

ОТЗЫВ

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

Актуальность темы диссертационной работы

Цирконат гадолиния ($Gd_2Zr_2O_7$) в последние годы привлекает пристальное внимание исследователей и инженеров как один из наиболее перспективных кандидатов на замену традиционных термобарьерных покрытий на основе диоксида циркония, стабилизированного иттрием (YSZ). Основными преимуществами цирконата гадолиния являются его низкая теплопроводность, высокая термостойкость (сохранение кристаллической структуры до температур выше $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$), и совместимость по коэффициенту теплового расширения с подложками из жаропрочных сплавов. Эти свойства делают его незаменимым материалом для повышения эффективности и ресурса газотурбинных двигателей, в том числе в авиационной и наземной энергетике.

Циркон ($ZrSiO_4$), особенно легированный редкоземельными элементами (в диссертации – церием в качестве имитатора актинидов), представляет интерес как высокостабильный керамический материал с потенциалом применения в ядерных технологиях (в том числе как матрица для иммобилизации РАО) и в коррозионно-стойких покрытиях. Кроме того, использование церия позволяет моделировать поведение трансурановых элементов при исследовании долговечности керамических систем.

Особую актуальность работе придаёт применение механоактивации в сочетании с продуктами переработки минерального сырья Мурманской области – бадделитовым концентратом (БК - источник ZrO_2) и техногенными отходами медно-никелевого производства (источник SiO_2). Такой подход не только снижает зависимость от импортных реагентов, но и способствует решению экологических проблем за счёт утилизации промышленных отходов, что полностью соответствует стратегии цикличной экономики и государственным приоритетам в области технологического суверенитета и освоения Арктической зоны.

Таким образом, исследования, направленные на разработку технологий получения функциональных материалов на основе $Gd_2Zr_2O_7$ и церийсодержащего циркона с применением сырья Кольского полуострова, обладают высокой актуальностью.

Научная новизна диссертационной работы

Следует отметить следующие наиболее важные результаты, определяющие научную новизну диссертационной работы Виноградова В.Ю.

Впервые показано, что механоактивация смеси оксидов циркония и гадолиния в АГО-2 при 40g в течение 10 мин приводит к их значительной аморфизации и сопровождается интенсивной карбонизацией поверхности с образованием основного

карбоната гадолиния, при этом температура синтеза монофазного нанокристаллического $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ снижается до 1100–1200 °С, а длительность – до 3 ч.

Впервые с применением современных методов анализа установлено, что механоактивация смешанного гидроксида циркония-гадолиния приводит к изменению химического состава (карбонизация, дегидратация) и уплотнению прекурсора цирконата гадолиния, повышает его гомогенность и ускоряет кристаллизацию $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ при термообработке, обеспечивая формирование флюоритовой фазы с размером кристаллитов 17–56 нм. Показано, что карбонизация гидроксидного прекурсора препятствует образованию цирконата гадолиния при 900 °С из-за образования кристаллической фазы $\text{Gd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, при этом последующая механоактивация такого прекурсора восстанавливает его реакционную способность. Установлено негативное влияние автоклавной обработки такого прекурсора на выход $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

Впервые показано, что механоактивация смеси оксидов кремния (в форме гидратированного SiO_2), циркония и церия в АГО-2 в течение 10 мин при 40g позволяет снизить температуру синтеза твердых растворов на основе циркона до 1200 °С, что на 200–400 °С ниже, чем при классическом твердофазном методе. Впервые проведено комплексное исследование влияния состава шихты и температуры термообработки на фазовый состав Се-содержащих систем. Показано, что повышение мольного отношения $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ в шихте способствует значительному снижению образования нестабильной фазы церианита $(\text{Ce},\text{Zr})\text{O}_2$ и увеличивает степень иммобилизации церия в структуре циркона до 6,4 ат. %.

Разработан и предложен метод количественного рентгенофазового анализа многокомпонентных систем, основанный на сочетании правила Вегарда, данных о параметрах кристаллических решеток и валовом составе исходной смеси. Этот метод был успешно применен для расчета состава твердых растворов $(\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{SiO}_4$ и $(\text{Ce}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_2$ и показал хорошее согласование с результатами, полученными по методу Ритвельда, что подтверждает его потенциал для широкого применения.

Практическая значимость диссертационной работы

Практическая значимость результатов работы определяется следующим.

