(\text{Zr}_{1-z}\text{Ce}_z)\text{O}_2$, полученных прокаливанием при 1300 °С

По полученным СЭМ-изображениям (рис. 7.18-7.20) видно, что с повышением температуры синтеза происходит закономерное укрупнение частиц твердых растворов, сопровождающееся ростом размеров кристаллов, о чем свидетельствуют изображения при большем увеличении на круглых вставках.

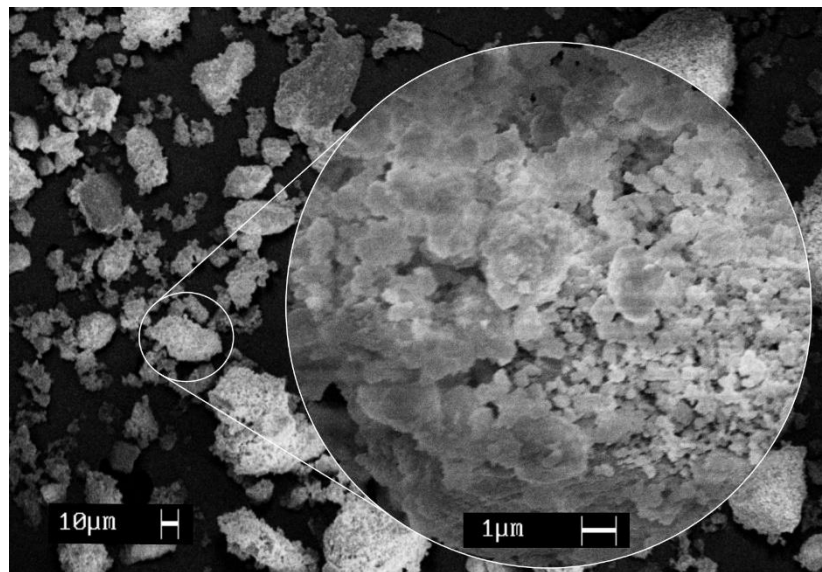


Рисунок 7.18 – СЭМ-изображение МА-смеси $(\text{SiO}_2 + x\text{ZrO}_2 + 0.1\text{CeO}_2)$ ($x = 1.2$), полученной прокаливанием при 1200 °С

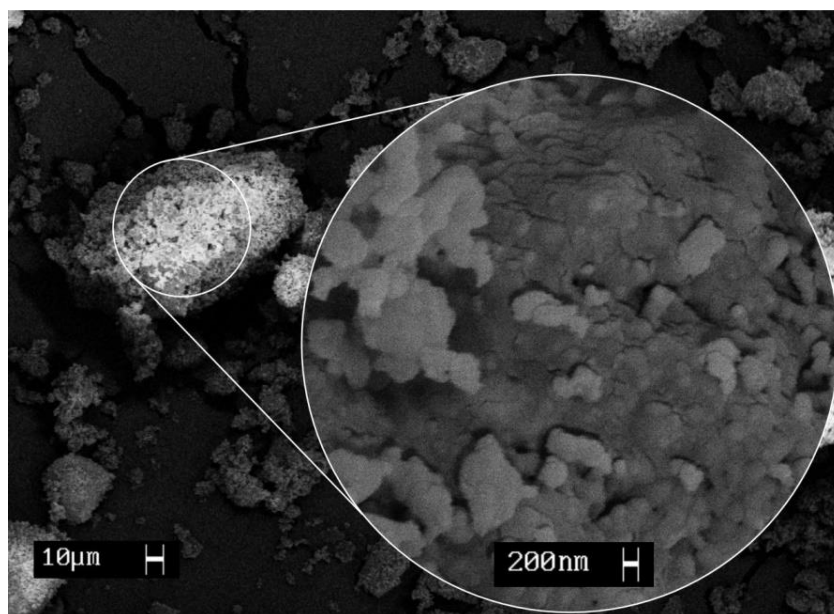


Рисунок 7.19 – СЭМ-изображение МА-смеси ($\text{SiO}_2 + x\text{ZrO}_2 + 0.1\text{CeO}_2$) ($x = 1.2$), полученной прокаливанием при 1300 °C

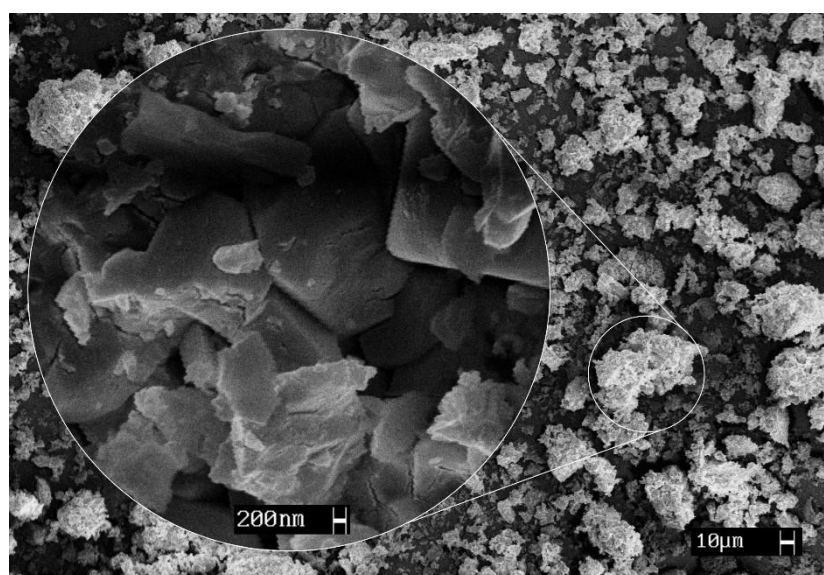


Рисунок 7.20 – СЭМ-изображение МА-смеси ($\text{SiO}_2 + x\text{ZrO}_2 + 0.1\text{CeO}_2$) ($x = 1.2$), полученной прокаливанием при 1500 °C

Таким образом, наименьшее содержание церианита ($\sim 1\%$) соответствует $x = 1.2$ и 1300 °C (рис. 7.13). Необходимо отметить, что поскольку диоксид циркония, как и циркон, по сравнению с церианитом является заметно более устойчивой фазой, то его образование при указанных условиях ($\sim 15\%$, рис. 7.14) не должно отрицательно повлиять на иммобилизацию Се.

7.4. Синтез Се-содержащих твердых растворов на основе ZrSiO_4 с применением природного и техногенного минерального сырья Мурманской области

На рис. 7.21 представлены рентгенограммы прокаленных механоактивированных смесей $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{ZrO}_2 + \text{CeO}_2$, полученных на основе реактивов и сырья Мурманской области. Условия МА в обоих случаях были одинаковы (см. раздел 2.2.9). Для МА-смеси на основе реактивов температура прокаливания 1100°C не обеспечивает синтез циркона, при этом основная фаза – ZrO_2 (тетраг.). При той же температуре прокаливания в шихте из минерального сырья помимо основной фазы циркона (содержание 75,3 мас.%) в образце присутствуют также CeO_2 , бадделеит, ZrO_2 (тетраг.) и SiO_2 (кристобалит). При дальнейшем повышении температуры прокаливания до $1200\text{--}1300^\circ\text{C}$ содержание бадделеита резко снижается, а циркона – растет. После отжига при 1200 и 1300°C содержание циркона в спеках, определенное методом Ритвельда, составляет соответственно 88,5 и 91,1 мас.% для шихты из минерального сырья и 87,2 и 90,2 мас.% – для смеси из реактивов.

Ускорение образования циркона в случае реагентов на основе минерального сырья, вероятно, связано со значительно большей удельной поверхностью микрокремнезема, выделенного из шлака ($710 \text{ м}^2/\text{г}$), по сравнению с реактивным диоксидом кремния ($473 \text{ м}^2/\text{г}$). Не исключено также, что присутствующие в техногенном микрокремнеземе примеси, например, железо, могут увеличивать скорость реакции синтеза циркона [217].

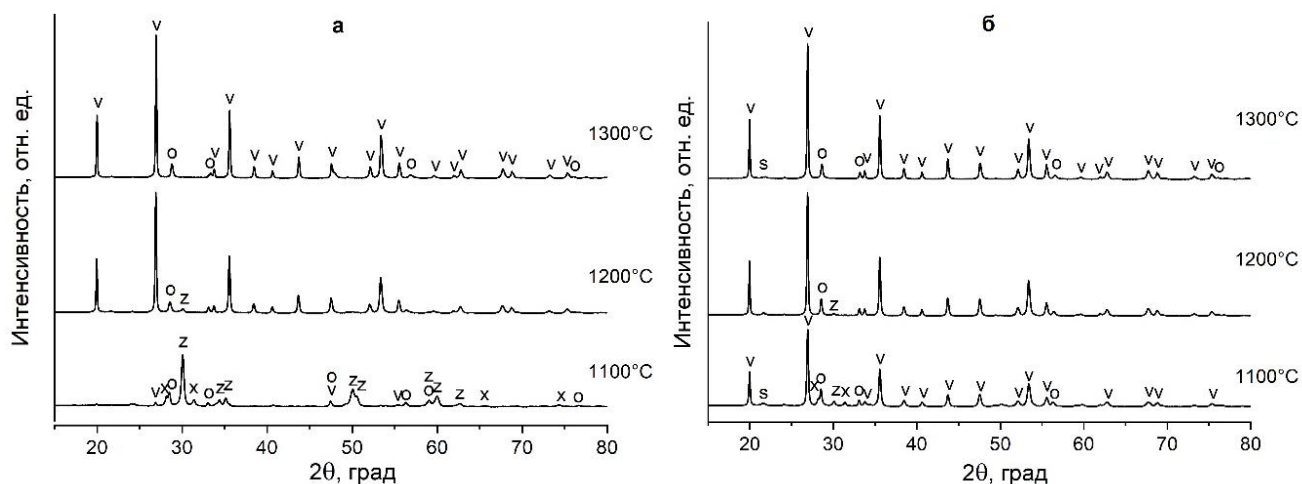


Рисунок 7.21 – Рентгенограммы механоактивированных смесей реагентов с м.о. Si:Zr:Ce = 1:0.9:0.1, прокаленных при различных температурах в течение 3 ч: а – смеси приготовлены из реактивов, б - с применением реагентов из минерального сырья. Обозначения фаз: v – ZrSiO_4 (циркон); о – CeO_2 (церианит); х – ZrO_2 (бадделеит); z – ZrO_2 (тетраг.); s – SiO_2 (кристобалит) [192]

Важным параметром является степень аккумуляирования цирконом церия. Содержание церия в цирконе $x = \text{Ce}/(\text{Zr} + \text{Ce})$ (ат.%) было рассчитано на основе вычисленного по методу Ритвельда параметра a решетки синтезированного циркона с применением правила Вегарда (см. раздел 7.2).

Для шихты из минерального сырья концентрация церия в цирконе для температуры прокаливания 1100 °C составила 3,05 ат.%, для 1200 °C – 5,49 ат.%, для 1300 °C – 4,96 ат.%. Аналогичные значения для смеси из реактивов равны: для 1200 °C – 6,27 ат.%, для 1300 °C – 4,93 ат.% (рис. 7.22).

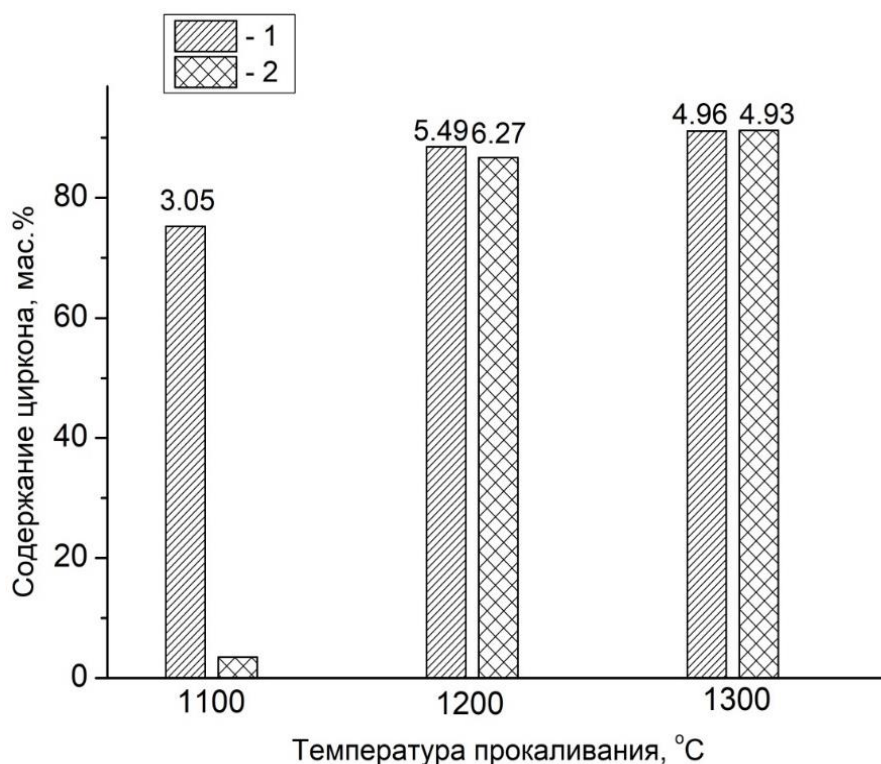


Рисунок 7.22 – Концентрация Се в $ZrSiO_4$ (ат.%), полученного при различных температурах: 1 – на основе сырья Мурманской области, 2 – из реактивов [218].

Эти данные можно сопоставить с аналогичными литературными показателями концентрации церия в цирконе, полученном различными методами из реактивных соединений. В работах, связанных с твердофазным методом синтеза, после прокаливания при 1550 °C в течение 72 ч спрессованных при 10 МПа таблеток содержание церия в цирконе составляло не более 5 ат.% [145]. В работе [143] после синтеза золь-гель методом в диапазоне температур 1400-1600 °C содержание церия в цирконе составляло 1,9-3,2 ат.%. Авторы работы [157] также проводили синтез золь-гель метод с применением прокаливания при 1400-1600 °C, при этом содержание церия в цирконе равнялось 1,8-4,0 ат.%. В недавно опубликованной работе [158] авторы описывают достаточно сложный гидротермальный способ синтеза Се-содержащего циркона, в котором концентрация Се достигает 40 ат.%. Вместе с тем, при таких высоких содержаниях церия открытым остается вопрос об устойчивости полученных образцов, в частности, при водном выщелачивании.

7.5. Выщелачивание церия из Се-содержащих твердых растворов на основе ZrSiO_4

Помимо иммобилизирующей способности и устойчивости керамических образцов, получаемых прокаливанием механоактивированных смесей $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{ZrO}_2 + \text{CeO}_2$, немаловажным фактором является скорость выщелачивания церия. Были исследованы данные показатели для прокаленных МА-образцов $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + x\text{ZrO}_2 + \text{CeO}_2$ ($x = 0.9$ и 1.2) [219]. Степень иммобилизации и скорость выщелачивания Се из керамик Се– ZrSiO_4 определяли согласно ГОСТ 52126-2003 [220] при двух температурных режимах (25 и 90 °C) в течение 3, 14, 28, 56 и 84 суток. В ходе выщелачивания использовали термически обработанные в течение 3 ч при 1300 °C таблетки, полученные прессованием МА-образцов $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + x\text{ZrO}_2 + \text{CeO}_2$ ($x = 0.9$ при 100 МПа) и ($x = 1.2$ при 30 МПа). Определенная скорость выщелачивания Се в бидистиллированной воде представлена на рис. 7.23, из которого следует, что показатели удовлетворяют нормативу для отвержденных отходов плутония ($1 \cdot 10^{-7}$ г/(см²·сут)) согласно ГОСТ Р 50926-96 [221].

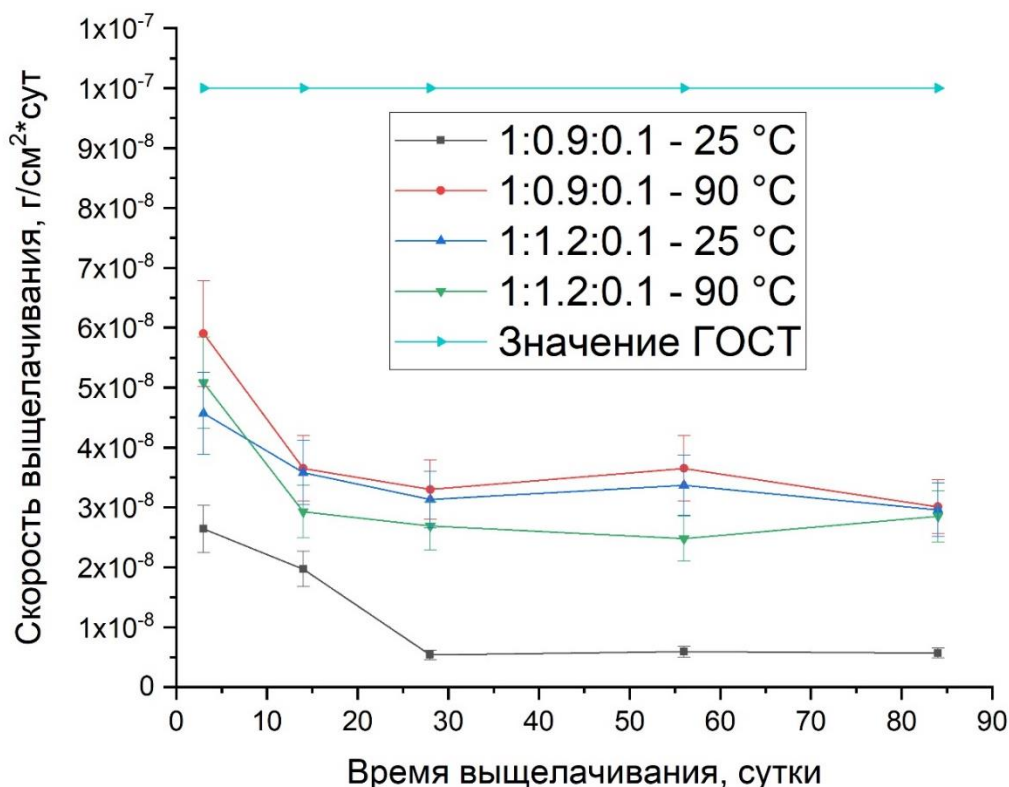


Рисунок 7.23 – Скорость выщелачивания Се из образцов с различным мольным соотношением Si:Zr:Ce при 25 и 90 °C

Образец с мольным отношением $\text{Si:Zr:Ce} = 1:0.90:0.10$ ($x = 1.2$) отличается от образца с мольным отношением $\text{Si:Zr:Ce} = 1:0.90:0.10$ ($x = 0.9$) повышенным содержанием Zr-содержащего кубического твердого раствора на основе церианита (см. раздел 7.3), который предположительно менее устойчив при выщелачивании по сравнению с другими фазами (цирконом и твердым раствором на основе тетрагонального ZrO_2). Можно отметить, что для образца с $x = 0.9$ повышение температуры с 25 до 90 °C приводит к некоторому росту скорости выщелачивания, что, вероятно, можно объяснить присутствием в нем относительно нестабильного церианита. Это согласуется с тем, рост температуры фактически не влияет на скорость выщелачивания образца с $x = 1.2$, в котором содержание церианита минимизировано. Несколько большая устойчивость образца с $x = 0.9$, содержащего повышенную долю церианита, по сравнению со вторым образцом ($x = 1.2$), по-видимому, связана с более высоким давлением прессования таблеток в первом случае.

Выводы по главе 7

1. Изучены фазовые превращения при прокаливании в интервале температур 1200-1500 °C механоактивированных в планетарной мельнице смесей оксидов реактивной чистоты ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{ZrO}_2 + \text{CeO}_2$) с м.о. $\text{Si:Zr:Ce} = 1.0:0.9-1.2:0.05-1.0$. Показано, что МА смеси оксидов в течение 10 мин позволяет снизить температуру синтеза твердых растворов $(\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{SiO}_4$ на 200-400 °C и сократить продолжительность процесса в 20 раз по сравнению с обычным твердофазным методом. Степень иммобилизации Ce как аналога Pu при этом возрастает с 5,0 до 6,4 ат. %.

2. Впервые показано, что при прокаливании МА-смесей ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{ZrO}_2 + \text{CeO}_2$) наряду с Ce-содержащим цирконом образуется Zr-содержащий твердый раствор на основе церианита. С ростом температуры синтеза происходит снижение концентрации церия в цирконе и обогащение церианита цирконием. При прокаливании смеси ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{ZrO}_2 + \text{CeO}_2$) с м.о. $\text{Si:Zr:Ce} = 1.0:0.9:0.1$ в

интервале 1200-1500 °С содержание циркония в твердом растворе на основе церианита ($\text{Ce}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_2$), возрастает с 3,9 до 20,5 ат.%. Выход циркона составляет 90-93%.

3. Предложен новый метод количественного фазового анализа прокаленных образцов, основанный на составе шихты, параметрах решеток и правиле Вегарда. Согласование этих результатов с расчетами по методу Ритвельда подтверждает возможность их совместного использования для более точного рентгенофазового анализа.

4. На примере синтеза твердых растворов $\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{SiO}_4$ разработан простой и практически безотходный способ получения циркона с изоморфными примесями металлов [222, 223] (приложения 4 и 5), который может найти применение для получения пигментов, люминесцентных материалов, а также матриц для иммобилизации радиоактивных отходов на основе циркона.

5. С целью снижения содержания примеси церианита при синтезе Се-содержащего циркона исследовано влияние состава шихты на фазообразование в области температур 1200-1400 °С. Установлено, что прокаливание механоактивированной композиции ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{ZrO}_2 + \text{CeO}_2$) с м.о. Si:Zr:Ce = 1.0:1.2:0.1 при 1300 °С позволяет уменьшить содержание церианита до ~1%.

6. Показана возможность применения диоксида циркония, полученного из БК ОАО «Ковдорский ГОК», и диоксида кремния, выделенного из отвального шлака комбината «Печенганикель» Кольской ГМК, для получения циркона и твердых растворов на его основе предложенным методом. После прокаливания в области температур 1200-1300 °С выход циркона составляет 89-91%, содержание Се в цирконе – 5,0-5,5 ат.%.

7. Определены показатели по выщелачиванию церия из структуры Се-содержащих твердых растворов на основе ZrSiO_4 согласно ГОСТ 52126-2003 при двух температурных режимах (25 и 90 °С) в течение 3, 14, 28, 56 и 84 суток. Определенные показатели удовлетворяют нормативу для отвержденных отходов плутония ($1 \cdot 10^{-7}$ г/(см²·сут)) согласно ГОСТ Р 50926-96.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изучены варианты синтеза нанокристаллического $Gd_2Zr_2O_7$ 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 Gd_2O_3 и ZrO_2 , 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.%).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Subramanian, M. Oxide Pyrochlores — a Review / M. Subramanian, G. Aravamudan, G.V. Subba Rao // Progress in Solid State Chemistry – 1983. – V. 15. – Iss. 2. – P. 55-143.
2. Pokhrel, M. Optical and X-ray Induced Luminescence from Eu^{3+} Doped $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Nanoparticles / M. Pokhrel, M. Alcoutlabi, Yu. Mao // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – V. 693. – P. 719-729.
3. Lanthanum Zirconate Based Thermal Barrier Coatings: A Review / J. Zhang, X. Guo, Ye.-G. Jung, L. Li, J. Knapp // Surface & Coatings Technology. – 2017. – V. 323. – P. 1-12.
4. A Critical Review of Existing Criteria for the Prediction of Pyrochlore Formation and Stability / A.F. Fuentes, S.M. Montemayor, M. Maczka, M. Lang, R.C. Ewing, U. Amador // Inorganic Chemistry. – 2018. – V. 57. – № 19. – P. 12093-12105.
5. Gokul Raja, T.S. Synthesis, Different Characterizations and Pigment Application of Nanoceramic Zirconate Powder / T.S. Gokul Raja, S. Balamurugan, A. Reshma // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2021. – V. 21. – P. 2212-2220.
6. Teymourinia, H. Advanced Rare Earth-Based Ceramic Nanomaterials. Chapter 4 – Rare Earth Zirconate ($\text{Re}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) Ceramic Nanomaterials / H. Teymourinia // Elsevier Series on Advanced Ceramic Materials. – 2022. – P. 77-103.
7. Overview on Advanced Thermal Barrier Coatings / R. Vassen, M.O. Jarligo, T. Steinke, D.E. Mack, D. Stöver // Surface & Coatings Technology. – 2010. – V. 205. – P. 938-942.
8. Electronic Structure, Mechanical Properties and Thermal Conductivity of $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ and Gd) Pyrochlore / J. Feng [et al.] // Acta Materials. – 2011. – V. 59. – P. 1742-1760.
9. Review of $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ Pyrochlore Response to Irradiation and Pressure / M. Lang [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Sector B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2010. – V. 268. – P. 2951-2959.