С применением механоактивации прекурсоров разработан способ получения нанокристаллического порошка цирконата гадолиния, позволяющий снизить температуру синтеза на 300–500 °С и сократить его длительность в 10 раз по сравнению с классическим твердофазным синтезом. Показана возможность использования диоксида циркония, полученного из бадделеитового концентрата Кольского полуострова, для синтеза цирконата гадолиния с применением механоактивации, пригодного для создания отечественных термобарьерных материалов. Установлено, что применение предварительной механоактивации прекурсора цирконата гадолиния повышает характеристики керамических образцов (плотность, микротвердость, модуль Юнга), полученных при 1300–1550 °С методом электроискрового спекания (ЭИС).

Разработан способ иммобилизации церия в матрице циркона с применением механоактивации, позволяющий увеличить содержание церия до 6,4 ат. % при снижении температуры на 200–400 °С и сокращении длительности термообработки в 20 раз по

сравнению с традиционными подходами. Доказана возможность использования техногенного минерального сырья Кольского полуострова – диоксида кремния, извлеченного из медно-никелевых шлаков, и диоксида циркония из бадделеитового концентрата – для синтеза функциональных материалов. Полученные образцы демонстрируют характеристики, сопоставимые с материалами, синтезированными из реактивов. Установлены оптимальные условия синтеза (температура 1300 °С, мольное отношение $\text{ZrO}_2\text{:SiO}_2 = 1.2:1$), позволяющие минимизировать долю нестабильной фазы церианита до ~1% и обеспечивающие минимизацию скорости перехода церия в водную среду при выщелачивании и удовлетворению нормативам для отвержденных отходов плутония (ГОСТ Р 50926-96).

Степень обоснованности и достоверности защищаемых научных положений и выводов

Обоснованность полученных результатов базируется на применении комплекса современных методов исследования, результаты которых подтверждают и взаимно дополняют друг друга, а также согласованностью полученных результатов с результатами других авторов.

Общая характеристика диссертационной работы

Диссертация Виноградова В.Ю. состоит из введения, семи глав, заключения, списка сокращений, списка цитируемой литературы и пяти приложений. Общий объем диссертации составляет 182 страницы и содержит 73 рисунка и 5 таблиц. Список литературы включает 223 наименования, включая 12 публикаций автора.

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, приведена степень разработанности темы исследования, сформулированы цель и задачи исследования, изложены научная новизна и практическая значимость работы, а также основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** представлен литературный обзор по теме исследования. В ней приведены общие характеристики, описание структуры и подходы к синтезу исследуемых объектов. Материал изложен логично и последовательно.

Во **второй главе** приведены сведения об использованных веществах и реактивах, методиках синтеза материалов и широкого спектра экспериментальных методов исследования образцов.

В **третьей главе** представлены результаты экспериментов по синтезу нанокристаллического $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ из смеси оксидов циркония и гадолиния, в том числе с применением ZrO_2 , полученного из БК АО «Ковдорский ГОК». В главе приведены данные по исследованию влияния механоактивации прекурсоров на процессы, протекающие при их термообработке, а также характеристики продуктов синтеза цирконата гадолиния.

В **четвертой главе** описан синтез нанокристаллического $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ из прекурсора, полученного обратным соосаждением гидроксидов циркония и гадолиния. Рассмотрено влияние механоактивации гидроксидного прекурсора $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ в центробежно–планетарной мельнице АГО-2 на кристаллизацию нанокристаллического $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ при последующей термообработке при 600-1200 °С. С использованием комплекса физико-химических методов анализа изучены характеристики порошков цирконата гадолиния.

В пятой главе представлены результаты по получению и исследованию исходного, карбонизированного и механоактивированного карбонизированного прекурсоров, а также цирконата гадолиния, синтезированного при 600-1200 °С, разными физико-химическими методами анализа (РФА, ИК, ДТА и др.).

В шестой главе описано получение керамики $Gd_2Zr_2O_7$ из гидроксидного прекурсора с применением ЭИС. Изучен фазовый и химический состав керамических образцов и их микроструктура. Приведены данные, демонстрирующие влияние механоактивации прекурсора и температуры спекания на характеристики керамики.

В седьмой главе представлены результаты экспериментов по синтезу порошков на основе циркона из механоактивированных смесей $SiO_2 \cdot xH_2O$ -(ZrO_2 - CeO_2) с разным мольным отношением ZrO_2 : CeO_2 (5 и 10 мол. % CeO_2) в интервале 1200-1500 °С и изучению их характеристик. Приведены данные по выщелачиванию церия из церийсодержащих твердых растворов на основе циркона. 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.

В заключении обобщены полученные результаты и сформулированы основные выводы по диссертационной работе.

Структура диссертации достаточно логична и полностью соответствует последовательности решения поставленных задач. Полученные данные свидетельствуют о достижении цели работы и представлены в виде аргументированных тезисов. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Основные результаты диссертации опубликованы в 12 работах: в изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, а также в изданиях, рекомендованных ВАК для публикации основных результатов кандидатских и докторских диссертаций – 6 работ. Получено два патента на изобретение. Результаты диссертационной работы прошли апробацию на российских и международных конференциях.