10. Duarte, W. Effect of the Precursor Nature and Preparation Mode on the Coarsening of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Compounds / W. Duarte, M. Vardelle, S. Rossignol // *Ceramic International*. – 2016. – V. 42. – P. 1197-1209.
11. Rapid Synthesis of $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Ceramics by Flash Sintering and its Aqueous Durability / C. Xu, L. Wang, B. Bai, L. Peng, S. Cai // *Journal of European Ceramic Society*. – 2020. – V. 40. – P. 1620-1625.
12. Sivakumar, S. Preparation and Thermophysical Properties of Plasma Sprayed Lanthanum Zirconate / S. Sivakumar, K. Praveen, G. Shanmugavelayutham // *Materials Chemistry and Physics*. – 2018. – V. 204. – P. 67-71.
13. Rare Earth Zirconate Nanostructures: Recent Development on Preparation and Photocatalytic Applications / S. Zinatloo-Ajabshir, M. Salavati-Niasari, A. Sobhari, Z. Zinatloo-Ajabshir // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – V. 767. – P. 1164-1185.
14. Ewing, R.C. Nuclear Waste Disposal-Pyrochlore ($\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$): Nuclear Waste Form for the Immobilization of Plutonium and “Minor” Actinides / R.C. Ewing, W.J. Weber, J. Lian // *Journal of Applied Physics*. – 2004. – V. 95. – P. 5949-5971.
15. Thermal Cycling Performances of Multilayered Yttria-stabilized Zirconia/Gadolinium Zirconate Thermal Barrier Coatings / D. Zhou [et al.] // *The Journal of the American Ceramic Society*. – 2020. – V. 103. – P. 2048-2061.
16. Hot pressing of gadolinium zirconate pyrochlore / U. Brykała, R. Diduszko, K. Jach, J. Jagielski // *Ceramic International*. – 2015. – V. 41. – P. 2015-2021.
17. Electrical Conductivity of Defect Fluorite-Type $(\text{Gd}_{1-x}\text{Yb}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Solid Solutions / Z.G. Liu, J.H. Ouyang, Y. Zhou, X.L. Xia // *The Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – V. 490. – P. 277-281.
18. Srinivasulu, K. Effect of Different Calcination Techniques on the Morphology and Powder Flowability Characteristics of Rare-Earth Zirconates ($\text{Re}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$; $\text{Re} = \text{La}, \text{Gd}, \text{Nd}, \text{Y}$) Synthesized by Solid-State High-Energy Milling Process / K. Srinivasulu, S. Manisha Vidyavathy // *Journal of Ceramic Processing Research*. – 2019. – V. 20. – P. 8-17.

19. Synthesis and Characterization of $((\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x)_2\text{Zr}_2\text{O}_7; x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 1)$ Nanoparticles for Advanced TBCs / A. Keyvani, P. Mahmoudinezhad, A. Jahangiri, M. Bahamirian // *Journal of the Australian Ceramic Society*. – 2020. – V. 56. – P. 1543-1550.
20. Structure Properties and Sintering Densification of $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Nanoparticles Prepared via Different Acid Combustion Methods / M. Lei, M. Weimin, S. Xudong, L. Jianan, J. Lianrong, S. Han // *Journal of Rare Earths*. – 2015. – V. 33. – P. 195-201.
21. Cao, X.Q. Ceramic Materials for Thermal Barrier Coatings / X.Q. Cao, R. Vassen, D. Stöver // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2004. – V. 24. – Iss. 1. – P. 1-10.
22. Rare-Earth Zirconate $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Ln: La, Nd, Gd, and Dy) Powders, Xerogels, and Aerogels: Preparation, Structure, and Properties / J. Torres-Rodriguez [et al.] // *Inorganic Chemistry*. – 2019. – V. 58. – № 21. – P. 14467-14477.
23. $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Pyrochlore Prepared by Aqueous Chemical Synthesis / S.L. Kong, I. Karatchevtseva, D.J. Gregg, M.G. Blackford, R. Holmes, G. Triani // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2013. – V. 33. – P. 3273-3285.
24. Kaliyaperumal, C. Grain Size Effect on the Electrical Properties of Nanocrystalline $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Ceramics / C. Kaliyaperumal, A. Sankarakumar, T. Paramasivam // *The Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – V. 813. – P. 152221.
25. Characterizations of Vacuum Sintered $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Transparent Ceramics Using Combustion Synthesized Nanopowder / W. Li [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2020. – V. 40. – P. 1665-1670.
26. Liquid-Solid-Solution Synthesis of Ultrafine $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Nanoparticles with Yield Enhancement / Y. Yang [et al.] // *Ceramic International*. – 2020. – V. 46. – P. 1216-1219.
27. Controlled Synthesis and Properties of Rare Earth Nanomaterials / C.-H. Yan, Z.-G. Yan, Ya-P. Du, J. Shen, C. Zhang, W. Feng // *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. – 2011. – V. 41. – P. 275-472.
28. Zinatloo-Ajabshir, S. $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ - Nd_2O_3 Nanocomposites: New Facile Synthesis, Characterization and Investigation of Photocatalytic Behaviour / S. Zinatloo-

Ajabshir, M. Niasari-Salavati, Z. Zinatloo-Ajabshir // *Materials Letters*. – 2016. – V. 180. – P. 27-30.

29. Zinatloo–Ajabshir, S. Facile Size-Controlled Preparation of Highly Photocatalytically Active Praseodymium Zirconate Nanostructures for Degradation and Removal of Organic Pollutants / S. Zinatloo-Ajabshir, M. Niasari-Salavati, Z. Zinatloo-Ajabshir // *Separation and Purification Technology*. – 2017. – V. 177. – P. 110-120.

30. Thermophysical Properties of $Gd_2Zr_2O_7$ Powders Prepared by Mechanical Milling: Effect of Homovalent Gd^{3+} Substitution / J.A. Diaz-Guillen, O.J. Dura, M.R. Diaz-Guillen, E. Bauer, M.A. Lopez de la Torre, A.F. Fuentes // *The Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – V. 649. – P. 1145-1150.

31. Сычев, А.Е. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноматериалов / А.Е. Сычев, А.Г. Мержанов // *Успехи химии*. – 2004. – Т. 73. – № 2. – С. 157-170.

32. Беляков, А.В. Методы получения неорганических неметаллических наночастиц / А.В. Беляков // М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 2003. – 80 с.

33. Short and Long-Range Order Balance in Nanocrystalline $Gd_2Zr_2O_7$ Powders with a Fluorite-Pyrochlore Structure / V.V. Popov [et al.] // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2014. – V. 59. – P. 279-285.

34. Enhanced Thermal Expansion and Fracture Toughness of Sc_2O_3 -doped $Gd_2Zr_2O_7$ Ceramics / C. Wang, L. Guo, Y. Zhang, X. Zhao, F. Ye // *Ceramic International*. – 2015. – V. 41. – P. 10730-10735.

35. Karaulov, A.G. Structure and Properties of Refractories Based on Zirconia Stabilized by Gadolinium Oxide / A.G. Karaulov, E.I. Zoz, T.M. Shlyakhova // *Refractories and Industrial Ceramics*. – 1996. – V. 37. – P. 83-87.

36. Low Thermal Conductivity Oxides / W. Pan, S.R. Phillpot, C.L. Wan, A. Chernatynskiy, Z.X. Qu // *Materials Research Bulletin*. – 2012. – V. 37. – P. 917-922.

37. The Effect of Homovalent A-site Substitutions on the Ionic Conductivity of Pyrochlore-type $Gd_2Zr_2O_7$ / J.A. Diaz-Guillen, A.F. Fuentes, M.R. Diaz-Guillen, J.M. Almanza, J. C. Santamaria, Leon // *Journal of Power Sources*. – 2009. – V. 186. – P. 349-352.

38. Zirconates as New Materials for Thermal Barrier Coatings / R. Vassen, X. Cao, F. Tietz, D. Basu, D. Stöver // *The Journal of the American Ceramic Society*. – 2004. – V. 83. – P. 2023-2028.
39. Особенности формирования нанокристаллических структур в соединениях $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}$) / В.В. Попов [и др.] // *Журнал неорганической химии*. – 2013. – Т. 58. – №12. – С. 1564 - 1572.
40. Thermal-Driven Fluorite-Pyrochlore-Fluorite Phase Transitions of $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Ceramics Probed in Large Range of Sintering Temperature / L. Zhou [et al.] // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2016. – V. 47. – P. 623-630.
41. Thermal Expansion and Thermal Conductivity of $\text{Sm}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-x/2}$ ($0.1 < x < 0.5$) Ceramics / Z.-G. Liu, J.-H. Ouyang, B.-H. Wang, Y. Zhou, J. Li // *Ceramic International*. – 2009. – V. 35. – P. 791-796.
42. Effects of the Counter-Cation Nature and Preparation Method on the Structure of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ / W. Duarte, A. Meguekam, M. Colas, M. Vardelle, S. Rossignol // *Journal of Materials Science*. – 2015. – V. 50. – P. 463-475.
43. Synthesis and Photoluminescence Properties of Eu^{3+} -doped $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ / K.-J. Hu, Z.-G. Liu, J.-Y. Wang, T. Wang, J.-H. Ouyang // *Materials Letters*. – 2012. – V. 89. – P. 276-278.
44. Payne, J.L. From fluorite to pyrochlore: Characterization of local and average structure of neodymium zirconate, $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ / J.L. Payne, M.G. Tucker, I.R. Evans // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2013. – V. 205. – P. 29-34.
45. Кульметьева, В.Б. Спекание керамики на основе цирконатов РЗЭ / В.Б. Кульметьева, А.Д. Шемелина // *Аэрокосмическая техника, высокие технологии и инновации*. – 2019. – Т. 1. – С. 75-78.
46. A green approach for synthesizing high pure gadolinium zirconate nanoparticles using microwave energy / D. Singh, B. Mishra, B.R. Raghupatruni, S.S. Srikant // *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*. – 2024. – V. 58. – Is. 2. – P. 128-139.
47. Bhavesh, G. Comparative study on the synthesis and characterization of $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ nanoparticles by mechanical milling and Co-precipitation techniques / G.

Bhaves, P. Hariharan, D. Dhinasekaran // *Ceramics International*. – 2024. – V. 50. – Is. 15. – P. 27476-27485.

48. Hydrothermal Synthesis and Energy Storage Performance of Ultrafine $\text{Ce}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ Nanocubes / Y.-f. Huo, N. Qin, C.-z. Liao, H.-f. Feng, Y.-y. Gu, H. Cheng // *Journal of Central South University*. – 2019. – V. 26. – P. 1416-1425.

49. Dehydration of Biomass-Derived Butanediols over Rare Earth Zirconate Catalysts / A. Matsuda [et al.] // *Catalysts*. – 2020. – V. 10. - P. 1392.

50. Application of green synthesized $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{GQDs}$ nanocomposite as high efficient antibacterial agent against *E. coli* and *Staphylococcus aureus* / H. Teymourinia, M. Salavati-Niasari, O. Amiri, F. Yazdian // *Materials Science and Engineering: C*. – 2019. – V. 99. – P. 296-303.

51. Trujillano, R. Hydrothermal Synthesis of $\text{Sm}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ Pyrochlore Accelerated by Microwave Irradiation. A Comparison with the Solid State Synthesis Method / R. Trujillano, J. A. Martín, V. Rives // *Ceramic International*. – 2016. – V. 42. – P. 15950-15954.

52. Sankar, J. Synthesis of Rare Earth Based Pyrochlore Structured ($\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$) Materials for Thermal Barrier Coatings (TBCs) – A Review / J. Sankar, S. Suresh Kumar // *Current Journal of Applied Science and Technology*. – 2021. – V. 21. – P. 601-617.

53. Emadi, H. Synthesis of Some Transition Metal (M: ^{25}Mn , ^{27}Co , ^{28}Ni , ^{29}Cu , ^{30}Zn , ^{47}Ag , ^{48}Cd) Sulfide Nanostructures by Hydrothermal Method / H. Emadi, M. Salavati-Niasari, A. Sobhani // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2017. – V. 246. – P. 52-74.

54. Hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Properties of Pyrochlore $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Nanoparticles / Q. Wang, X. Cheng, J. Li, H. Jin // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2016. – V. 321. – P. 48-54.

55. Hongming, Z. Effect of Rare Earth Doping on Thermo-Physical Properties of Lanthanum Zirconate Ceramic for Thermal Barrier Coatings / Z. Hongming, Y. Danqing // *Journal of Rare Earths*. – 2008. – V. 26. – P. 770-774.

56. Hydrothermal Synthesis and Photoluminescence Properties of $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7:\text{Tb}^{3+}$ Phosphors / L. Gao, H. Zhu, L. Wang, G. Ou // *Materials Letters*. – 2011. – V. 65. – P. 1360-1362.
57. $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Compounds (Ln = La, Pr, Sm, Y) with Varied Rare Earth A Sites for Low Temperature Oxidative Coupling of Methane / X. Fang [et al.] // *Chinese Chemical Letters*. – 2019. – V. 30. – P. 1141-1146.
58. Chen, D. Hydrothermal Synthesis and Characterization of $\text{La}_2\text{M}_2\text{O}_7$ (M = Ti, Zr) Powders / D. Chen, R. Xu // *Materials Research Bulletin*. – 1998. – V. 33. – P. 409-417.
59. Synthesis and Characterization of $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Defect-Fluorite Oxide Nanoparticles via a Homogeneous Precipitation-Solvothermal Method / Z. Tang [et al.] // *RSC Advances*. – 2017. – №7. – P. 54980-54985.
60. Joulia, A. Synthesis and Thermal Stability of $\text{Re}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, (Re = La, Gd) and $\text{La}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{O}_{7-\delta}$ Compounds under Reducing and Oxidant Atmospheres for Thermal Barrier Coatings / A. Joulia, M. Vardelle, S. Rossignol // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2013. – V. 33. – P. 2633-2644.
61. New Pathway for the Preparation of Pyrochlore $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Nanoparticles / L. Kong [et al.] // *Ceramic International*. – 2015. – V. 41. – P. 7618-7625.
62. Lanthanum Zirconate Nanofibers with High Sintering-Resistance / J. Li [et al.] // *Materials Science and Engineering B*. – 2006 – V. 133. – P. 209-212.
63. Thermophysical Properties of Rare Earth-Stabilized Zirconia and Zirconate Pyrochlores as Surrogates for Actinide-Doped Zirconia / K. Shimamura, T. Arima, K. Idemitsu, Y. Inagaki // *International Journal of Thermophysics*. – 2007. – V. 28. – P. 1074-1084.
64. Salehi, Z. Dysprosium Cerate Nanostructures: Facile Synthesis, Characterization, Optical and Photocatalytic Properties / Z. Salehi, S. Zinatloo-Ajabshir, M. Salavati-Niasari // *Journal of Rare Earths*. – 2017. – V. 35. – P. 805-812.
65. Zinatloo-Ajabshir, S. Preparation, Characterization and Photocatalytic Properties of $\text{Pr}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ Nanostructures via a Facile Procedure / S. Zinatloo-Ajabshir, Z. Salehi, M. Salavati-Niasari // *RSC Advances*. – 2016. – V. 6. – P. 107785-107792.

66. Synthesis of Nanostructured $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ by a Non-Alkoxide Sol-Gel Method: From Gel to Crystalline Powders / S. Wang, W. Li, S. Wang, Z. Chen // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2015. – V. 35. – P. 105-112.
67. Sohn, J.M. The Catalytic Activity and Surface Characterization of $\text{Ln}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ and Tb ; $\text{B} = \text{Ti}$ or Zr) with Pyrochlore Structure as Novel CH_4 Combustion Catalyst / J.M. Sohn, M.R. Kim, S.I. Woo // *Catalysis Today*. – 2003. – V. 83. – P. 289-297.
68. Preparation and Fluorite-Pyrochlore Phase Transformation in $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ / Y. Lee, H. Sheu, J. Deng, H.-C. Kao // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – V. 487. – P. 595-598.
69. Glycol-citrate Synthesis of Ultrafine Lanthanum Zirconate / N.P. Simonenko, K.A. Sakharov, E.P. Simonenko, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2015. – V. 60. – P. 1452-1458.
70. Properties of plasma sprayed $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ coating fabricated from powder synthesized by a single-step solution combustion method / S. Aruna, C. Sanjeeviraja, N. Balaji, N. Manikandanath // *Surface and Coatings Technology*. – 2013. – V. 219. – P. 131-138.
71. Novel multiband luminescence of $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}, \text{R}^{3+}$ ($\text{R} = \text{Ce}, \text{Bi}$) orange-red phosphors via a solgel combustion approach / Q. Du, G. Zhou, H. Zhou, Z. Yang // *Optical Materials*. – 2012. – V. 35. – P. 257-262.
72. Multiband luminescence of Eu^{3+} based on $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ nanocrystals / A. Zhang, M. Lü, Z. Qiu, Y. Zhou, Q. Ma // *Materials Chemistry and Physics*. – 2008. – V. 109. – P. 105-108.
73. Systematic research on $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{RE} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Eu}$ and Y) nanocrystals: Preparation, structure and photoluminescence characterization / A. Zhang, M. Lü, Z. Yang, G. Zhou, Y. Zhou // *Solid State Sciences*. – 2008. – V. 10. – P. 74-81.
74. Structure Properties and Sintering Densification of $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ nanoparticles prepared via different acid combustion methods / L. Ma, W. Ma, X. Sun, J. Liu, L. Ji, H. Song // *Journal of Rare Earths*. – 2015. – V. 33. – P. 195-201.

75. Jeyasingh, T. Synthesis of nanocrystalline $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ by combustion process and its structural, optical and dielectric properties / T. Jeyasingh, S. Saji, P. Wariar // AIP Conference Proceedings. – 2017. – V. 1859. – P. 2-16.
76. Structural and magnetic properties of combustion synthesized $\text{A}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{A} = \text{Gd}, \text{Dy}$ and Y) pyrochlore oxides / T. Jeyasingh, P. Vindhya, S. Saji, P. Wariar, V. Kavitha // Bulletin of Materials Science. – 2019. – V. 42. – P. 17.
77. Efficient energy storage and fast switching capabilities in Nd-substituted $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ pyrochlores / A. Quader [et al.] // Chemical Engineering Journal. – 2020. – V. 396. – P. 125198.
78. Synthesis and characterization of pyrochlore lanthanide (Pr, Sm) zirconate ceramics / B. Matovic [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2020. – V. 40. – P. 2652-2657.
79. Venkatesh, G. Phase analysis and microstructural investigations of $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ for high-temperature coatings on Ni-Base superalloy substrates / G. Venkatesh, R. Subramanian, L.J. Berchmans // High Temperature Materials and Processes. – 2019. – V. 38. – P. 773-782.
80. Transparent $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramics obtained by combustion method and vacuum sintering / Z. Wang [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – V. 585. – P. 497-502.
81. The heat capacity and derived thermodynamic functions of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ from 4 to 1000 K / M. Bolech, E. Cordfunke, A. Van Genderen, R. Van Der Laan, F. Janssen, J. Van Miltenburg // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1997. – V. 58. – P. 433-439.
82. Sedmidubský, D. High temperature heat capacity of $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pyrochlores / D. Sedmidubský, O. Beneš, R. Konings // The Journal of Chemical Thermodynamics. – 2005. – V. 37. – P. 1098-1103.
83. Preparation and phase evolution of high-entropy oxides $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ with multiple elements at A and B sites / Z. Teng [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2021. – V. 41. – P. 3614-3620.

84. Preparation and characterization of $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}$ and Nd) nanocrystals and their photocatalytic properties / Y. Tong, J. Zhu, L. Lu, X. Wang, X. Yang // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2008. – V. 465. – P. 280-284.
85. Hagiwara, T. Crystal structure analysis of $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Eu}$ and La) with a pyrochlore composition by high-temperature powder X-ray diffraction / T. Hagiwara, K. Nomura, H. Kageyama // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 2017. – V. 125. – P. 65-70.
86. Electrical and thermal conductivities of rare-earth $\text{A}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{A} = \text{Pr}$, Nd , Sm , Gd , and Er) / A. Quiroz, V. Garcia-Vazquez, C.G. Aguilar, R. Agustin-Serrano, E. Chavira, M. Abatal // *Revista Mexicana de Física*. – 2021. – V. 67. – P. 255-262.
87. Comparative analysis of long-and short-range structures features in titanates $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ and zirconates $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Gd}$, Tb , Dy) upon the crystallization process / V. Popov [et al.] // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2019. – V. 130. – P. 144-153.
88. $\text{A}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{A} = \text{Nd}$, Sm , Gd , Yb) Zirconate Ceramics with Pyrochlore-type Structure for High-temperature Negative Temperature coefficient Thermistor / Y. Wang, B. Gao, Q. Wang, X. Li, Z. Su, A. Chang // *Journal of Materials Science*. – 2020. – V. 55. – P. 15405-15414.
89. Mandal, B.P. Preparation and High Temperature-XRD Studies on a Pyrochlore Series with the General Composition $\text{Gd}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ / B.P. Mandal, A.K. Tyagi // *The Journal of Alloys and Compounds*. – 2007. – V. 437. – P. 260-263.
90. Effect of Ti Substitution for Zr on the Thermal Expansion Property of Fluorite-Type $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ / Z.G. Liu, J.H. Ouyang, Y. Zhou, X.L. Xia // *Materials and Design*. – 2009. – V. 30. – P. 3784-3788.
91. Solubility of Sr^{2+} in the $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Ceramics via Appropriate Occupation Designs / J. Yang [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – V. 808. – P. 151563.
92. Patwe, S.J. Solubility of Ce^{4+} and Sr^{2+} in the Pyrochlore Lattice of $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ for Simulation of Pu and Alkaline Earth Metal / S.J. Patwe, A.K. Tyagi // *Ceramic International*. – 2006. – V. 32. – P. 545-548.

93. Kennedy, B.J. Neutron Diffraction Studies of $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Pyrochlore / B.J. Kennedy, Q. Zhou, M. Avdeev // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2011. – V. 184. – P. 1695-1698.
94. Phase Transformations Induced by High Electronic Excitation in Ion-Irradiated $\text{Gd}_2(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})_2\text{O}_7$ Pyrochlores / G. Sattonnay [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2010. – V. 108. - P. 103512.
95. Helium Ion Irradiation Effects on Neodymium and Cerium Co-doped $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ Pyrochlore Ceramic / Q. Hu [et al.] // *Journal of Rare Earths*. – 2018. – V. 36. – P. 398-403.
96. Evaluation of Mechanical, Tribological, and Thermal Characterization of GZ TBCs for Heavy Duty Diesel Engine Application / R. Velusamy, A. S. Babu, M.R. Swaminathan, P. Hariharan // *Journal of Materials Engineering and Performance*. – 2024. – V. 16. – P. 2736-2750.
97. Хайнике, Г. Трибохимия / Г. Хайнике, пер. с англ. М.Г. Гольдфельда; [предисл. П. Бутягина] // М.: Мир, 1987. – 584 с.
98. Болдырев, В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ / В.В. Болдырев // *Успехи химии*. – 2006. – Т. 75. – № 3. – С. 203-216.
99. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий / В.В. Болдырев [и др.], под ред. Аввакумова Е.Г. // Новосибирск: Изд. СО РАН, 2009. – 342 с.
100. Аввакумов, Е.Г. Механические методы активации химических процессов / Е.Г. Аввакумов // Новосибирск: Наука, 1986. – 305 с.
101. Бутягин, П.Ю. Проблемы и перспективы развития механохимии / П.Ю. Бутягин // *Успехи химии*. – 1994. – Т. 63. – № 12. – С. 1031-1043.
102. Mechanochemical Synthesis and Ionic Conductivity in $\text{Gd}_2(\text{Sn}_{1-y}\text{Zr}_y)_2\text{O}_7$ ($0 \leq y \leq 1$) Solid Solution / K.J. Moreno, A.F. Fuentes, J. García-Barriocanal, C. León, J. Santamaría // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2006. – V. 179. – P. 323-330.
103. Влияние механической активации на реакционную способность оксидов редкоземельных элементов и иттрия / А.М. Калинин, Е.В. Калинкина, О.А.

Залкинд, Т.Н. Васильева // Журнал прикладной химии. – 2004. – Т. 77. – № 10. – С. 1610-1617.

104. Luminescent nanocrystals with $A_2B_2O_7$ composition synthesized by a kinetically modified molten salt method / Y. Mao, X. Guo, J.Y. Huang, K.L. Wang, J.P. Chang // The Journal of Physical Chemistry C. – 2009. – V. 113. – P. 1204-1208.

105. Pokhrel, M. Particle size and crystal phase dependent photoluminescence of $La_2Zr_2O_7:Eu^{3+}$ nanoparticles / M. Pokhrel, M.G. Brik, Y. Mao // Journal of the American Ceramic Society. – 2015. – V. 98. – P. 3192-3201.

106. Wang, X. Preparation of lanthanum zirconate nano-powders by molten salts method / X. Wang, Y. Zhu, W. Zhang // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2010. – V. 356. – P. 1049-1051.

107. Molten salt synthesis of $La_2Zr_2O_7$ ultrafine powders / Z. Huang [et al.] // Ceramics International. – 2016. – V. 42. – P. 6221-6227.

108. A novel Co-ions complexation method to synthesize pyrochlore $La_2Zr_2O_7$ / C. Xu [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2017. – V. 37. – P. 2871-2876.

109. Direct preparation of $La_2Zr_2O_7$ microspheres by cathode plasma electrolysis / C. Liu, J. Zhang, S. Deng, P. Wang, Y. He // Journal of Colloid and Interface Science. – 2016. – V. 474. – P. 146-150.

110. Zirconate pyrochlore frustrated magnets: Crystal growth by the floating zone technique / M. Ciomaga Hatnean, C. Decorse, M.R. Lees, O.A. Petrenko, G. Balakrishnan // Crystals. – 2016. – V. 6. – P. 70-79.

111. Ciomaga Hatnean, M. Growth of single-crystals of rare-earth zirconate pyrochlores, $Ln_2Zr_2O_7$ (with $Ln = La, Nd, Sm$, and Gd) by the floating zone technique / M. Ciomaga Hatnean, M.R. Lees, G. Balakrishnan // Journal of Crystal Growth. – 2015. – V. 418. – P. 16.

112. Synthesis, floating zone crystal growth and characterization of the quantum spin ice $Pr_2Zr_2O_7$ pyrochlore / S. Koochpayeh, J.-J. Wen, B. Trump, C. Broholm, T. McQueen // Journal of Crystal Growth. – 2014. – V. 402. – P. 291-298.

113. Никишина, Е.Е. Гетерофазный синтез цирконатов редкоземельных элементов / Е.Е. Никишина, Н.В. Гречишников, Д.В. Дробот // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2024. – Т. 30. – № 1. – С. 14-23.
114. Data mining for pesticide decontamination using heterogeneous photocatalytic processes / Y. Vasseghian, M. Berkani, F. Almomani, E.-N. Dragoi // Chemosphere. – 2021. – V. 270. – P. 129449.
115. Zinatloo-Ajabshir, S. Simple and eco-friendly synthesis of recoverable zinc cobalt oxide-based ceramic nanostructure as highperformance photocatalyst for enhanced photocatalytic removal of organic contamination under solar light / S. Zinatloo-Ajabshir, S.A. Heidari-Asil, M. Salavati-Niasari // Separation and Purification Technology. – 2021. – V. 267. – P. 118667.
116. Zinatloo-Ajabshir, S. Green synthesis of $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Ln = Nd, Pr) ceramic nanostructures using extract of green tea via a facile route and their efficient application on propane-selective catalytic reduction of NO_x process / S. Zinatloo-Ajabshir, N. Ghasemian, M. Salavati-Niasari // Ceramics International. – 2020. – V. 46. – P. 66-73.
117. Superior 3DOM $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ supports for Ni to fabricate highly active and selective catalysts for CO_2 methanation / X. Fang [et al.] // Fuel. – 2021. – V. 293. – P. 120460.
118. High temperature and high strength $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ flexible fibrous membrane for efficient heat insulation and acoustic absorption / Y. Xie [et al.] // Chemical Engineering Journal. – 2021. – V. 416. – P. 128994.
119. Ni/ $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Ln = La, Pr, Sm and Y) catalysts for methane steam reforming: The effects of A site replacement / X. Zhang [et al.] // Catalysis Science & Technology. – 2017. – V. 7. – P. 2729-2743.
120. Clarke, D.R. Thermal-barrier coatings for more efficient gas-turbine engines / D.R. Clarke, M. Oechsner, N.P. Padture // MRS Bulletin. – 2012. – V. 37. – P. 891- 898.
121. Lanthanum zirconate thermal barrier coatings deposited by spray pyrolysis / S.B. Weber, H.L. Lein, T. Grande, M.-A. Einarsrud // Surface and Coatings Technology. – 2013. – V. 227. – P. 10-14.

122. Wright, P. Mechanisms governing the performance of thermal barrier coatings / P. Wright, A.G. Evans // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. – 1999. – V. 4. – P. 255-265.
123. Bhavesh, G. Assessment of the microstructural features and electrochemical corrosion behaviour of nanostructured $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ EB-PVD TBCs under three salt conditions / G. Bhavesh, P. Hariharan, D. Dhinasekaran // *Surface & Coatings Technology*. – 2024. – V. 487. – P. 130991.
124. Optimizing synthesis strategies for the production of single-phase zirconates with Ce and Nd co-doping // S. Richter, S.E. Gilson, L.B. Ferreira dos Santos, N. Huittinen // *MRS Advances*. – 2024. – V. 9. – P. 439-443.
125. Mandal, B.P. $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pyrochlore: potential host matrix for some constituents of thorium based reactor's waste / B.P. Mandal, M. Pandey, A.K. Tyagi // *Journal of Nuclear Materials*. – 2010. – V. 406. – P. 238-243.
126. Ojovan, M.I. *An Introduction to Nuclear Waste Immobilisation* / M.I. Ojovan, W.E. Lee // Elsevier Ltd. – 2005. – 318 p.
127. Effect of temperature on phase evolution in $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$: A potential matrix for nuclear waste immobilization / M. Jafara, S.B. Phapale, B.P. Mandal, M. Roya, S.N. Acharya, R. Mishraa, A.K. Tyagi // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – V. 867. – P. 159032.
128. Finch, R. *Structure and Chemistry of Zircon and Zircon-group Minerals* / R. Finch, J. Hanchar // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. – 2003. – V. 53. – №1. – P. 1-25.
129. Orlova, A.I. *Ceramic Mineral Waste-Forms for Nuclear Waste Immobilization* / A.I. Orlova, M.I. Ojovan // *Materials*. – 2019. – V. 12. – P. 2638.
130. Grover, V. Preparation and Bulk Thermal Expansion Studies in $\text{M}_{1-x}\text{Ce}_x\text{SiO}_4$ (M = Th, Zr) System, and Stabilization of Tetragonal ThSiO_4 / V. Grover, A.K. Tyagi // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2005. – V. 390. – P. 112-114.
131. Композиты на основе оксида циркония и их применение для иммобилизации радиоактивных отходов / И.Ю. Головин [и др.] // *Вестник ТГУ*. – 2013. – Т. 18. – № 6. – С. 3150-3155.

132. White, W.M. Isotope Geochemistry / W.M. White // 1-st ed. John Wiley and Sons. – 2015. – P. 72-100.
133. Burnham, A.D. An experimental study of trace element partitioning between zircon and melt as a function of oxygen fugacity / A.D. Burnham, A.J. Berry // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2012. – V. 95. – P. 196-212.
134. Rubatto, D. Experimental zircon/melt and zircon/garnet trace element partitioning and implications for the geochronology of crustal rocks / D. Rubatto, J. Hermann // *Chemical Geology*. – 2007. – V. 241. – P. 38-61.
135. Lubbe, S.J. Zircon as Feedstock for Zirconium Chemicals, Ceramics, the Metal and Alloys: A Review / S.J. Lubbe, P.L. Crouse // *South African Journal for Science and Technology*. – 2023. – V. 42. – № 1. – P. 43-63.
136. Shi, Y. Preparation and Characterization of Highly Pure Fine Zircon Powder / Y. Shi, X. Huang, D. Yan // *Journal of the European Ceramic Society*. – 1994. – V. 13. – P. 113-119.
137. Dense Zircon (ZrSiO_4) Ceramics by High Energy Ball Milling and Spark Plasma Sintering / N. Rendtorff, S. Grasso, C. Hu, G. Suarez, E. Aglietti, Y. Sakka // *Ceramic International*. – 2012. – V. 38. – P. 1793-1799.
138. Suzuki, M. Zircon-Based Ceramics Composite Coating for Environmental Barrier Coating / M. Suzuki, S. Sodeoka, T. Inoue // *Journal of Thermal Spray Technology*. – 2008. – V. 17. – №3. – P. 404-409.
139. Crystalline silicon thin-film solar cells on ZrSiO_4 ceramic substrates / T. Kieliba, S. Bau, R. Schober, D. Oßwald, S. Reber, A. Eyer, G. Willeke // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2002. – V. 74. – Iss. 1-4. – P. 261-266.
140. Zircon-Based Ceramic Coatings Formed by a New Multi-Chamber Gas-Dynamic Accelerator / M. Kovaleva, M. Prozorova, M. Arsenko, Yu. Tyurin, O. Kolisnichenko, M. Yaprntsev, V. Novikov, O. Vagina, V. Sirota // *Coatings*. – 2017. – V. 7. – P. 142.
141. The Current Status of Environmental Barrier Coatings and Future Direction of Thermal Spray Process / M. Suzuki, M. Shahien, K. Shinoda, J. Akedo // *Materials Transactions*. – 2022. – V. 63. – № 8. – P. 1101-1111.

142. Воронков, А.А. Кристаллохимия минералов циркония и их искусственных аналогов / А.А. Воронков, Н.Г. Шумяцкая, Ю.А. Пятенко // М.: Наука, 1978. – 184 с.

143. Phase and Microstructural Evolutions of the $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ System Synthesized by the Sol-Gel Process / H. Tu, T. Duan, Y. Ding, X. Lu, Yo. Tang // *Ceramic International*. – 2015. – V. 41. – P. 8046-8050.

144. Phase Evolution and Chemical Durability of Nd-doped Zircon Ceramics Designed to Immobilize Trivalent Actinides / Y. Ding, X. Lu, H. Dan, X. Shu, Sh. Zhang, T. Duan // *Ceramic International*. – 2015. – V. 41. – № 8. – P. 10044-10050.

145. Xie, Y. Chemical Stability of Ce-doped Zircon Ceramics: Influence of pH, Temperature and Their Coupling Effects / Y. Xie, L. Fan, X. Shu // *Journal of Rare Earths*. – 2017. – V. 35. – № 2. – P. 164-171.

146. Preparation of Zircon-Matrix Material for Dealing with High-level Radioactive Waste with Microwave / H. Tu, T. Duan, Y. Ding, X.R. Lu, Y.J. Tang, Y.X. Li // *Materials Letters*. – 2014. – V. 131. – P. 171-173.

147. Preparation of High Purity ZrSiO_4 Using Sol-Gel Processing and Mechanical Properties of the Sintered Body / T. Mori, H. Yamamura, H. Kobayashi, T. Mitamura // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1990. – V. 75. – № 9. – P. 2420-2426.

148. Phase evolution and chemical stability of the $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ system synthesized by a novel hydrothermal-assisted sol-gel process / Y. Ding, Y. Li, Zh. Jiang, J. Li, Y. Tang, H. Dan, H. Zhang, T. Duan // *Journal of Nuclear Materials*. – 2018. – V. 510. – P. 10-18.

149. Zhang, T. Low-temperature synthesis of zircon by soft mechano-chemical activation-assisted sol-gel method / T. Zhang, Z. Pan, Y. Wang // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2017. – V. 84. – P. 118-128.

150. Rapid and low-temperature preparation of zircon ceramic by hydrothermal-assisted sol-gel process and microwave sintering / Zh. Jiang, H. Lei, L. Wu, Y. Ding // *Ceramics International*. – 2024. – V. 50. – Is. 1, part B. – P. 1807-1813.

151. Colloidal processing, sintering and mechanical properties of zircon (ZrSiO_4) / G. Suáreza, S. Acevedo, N.M. Rendtorff, L.B. Garrido, E.F. Aglietti // *Ceramics International*. – 2015. – V. 41. – P. 1015-1021.

152. Comparison of the efficiency of the mills “AGO-2” and “Activator-2SL” at the mechanical activation of titanium powder / V.A. Poluboyarov, O.P. Solonenko, A.A. Zhdanok, A.E. Chesnokov, I.A. Pauli // *Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies*. – 2017. – V. 10. – № 5. – P. 646-656.

153. Аввакумов, Е.Г. Опыт использования центробежной мельницы непрерывного действия для механической активации титанита / Е.Г. Аввакумов, А.М. Калинин, Е.В. Калинкина // *Химическая технология*. – 2008. – Т. 9. – № 11. – С. 590-594.

154. Влияние природы компонентов механически активированной смеси оксидов циркония и кремния на твердофазный синтез циркона / Е.Г. Аввакумов [и др.] // *Журнал прикладной химии*. – 1999. – Т. 72. – № 9. – С. 1420-1424.

155. Avvakumov, E.G. Mechanochemical synthesis of double oxides. Chapter 6. Soft Mechanochemical synthesis: A Basis For New Chemical Technologies / E.G. Avvakumov, M. Senna, N.V. Kosova // Springer, Boston (MA). – 2001. – P. 79-144.

156. First-Principles Calculations and Experiments for Ce^{4+} Effects on Structure and Chemical Stabilities of $\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{SiO}_4$ / S. Li [et al.] // *Journal of Nuclear Materials*. – 2019. – V. 514. – P. 276-283.

157. Synthesis of Ce-doped Zircon by a Sol-gel Process / S.V. Ushakov [et al.] // *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXI*. – 1998. – V. 506. – P. 281-288.

158. How hydrothermal synthesis improves the synthesis of $(\text{Zr,Ce})\text{SiO}_4$ solid solutions / T. Barral, P. Estevenon, Y. Chanteau, Th. Kaczmarek, A.C. Strzelecki, D. Menut, E. Welcomme, St. Szenknect, Ph. Moisy, X. Guo, N. Dacheux // *Dalton Transactions*. – 2023. – V. 52. – P. 10023-10037.

159. Sasikumar, C. The Effect of Mechanical Activation on Energetics and Dissolution Kinetics of Indian Beach Sand Ilmenite / C. Sasikumar // Thesis submitted for degree of doctor of philosophy in metallurgical engineering. Department of

metallurgical engineering Institute of Technology Banaras Hindu University Varanasi, India. – 2009. – 175 p.

160. Ломовский, О. И. Механохимия в решении экологических задач: аналит. обзор / О.И. Ломовский, В.В. Болдырев // Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, 2006. – 221 с.

161. Третьяков, Ю.Д. Введение в химию твердофазных материалов: учеб. пособие / Ю.Д. Третьяков, В.И. Путляев // М.: Изд-во Моск. ун-та: Наука. 2006. – 400 с.

162. Полубояров, В.А. Механические аппараты и методы оценки их эффективности: учеб. пособие / В.А. Полубояров // НГТУ. – Новосибирск, 2009. – 88 с.

163. Молчанов, В.И. Активация минералов при измельчении / В.И. Молчанов, О.Г. Селезнева, Е.Н. Жирнов. – М.: Недра, 1988. – 208 с.

164. Ермилов, А.Г. Предварительная механоактивация. / А.Г. Ермилов, Е.В. Богатырева. – М.: Изд. Дом МИСиС, 2012. – 135 с.

165. Caro, P. Hydroxycarbonates de terres rares $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2(3-x)}\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{terres rares}$) / P. Caro, M. Lemaitre-Blasse // Comptes rendus de l'Académie des Sciences. – 1969. – № 269. – P. 687-619.

166. Spark Plasma Sintering of Commercial Zirconium Carbide Powders: Densification Behavior and Mechanical Properties / X. Wei, C. Back, O. Izhvanov, O.L. Khasanov, C.D. Haines, E.A. Olevsky // Materials. – 2015. – V. 8. – № 9. – P. 6043-6061.

167. Electric pulse consolidation: an alternative to spark plasma sintering / M.S. Yurlova, V.D. Demenyuk, L.Y. Lebedeva, D.V. Dudina, E.G. Grigoryev, E.A. Olevsky // Journal of Materials Science. – 2014. – V. 49. – P. 952-985.

168. Effect of the synthesis conditions of $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ powder on its morphology and characteristics of the oxygen ion-conducting ceramics obtained by spark plasma sintering / D.V. Maslennikov [et al.] // Ceramics International. – 2021. – V. 47. – Iss. 2. – P. 2557-2564.

169. Смирнов, В.Л. Искровое плазменное спекание порошковых материалов системы Fe-N / В.Л. Смирнов, А.С. Юровских // XVII международная научно-

техническая Уральская школа-семинар металловедов-молодых ученых. Екатеринбург, 5-9 декабря 2016: сборник научных трудов. – Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2016. – Ч. 2. – С. 224-228.

170. Технология искрового плазменного спекания как перспективное решение для создания функциональных наноструктурированных керамик / Е.К. Папынов [и др.] // Вестник ДВО РАН. – 2016. – № 6 (190). – С. 15-30.

171. Метод гибридного искрового плазменного спекания: принцип, возможности, перспективы применения / О.Ю. Сорокин, С.С. Солнцев, С.А. Евдокимов, И.В. Осин // Авиационные материалы и технологии. – 2014. – № S6. – С. 11-16.

172. Воскобойников, Н.Б. Получение высокочистого циркония из бадделеита / Н.Б. Воскобойников, Г.С. Скиба // Журнал прикладной химии. – 1996. – Т. 69. – Вып. 5. – С. 723-726.

173. Deep Processing of Dump Slag from the Copper-Nickel Industry / A.G. Kasikov, E.A. Shchelokova, O.A. Timoshchik, V.V. Semushin // Metals. – 2023. – V. 13. – № 7. – P. 1265.

174. **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.

175. Патент № 2508412 РФ, МПК C22B 34/14, 3/10 (2006.01). Способ переработки бадделеитового концентрата / А.М. Калинин, К.В. Балякин, Е.В. Калинкина; Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук (ИХТРЭМС КНЦ РАН) – заявл. № 2012146947/02 от 02.11.2012, опубл. 17.02.2014.

176. Патент № 2257349 РФ, МПК C01G 25/00 (2006.01). Способ переработки бадделеитового концентрата / В.Н. Лебедев, А.В. Руденко; Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского

научного центра Российской академии наук – заявл. № 2004105055/15 от 19.02.2004, опубл. 27.07.2005.

177. Зырянов, В.В. Механохимический синтез сложных оксидов / В.В. Зырянов // Успехи химии. – 2008. – Т. 77. – № 8. – С. 107-137.

178. Твердофазный синтез нанокристаллического цирконата лантана с применением механоактивации / А.М. Калинин, А.В. Усольцев, Е.В. Калинкина, В.Н. Неведомский, О.А. Залкинд // Журнал общей химии. – 2017. – Т. 87. – № 10. – С. 1597-1604.

179. Определение плотности материалов: Методическое указание по выполнению лабораторных работ по курсу «Механические и физические свойства материалов» для студентов направления 15.06.00. – Материаловедение и технологии новых материалов. – Томск: Изд. ТПУ, 2006. – 8 с.

180. Gaspar, R.D.L. Particle Size Tailoring and Luminescence of Europium(III)-doped Gadolinium Oxide Obtained by the Modified Homogeneous Precipitation Method: Dielectric Constant and Counter Anion Effects / R.D.L. Gaspar, I.O. Mazali, F.A. Sigoli // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2010. – V. 367. – P. 155-160.

181. Phillippi, C.M. Infrared and Raman Spectra of Zirconia Polymorphs / C.M. Phillippi, K.S. Mazdiyasni // The Journal of the American Ceramic Society. – 1971. – V. 54. – P. 254-258.

182. Dassuncao, L.M. Thermal Decomposition of the Hydrated Basic Carbonates of Lanthanides and Yttrium / L.M. Dassuncao, I. Giolito, M. Ionashiro // Thermochimica Acta. – 1989. – V. 137. – P. 319-330.

183. Adachi, G. The Binary Rare Earth Oxides / G. Adachi, N. Imanaka // Chemical Reviews. – 1998. – V. 98. – P. 1479-1514.

184. Zinkevich, M. Thermodynamics of Rare Earth Sesquioxides / M. Zinkevich // Progress in Materials Science. – 2007. – V. 52. – P. 597-647.

185. Belov, G.V. IVTANTHERMO for Windows—Database on Thermodynamic Properties and Related Software / G.V. Belov, V.S. Iorish, V.S. Yungman // The Calphad:

Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. – 1999. – V. 23. – № 2. – P. 173-180.

186. Корнеев, В.Р. Теплоты образования цирконатов редкоземельных элементов / В.Р. Корнеев, В.Б. Глушкова, Э.К. Келер // Неорганические материалы. – 1971. – Т. 7. – № 5. – С. 886-887.

187. Enthalpies of Formation of $Gd_2(Ti_{2-x}Zr_x)O_7$ Pyrochlores / K.B. Helean, B.D. Begg, A. Navrotsky, B. Ebbinghaus, W.J. Weber, R.C. Ewing // MRS Proceedings. – 2000. – V. 663. – P. 691-697.

188. The Low-temperature Heat Capacity of Some Lanthanide Zirconates / S. Lutique [et al.] // The Journal of Chemical Thermodynamics. – 2004. – V. 36. – P. 609-618.

189. Определение размеров наночастиц методами рентгеновской дифракции / Г.А. Дорофеев, А.Н. Стрелецкий, И.В. Повстугар, А.В. Протасов, Е.П. Елсуков // Коллоидный журнал. – 2012. – Т. 74. – № 6. – С. 710-720.

190. Thermal Conductivity and Thermal Expansion Coefficients of the Lanthanum Rare-Earth-element Zirconate System / H. Lehmann, D. Pitzer, G. Pracht, R. Vassen, D. Stöver // The Journal of the American Ceramic Society. – 2003. – V. 86. – P. 1338-1344.

191. Калинин, А.М. Твердофазный синтез нанокристаллического цирконата гадолиния с применением механоактивации / А.М. Калинин, **В.Ю. Виноградов**, Е.В. Калинин // Неорганические материалы. – 2021. – Т. 57. – № 2. – С. 189-196.

192. **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.

193. Nakamoto, K. Infrared and Raman spectra of Inorganic and Coordination Compounds / K. Nakamoto // Theory and Applications in Inorganic Chemistry. – 1997.

194. Gadolinium-europium carbonate particles: controlled precipitation for luminescent biolabeling / S. Lechevallier [et al.] // Chemistry of Materials. – 2010. – № 22. – P. 6153-6161.
195. Sato, T. The thermal decomposition of zirconium oxyhydroxide / T. Sato // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2002. – № 69. – P. 255-265.
196. Vasilevskaya, A. Peculiarities of structural transformations in zirconia nanocrystals / A. Vasilevskaya, O.V. Almjasheva, V.V. Gusarov // Journal of Nanoparticle Research. – 2016. – V. 18. – № 7. – P. 1-11.
197. Effect of Mechanical Activation of Coprecipitated Precursor on Synthesis of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ / A.M. Kalinkin, A.V. Usoltsev, E.V. Kalinkina, I.A. Zvereva, M.V. Chislov, V.N. Nevedomskii // Ceramic International. – 2016. – № 42. – P. 15843-15848.
198. A facile solvothermal method for high-quality $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ nanopowder preparation. / Z. Huang [et al.] // Ceramic International. – 2018. – V. 44. – P. 1334-1342.
199. Klee, W.E. Infrared spectra of ordered and disordered pyrochlore-type compounds in the series $\text{RE}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{RE}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ / W.E. Klee, G. Weitz // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1969. – V. 31 – № 8 – P. 2367-2372.
200. Sanjay Kumar, N.R. Pressure Induced Structural Transformation of Pyrochlore $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ / N.R. Sanjay Kumar, N.V. Chandra Shekar, P.C. Sahu // Solid State Communications. – 2008. – V. 147. – № 9–10. – P. 357-359.
201. Preparation of nanocrystalline $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ from mechanically activated coprecipitated precursor / A.M. Kalinkin, **V.Yu. Vinogradov**, E.V. Kalinkina, V.N. Nevedomskii // Chemical Papers. – 2020. – V. 74. – P. 1161-1170.
202. Sunger, A. Synthesis and structure of $\text{Gd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 2,3$) / A. Sunger, M. Kizilyalli // Journal of the Less Common Metals. – 1983. – V. 93. – P. 419-423.
203. **Vinogradov, V.Yu.** Effect of Carbonization and Mechanical Activation of Coprecipitated Gadolinium and Zirconium Hydroxides on the Synthesis of $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ / **V.Yu. Vinogradov**, A.M. Kalinkin // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2022. – V. 15. – № 2. – P. 161-169.

204. Oliver, W.C. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology / W.C. Oliver, G.M. Pharr // *Journal of Materials Research*. – 2004. – V. 19. – Iss. 1. – P. 3-20.

205. Усеинов, А.С. Измерение модуля Юнга сверхтвердых материалов с помощью сканирующего зондового микроскопа “НаноСкан” / С.А. Усеинов // *Приборы и техника эксперимента*. – 2003. – № 6. – С.1-5.

206. Maslenikov, I.I. Mapping the elastic modulus of a surface with a NanoScan 3D scanning microscope / I.I. Maslenikov, V.N. Reshetov, A.S. Useinov // *Instruments and Experimental Techniques*. – 2015. – V. 58. – P. 711.

207. Malygin, G.A. Plasticity and Strength of Micro- and Nanocrystalline Materials / G.A. Malygin // *Physics of the Solid State*. – 2007. – V. 49. – Iss. 6. – P. 1013-1033.

208. 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. – V. 495. – P. 164-171.

209. 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.

210. 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. – T. 35. – №. 3. – P. 1055-1061.

211. Орлов, А.Н. Границы зерен в металлах / А.Н. Орлов, В.Н. Перевезенцев, В.В. Рыбин. – М.: Металлургия, 1980. – 155 с.

212. Чегуров, М.К. Основы фрактографического анализа изломов образцов из конструкционных сплавов: учеб. пособие / М.К. Чегуров, С.А. Сорокина. – Н. Новгород: НГТУ им. Р.Е. Алексеева, 2018. – 79 с.

213. 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.

214. **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.

215. Tani, Ei. Revised Phase Diagram of the System ZrO_2 - CeO_2 below 1400 / Ei. Tani, M. Yoshimura, S. Somiya // Journal of the American Ceramic Society. – 1983. – V. 66. – P. 506-510.

216. 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.

217. Кононов, М.Е. Огнеупоры из минерального сырья Карело-Кольского региона / М.Е. Кононов // Апатиты: Издательство Кольского НЦ РАН. – 1994. – С. 63.

218. **Виноградов, В.Ю.** Получение циркона на основе сырья Кольского полуострова с применением механоактивации / **Виноградов В.Ю., Касиков А.Г., Калинин А.М.** // Химическая технология. – 2024. – Т. 25. – №8. – С. 301-307.

219. **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.

220. ГОСТ 52126-2003. Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания.

221. ГОСТ Р 50926-96. Отходы высокоактивные отвержденные. Общие технические требования.

222. Патент № 2776896 РФ, МПК C01G 25/00 (2006.01). Способ получения циркона, содержащего изоморфные примеси / Калинин А.М., **Виноградов В.Ю.**; Федер. Гос. бюджетное учреждение науки Федер. Исследоват. центр "Кольский

научный РАН" (ФИЦ КНЦ РАН) – заявл. № 2022106006 от 04.03.22; опубл. 28.07.22, Бюл. № 22.

223. Патент № 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.**, Калинин А.М.; **Виноградов В.Ю.**, Калинин А.М. – заявл. № 2024128013 от 23.09.2024; опубл. 13.08.2025, Бюл. № 23.

Приложение 1. Сводная таблица методов синтеза $Gd_2Zr_2O_7$

Метод синтеза	Условия получения прекурсора	Условия прокаливания	Ссылка
Соосаждение	Обратное осаждение объединенных р-ров $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ и $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ к NH_4OH .	1300 °C - $Gd_2Zr_2O_7$ со структурой флюорита; 1100 °C - $Gd_2Zr_2O_7$ со структурой пирохлора.	[33]
	Совместное осаждение р-ров $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ и $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ аммиачной водой ($NH_3 \cdot H_2O$) со скоростью 200 мл/ч.	1100 °C 5 ч – нанопорошки $Gd_2Zr_2O_7$ содержащие, как и флюоритовую, так и пирохлорную фазы.	[40]
	Обратное осаждение 0,1 М р-ров оксинитрата циркония и нитрата гадолиния 1 М р-ром гидроксида аммония при pH 9-9,5. Микроволновая обработка прекурсора в течение 2,5 мин при мощности 120 Вт и температуре 120 °C.	850-900 °C – $Gd_2(ZrHf)_2O_7$.	[45]
	Обратное осаждение объединенных р-ров $Gd(NO_3)_3$ и $Zr(NO_3)_4$ гидроксидом аммония при pH=11.	1100 °C 5 ч – нанопорошки $Gd_2Zr_2O_7$ с структурой разупорядоченного флюорита, малым выходом, средним размером частиц – 9,78 нм и теплопроводностью – 1,37 Вт/м·К.	[47]
Гидротермальный	Исходные соединения - $Gd(NO_3)_3$, $Tb(NO_3)_3$, $ZrOCl_2$ и NH_3 . Автоклавная обработка в тефлоновых автоклавах при 200 °C в течение 20 ч.	Наностержни $Gd_2Zr_2O_7$ с структурой разупорядоченного флюорита диаметром 30 и длиной 150-300 нм.	[54, 55]
	Р-ры $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ и $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ с соотношением Zr:Gd = 1:1, этанол и мочеви́на. Автоклавная обработка в тефлоновых автоклавах при 200 °C в течение 24 ч.	800 °C 2 ч – нанопорошки $Gd_2Zr_2O_7$ с размерами 20-30 нм.	[59]

Золь-гель	Гомогенный и прозрачный золь был приготовлен с использованием $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Лимонная кислота использовалась как хелатный агент, а этиленгликоль в качестве диспергирующего агента.	700-1200 °C - $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ со структурой флюорита; 1300-1400 °C - $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ со структурой пирохлора. Средний размер частиц – 6-68 нм.	[32]
	Алкоксидный вариант включал использование $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и цирконий (IV) н-пропоксида, растворенных в дистиллированной воде и пропанол-1 соответственно. В цитратном варианте применяли водные растворы $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.	1000 °C - $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ со структурой флюорита; 1400 °C - $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ со структурой пирохлора.	[33]
	Изопропоксид циркония и металлический гадолиний использовали как исходные компоненты, а изопропанол как неводный растворитель.	1200 °C - $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ со структурой флюорита.	[67]
Сжигание	Смесь растворенных $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в воде и аммиаке нагревали до образования желатина, а затем помещали в муфельную печь для нагревания при 300 °C до образования ворсистого серого порошка. После прокаливания полученного порошка при 1200 °C в течение 120 мин и измельчения в шаровой мельнице в течение 24 часов с деионизированной водой полученную суспензию сушили, гранулировали и спекали при 1775, 1800 и 1825 °C в течение 6 ч в вакууме.	1500 °C 5 ч - $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ со структурой пирохлора.	[25]
	Применялось 2 способа – сгоранием с использованием лимонной и стеариновой кислоты. В первом случае р-ры $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ объединялись в мольном соотношении 1:1, после чего к ним добавляли лимонную кислоту и этиленгликоль. В данном случае	700 °C - наночастицы $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ со структурой флюорита. Диаметр наночастиц полученных сгоранием с использованием лимонной и	[74]

	<p>этиленгликоль и лимонная кислота используются в качестве диспергаторов и хелатирующих агентов соответственно. Во втором случае, при использовании стеариновой кислоты, растворы $Gd(NO_3)_3$ и $Zr(NO_3)_4$ были получены аналогично. Главное отличие заключается в том, что эти растворы добавляли в расплавленную стеариновую кислоту, которая использовалась как растворитель и диспергатор. После сгорания полученные керамики $Gd_2Zr_2O_7$ прокаливались и измельчались.</p>	стеариновой кислоты были ~50 и 10 нм соответственно.	
Твердофазный	Смесь Gd_2O_3 и ZrO_2 с м.о. 1 : 2 растирали в ступке в течение 30 мин и прессовали в таблетки 13x1 мм при давлении 3 т/см ² в течение 5 мин под вакуумом.	1400 °С 72 ч - $Gd_2Zr_2O_7$ со структурой пирохлора.	[86, 88]
	Смесь Gd_2O_3 и ZrO_2 с м.о. 1 : 2 измельчали в карбид-вольфрамовом барабане при 400 об/мин с использованием метода сухого шарового измельчения течение 10 ч. Стеариновая кислота была добавлена в соотношении 1:100, чтобы избежать агломерации измельченных порошков. Полученная смесь была прокалена в высокотемпературной муфельной печи при 1600 °С в течение 24 ч. Термически обработанные смеси снова были измельчены в течение 10 ч с использованием деионизированной воды в качестве среды. Полученную суспензию высушивали в печи при 150 °С в течение 5 ч.	1600 °С 10 ч – $Gd_2Zr_2O_7$ со структурой пирохлора.	[96]
	Смесь Gd_2O_3 и ZrO_2 с м.о. 1 : 2 смешивались и подвергались поэтапному предварительному прокаливанию при 1000 и 1200 °С в течение 10-24 ч с промежуточными операциями размола спека, прессования для обеспечения чистоты взаимодействующих оксидов.	1400-1650 °С в течение 10 ч –15 суток - микрокристаллический $Gd_2Zr_2O_7$ со структурой пирохлора.	[89-95]
Механохимический	Нано- и микрокристаллические порошки Gd_2O_3 и ZrO_2 с м.о. 1 : 2 подвергались предварительному холодному	1300 °С 48 ч – $Gd_2Zr_2O_7$ со структурой пирохлора.	[16]

	<p>прессованию (сначала одноосное при 20 МПа, затем изостатическое при 120 МПа) с последующим прокаливанием таблетки при 1300 °С в течение 12 ч. Далее проводилась МА прокаленного продукта в планетарной мельнице 2 ч (скорость вращения водила – 350 об/мин) с последующим прокаливанием. Циклы МА и прокаливания (второй и третий этапы) проводились от 1 до 3 раз. В случае микрокристаллических исходных оксидов для 100% выхода $Gd_2Zr_2O_7$ требовалось проведение 3 указанных циклов, т.е. общая продолжительность МА составляла 6 ч.</p>		
	<p>Смесь Gd_2O_3 и ZrO_2 с м.о. 1 : 2 подвергались предварительному смешению в ступке в течение 30 мин. Процесс шарового смешения был проведен в планетарной мельнице с использованием фурнитуры из карбида вольфрама, для предотвращения загрязнения шихты, в течение 5 ч при 300 об/мин.</p>	<p>1400 °С 5 ч – $Gd_2Zr_2O_7$ со структурой пирохлора. Средний размер частиц – 10,59 нм, теплопроводность – 1,89 Вт/м·К, а выход конечного продукта в случае шарового измельчения в 6 раз больше.</p>	[47]
	<p>Гидроксидный прекурсор был получен путем соосаждения объединенных 0,5 М р-ров $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ и $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 5%-ым р-ром аммиака при pH=10. Осадок был высушен при 110 °С в течение 24 ч. Механоактивация была проведена в ЦПМ АГО-2 с использованием фурнитуры, футерованной диоксидом циркония, при 20 г в течение 30 мин. Соотношение шары : загрузка = 20 : 1, каждые 60 сек производился этап ручного перемешивания загрузки.</p>	<p>900-1200 °С 3 ч - наночастицы $Gd_2Zr_2O_7$ структурой флюорита. Размеры нанокристаллитов, при 900-1200 °С находятся в диапазоне 10-48 нм и 17-56 нм для исходного прекурсора и механически активированного прекурсора соответственно.</p>	[201]
	<p>Смесь Gd_2O_3 и ZrO_2 с м.о. 1 : 2 была подвержена механоактивации в ЦПМ АГО-2 с использованием стальной фурнитуры при 40 г в течение 10 мин. Соотношение шары :</p>	<p>1100-1200 °С 3 ч - наночастицы $Gd_2Zr_2O_7$ структурой флюорита. Размер кристаллитов при 1100 °С и</p>	[191]

	загрузка = 20 : 1, каждые 60 с производился этап ручного перемешивания загрузки.	1200 °С равен 29 и 68 нм соответственно.	
Гетерофазный	<p>Маловодный гидроксид циркония</p> <p>$\text{Zr}(\text{OH})_{3\div 1}\text{O}_{0,5\div 1,5} \cdot (1,6\div 2,6)\text{H}_2\text{O}$ объединяли с водным р-ром ацетатом гадолиния $\text{Gd}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4,2\text{H}_2\text{O}$ с $\text{C}(\text{Gd}^{3+}) = 0,141$ моль/л (отношение Т : Ж составляло 1 : 42). Термическая обработка была проведена в интервале температур 600-900 °С с шагом 100 °С и продолжительностью каждой ступени 2 ч.</p>	<p>800 °С 6 ч – $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ со структурой пирохлора.</p> <p>Средний размер частиц составлял $1,18 \pm 0,02$ мкм.</p>	[113]

Приложение 2. Сводная таблица методов синтеза ZrSiO_4

Метод синтеза	Условия получения прекурсора	Условия прокаливания	Ссылка
Твердофазный	Смесь ZrO_2 и SiO_2 (Shanghai Aladdin Co. Ltd., чистота 99.99%) перед измельчением была просушена при 120 °С в течение ночи для удаления адсорбционной воды. Затем стехиометрические количества порошков в рассчитанных соотношениях были взвешены и измельчены в среде этилового спирта (чистота 99,7%, массовое соотношение этилового спирта к порошку около 3:1) с помощью шаровой мельницы. Порошки повторно были высушены, а затем спрессованы в таблетки диаметром 12 мм и толщиной 0,5 мм под давлением 10 МПа.	1550 °С 72 ч.	[144]
	Смесь ZrO_2 (средний размер 200 меш, чистота 99,0%) и SiO_2 (средний размер 200-300 меш, чистота 99,0%) была смешана в ступке в молярном соотношении 1:1 с добавлением этилового спирта (чистота 99,7%, массовое соотношение этилового спирта к порошку составляло около 3:1). Суспензия была полностью высушена и спрессована в таблетки диаметром 12 мм и толщиной 0,5 мм под давлением 10 МПа.	1550 °С 72 ч. Размер частиц – 1-6 мкм.	[146]
	Смесь ZrO_2 (чистота 99,99%), CeO_2 (чистота 99,99%), SiO_2 (чистота 99,95%) была высушена при 100 °С в течение 24 ч. Затем стехиометрическое количество порошка в $\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{SiO}_4$ ($x=0$) помещали в ступку, для равномерного смешивания сырья добавляли 99,7% этанол для ускорения измельчения. После повторной сушки порошок прессовали в таблетки диаметром 12 мм и толщиной 0,5 мм под давлением 10 МПа.	1550 °С 72 ч.	[156]
Твердофазный с микроволновым излучением	Смесь ZrO_2 (средний размер 200 меш, чистота 99,0%) и SiO_2 (средний размер 200-300 меш, чистота 99,0%) была смешана в ступке в молярном соотношении 1:1 с добавлением этилового спирта (чистота 99,7%, массовое соотношение этилового спирта к порошку составляло около 3:1). Суспензия была полностью высушена и спрессована в таблетки диаметром 12 мм и	1500 °С 12 ч. Размер частиц – 2-4 мкм.	[146]

	толщиной 0,5 мм под давлением 10 МПа. Таблетки были подвержены микроволновому излучению при $2,45 \pm 0,025$ ГГц.		
	Порошки 0,9858 г ZrO_2 (чистота 99,99%) и 0,4806 г SiO_2 (чистота 99,9%) были взвешены и смешаны с использованием методов физического измельчения, затем спрессованы в пластины ($d=12$ мм) под давлением 15 МПа. Микроволновое спекания было проведено при частоте волн на уровне $2,45 \pm 0,025$ ГГц, напряжение 380 ± 10 В, а выходная мощность микроволн и номинальная мощность составляли 0,2-1,4 кВт и 4 кВт соответственно.	1350 °C 300 мин. Выход циркона – 45,02%	[150]
Золь-гель	Тетраэтилортосиликат ($Si(OC_2H_5)_4$, TEOS) и $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (аналитической чистоты) с м.о. 1:1 были растворены в 50%-ом р-ре этанола поочередно. pH геля был доведен до 7 аммиачной водой. Гель был высушен при 95 °C и прокален при 1000 °C в течение 3 ч.	1400-1600 °C 72 ч.	[143]
	Гель-прекурсор был получен из $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (концентрация 0,2-1,7 М) и эквимольного коллоидного SiO_2 . Формирование $ZrSiO_4$ отслеживали по образованию связи Zr–O–Si путем контроля размера вторичных частиц после гидролиза. Плотность $ZrSiO_4$, полученного путем обжига при повышенной температуре (от 1600 до 1700 °C), составляла более 95% от теоретической плотности, а размер зерна варьировался от 2 до 4 мкм. Механическая прочность составляла 320 МПа (от комнатной температуры до 1400 °C).	1300-1700 °C 8-10 ч.	[147]
Золь-гель с гидротермальной обработкой	Тетраэтилортосиликат ($Si(OC_2H_5)_4$, TEOS) и $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (аналитической чистоты) с м.о. 1:1 были растворены в 50%-ом р-ре этанола поочередно. pH геля был доведен до 4, 7 или 9 аммиачной водой. Смесь затем была перенесена и запечатана в автоклаве из нержавеющей стали с тефлоновым покрытием и нагрета при 100 °C в течение 20 ч. Полученный гель был высушен при 80 °C и подвергнут термической обработке при 900 °C в течение 4 ч на воздухе. Термообработанный порошок был спрессован в таблетки диаметром 12 мм и толщиной 0,5 мм под давлением 15 МПа. Плотность при pH=4, 7 и 9 составляет $4,45 \pm 0,03$ (97% от теоретического значения), $4,12 \pm 0,02$ и $4,35 \pm 0,04$ г/см ³ соответственно.	1350-1450 °C 6 ч.	[148]

Золь-гель с гидротермальной и микроволновой обработкой	<p>Прекурсор был получен путем добавления 1,3455 мл тетраэтилортосиликата ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, TEOS, чистота 99,95%) к 120 мл 50%-ого р-ра этанола для предварительного гидролиза, после чего был добавлен 1,9335 г $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (чистота 99,9%). Р-р доведен до $\text{pH}=4$ с помощью раствора аммиака для образования коллоидов при комнатной температуре. Осевший осадок был перенесен в реакционную емкость для проведения гидротермального процесса при $100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 24 часов. После этого прекурсор был сначала высушен и предварительно прокален в муфельной печи при $900\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 ч. Полученные порошки прессовали в пластины ($d=12\text{ мм}$) под давлением 15 МПа. Микроволновое спекания было проведено при частоте волн на уровне $2,45 \pm 0,025\text{ ГГц}$, напряжение $380 \pm 10\text{ В}$, а выходная мощность микроволн и номинальная мощность составляли 0,2-1,4 кВт и 4 кВт соответственно.</p>	<p>$1350\text{ }^\circ\text{C}$ 10-300 мин. Выход циркона – 83,11-91,74%</p>	[150]
Золь-гель с предварительной механической обработкой	<p>Раствор прекурсора был приготовлен путем смешивания тетраэтилортосиликата (TEOS, 7,50 г) и оксихлорида циркония ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 9,67 г) в водном растворе этанола объемом 30 мл при $\text{pH} 1$. Раствор прекурсора механически смешивался для обеспечения гидролиза с 0,23 г LiF при 1200 об/мин в течение 2 ч. После этого по каплям добавлялся водный аммиак с концентрацией 2 моль/л для корректировки значения pH до образования вязкого геля. Затем гель промывали и высушивали при $90\text{ }^\circ\text{C}$. Суспензии, содержащие ксерогель при твердой фракции 30 мас.% в этаноле подвергались мокрому помолу в мельнице при 1500 об/мин в течение 1, 3, 6 и 9 ч. В качестве мелющих тел использовались шарики оксида циркония диаметром 0,3-0,4 мм при коэффициенте загрузки 80 об.%.</p> <p>Термическую обработку при различных температурах ($650\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$) проводили до и после механической обработки.</p>	<p>$650\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$ 0,5 ч.</p>	[149]
Гидротермальный	<p>Прекурсор был получен путем растворения $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, $\geq 95\%$) с 5%-ым избытком и $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$) в 1М р-ре азотной кислоты, смесь была доведена до $\text{pH}=9$, затем помещена в тefлоновый автоклав на 7 суток при $T=250\text{ }^\circ\text{C}$. После автоклавной обработки</p>	<p>$1000\text{ }^\circ\text{C}$ 10 ч.</p>	[158]

	осадки были отделены от супернатантов центрифугированием в течение 12 мин при 12000 об/мин, дважды промыты деионизированной водой и один раз этанолом и, наконец, высушены в течение ночи в печи при 60 °С.		
Механохимический	<p>Смесь ZrO_2 и SiO_2 и их гидратированных вариантов были механически измельчены в планетарной мельнице ЭИ-2 с использованием фурнитуры из циркония при частоте вращения $12,5 \text{ с}^{-1}$ и энергонапряженности смеси 40 Вт/г.</p> <p>Наибольший выход циркона, близкий к 100%, достигался в случае смеси, содержащей только один гидратированный оксид - $SiO_2 \cdot xH_2O$, при термической обработке МА-смеси, содержащей только безводные оксиды, выход циркона уменьшается до 89%, при использовании исходной МА-смеси двух гидратированных оксидов выход не превышает 35%.</p>	1200 °С 2 ч.	[154, 155]

Приложение 3. Сводная таблица методов синтеза Ce-ZrSiO₄

Метод синтеза	Условия получения прекурсора	Макс. кол-во иммоб. Се в ZrSiO ₄ , ат.%	Значение «х» в Zr _{1-x} Ce _x SiO ₄	Условия прокаливания	Ссылка
Твердофазный	Смесь CeO ₂ , ZrO ₂ и SiO ₂ (аналитической чистоты) перед измельчением была просушена при 120 °С в течение 6 ч для удаления адсорбционной воды. Затем стехиометрические количества порошков в рассчитанных соотношениях были взвешены и измельчены в среде этилового спирта (чистота 99,7%, массовое соотношение этилового спирта к порошку около 3:1) с помощью шаровой мельницы. Порошки повторно были высушены, а затем спрессованы в таблетки диаметром 12 мм и толщиной 0,5 мм под давлением 10 МПа.	5,0	0,01-0,10	1550 °С 72 ч. Плотность образца – 87% от теоретического значения.	[145]
	Смесь ZrO ₂ (чистота 99,99%), CeO ₂ (чистота 99,99%), SiO ₂ (чистота 99,95%) была высушена при 100 °С в течение 24 ч. Затем стехиометрическое количество порошка в Zr _{1-x} Ce _x SiO ₄ (x=0,042) помещали в ступку, для равномерного смешивания сырья добавляли 99,7% этанол для ускорения измельчения. После повторной сушки порошок прессовали в таблетки диаметром 12 мм и толщиной 0,5 мм под давлением 10 МПа.	4,2	0,042	1550 °С 72 ч.	[156]
Золь-гель	Тетраэтилортосиликат (Si(OC ₂ H ₅) ₄ , TEOS), ZrOCl ₂ ·8H ₂ O и Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O (аналитической	3,2	0,10	1400-1600 °С 72 ч.	[143]

	<p>чистоты) с м.о. 10:9:1 были растворены в 50%-ом р-ре этанола поочередно. рН геля был доведен до 7 аммиачной водой. Гель был высушен при 95 °С и прокален при 1000 °С в течение 3 ч.</p>				
	<p>Тетраэтилортосиликат ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, TEOS), $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (аналитической чистоты) с м.о. 10:9:1 были растворены в р-ре метанола. Гель состаривался в течение 80-200 ч, был высушен при 90 °С и прокален при 900 °С.</p>	4,0	0,10	1400-1600 °С 1 ч.	[157]
Гидротермальный	<p>Для получения прекурсора были использованы $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 95\%$) с 5%-ым избытком, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99\%$) и $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ ($\geq 98,5\%$), их растворяли в 1 М азотной кислоте и доводили до рН = 1. Общая концентрация катионов ($\text{C}_{\text{Zr(IV)}} + \text{C}_{\text{Ce(IV)}}$) была установлена на уровне 0,2 моль/л. Условия автоклавной обработки были аналогичны: 7 суток, 250 °С. После автоклавной обработки осадки были отделены от супернатантов центрифугированием в течение 12 мин при 12000 об/мин, дважды промыты деионизированной водой и один раз этанолом и, наконец, высушены в течение ночи в печи при 60 °С.</p>	40,0	0,05-0,70	1000 °С 10 ч.	[158]
Механохимический	<p>Исходные реагенты - ZrO_2 (моноклинный, «ч.»), $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (15,98 мас.% H_2O, «ч. д. а.») и CeO_2 (кубический, «ч. д. а.»). Механическая активация смеси ($\text{CeO}_2 + \text{ZrO}_2 + \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) с</p>	6,4	0,10	1200-1500 °С 3 ч.	[216]

	мольным соотношением Ce:Zr:Si = 0.1:0.9:1.0 была проведена с помощью лабораторной планетарной мельницы АГО-2 (Новиц, Новосибирск, Россия) в атмосферных условиях при центробежной силе 40 g в течение 10 мин с использованием стальной фурнитуры.				
--	---	--	--	--	--

Приложение 4. Титульный лист патента на изобретение № 2776896

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2776896

Способ получения циркона, содержащего изоморфные примеси

Патентообладатель: **Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр "Кольский научный центр Российской академии наук" (ФИЦ КНЦ РАН) (RU)**

Авторы: *Калинкин Александр Михайлович (RU), Виноградов Владимир Юрьевич (RU)*

Заявка № 2022106006

Приоритет изобретения **04 марта 2022 г.**

Дата государственной регистрации

в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации **28 июля 2022 г.**

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает **04 марта 2042 г.**

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Ю.С. Зубов



Приложение 5. Титульный лист патента на изобретение № 2845070

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ
НА ИЗОБРЕТЕНИЕ
№ 2845070

**Способ получения циркона, содержащего изоморфную
примесь церия**

Патентообладатели: **Виноградов Владимир Юрьевич (RU),
Калинкин Александр Михайлович (RU)**

Авторы: **Виноградов Владимир Юрьевич (RU), Калинкин
Александр Михайлович (RU)**

Заявка № **2024128013**
Приоритет изобретения **23 сентября 2024 г.**
Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации **13 августа 2025 г.**
Срок действия исключительного права
на изобретение истекает **23 сентября 2044 г.**

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Ю.С. Зубов



документ подписан электронной подписью
Сертификат: 0692e7c1e6300b15412401670dccc2026
Владелец: **Зубов Юрий Сергеевич**
Действителен с 10.07.2024 по 03.10.2025