Замечания и рекомендации по диссертационной работе

По диссертации имеются следующие замечания.

1. Замечания по оформлению и печаткам:

- отсутствие единообразия в написании химических соединений (С. 25, 30 и др.);
- некорректное употребление терминов «прокаливание», «спекание», «обработка/спекание» там, где подразумевается синтез фазы (С. 28, 32 и др.);
- ошибки форматирования текста (С. 36, 71, 77, 79, 90 и др.), опечатки (С. 25, 27, 39, 46, 67 и др.), стилистические погрешности (С. 25, 30, 37, 77, 90) и неправильное оформление самоцитирования.

2. В работе представлено описание лабораторных методик механоактивации различных прекурсоров (разд. 2.2.5-2.2.9), однако выбор их ключевых параметров в тексте диссертации не получил достаточного обоснования. Для полноты обоснования выбранных подходов целесообразно было бы дополнительно разъяснить критерии выбора параметров механоактивации (длительность, диаметр шаров, центробежный фактор) для различных

прекурсоров. Кроме того, описанный лабораторный процесс (активатор АГО-2У) интересен с научной точки зрения, однако для оценки технологического потенциала метода требуются разъяснения о том, какое промышленное оборудование могло бы быть использовано для его реализации, включая вопросы обеспечения безопасности при работе с ядерными высокоактивными материалами. Было бы полезно указать предполагаемые дальнейшие этапы обращения с синтезированными порошками на основе циркона в рамках предлагаемого метода иммобилизации РАО.

3. В табл. 6.1 (С. 108) приведена информация о характеристиках керамических образцов цирконата гадолиния, полученных ЭИС при 1300 и 1550 °С, в частности, относительная плотность (определена методом гидростатического взвешивания (методика п. 11. С. 69). Однако, в таблице отсутствуют данные о закрытой и открытой пористости, которая определяется по этой же методике. Кроме того, для всесторонней оценки потенциала синтезированной керамики из цирконата гадолиния для использования ее в качестве термобарьерного покрытия представляется целесообразным дополнить характеристику материала данными о его ключевых эксплуатационных свойствах, таких как коэффициент теплового расширения, теплопроводность и стойкость к термическому удару. Получение этих данных в будущем позволило бы дать более полную оценку конкурентоспособности разработанного материала.

4. Для синтеза цирконата гадолиния и циркония был использован ZrO_2 , полученный в результате химической переработки бадделеитового концентрата. Можно ли использовать непосредственно сам бадделеитовый концентрат для синтеза цирконата гадолиния и циркона, используемых для иммобилизации РАО? Это значительно снизило бы энергетические и экономические затраты.

5. Для обеспечения воспроизводимости результатов исследования выщелачивания церия из циркона и их однозначной интерпретации, целесообразно было бы дополнить работу описанием режима спекания таблеток (скорость нагрева, длительность выдержки и др.), а также привести их основные характеристики (плотность, пористость, микроструктура), которые существенно влияют на кинетику процесса.

Указанные замечания не снижают научной и практической ценности проведенных исследований и не влияют на общую положительную оценку работы.

Общая оценка и соответствие диссертации требованиям Положения

Уровень решаемых задач соответствует требованиям, предъявляемым к диссертации на соискание учёной степени кандидата технических наук. Диссертация представляет завершённую научно-квалификационную работу. Содержание диссертации соответствует специальности 2.6.7. – Технология неорганических веществ.

Диссертационная работа соответствует пункту № 3 специальности 2.6.7 – «Технология неорганических веществ» направления исследований «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».

Диссертация по критериям актуальности, поставленным задачам и методам их решения, практической значимости, обоснованности и достоверности полученных результатов соответствует требованиям п. 9-14 Положения № 842 «О порядке присуждения учёных степеней», утверждённого Правительством Российской Федерации 24.09.2013 г. (редакция от 25.01.2024 г. № 62), предъявляемых ВАК при Минобрнауки России к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а её автор, Виноградов Владимир Юрьевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7. Технология неорганических веществ.

Официальный оппонент:

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

«19» ноября 2025 г.



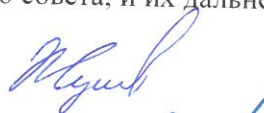
Жуков А.В.

Адрес: 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9

Телефон: +7 495 496 69 42

E-mail: Zhukov.a.v@muctr.ru

Я, Жуков Александр Васильевич, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.



Жуков А.В.

Подпись Жукова А.В. удостоверяю:

Ученый секретарь РХТУ им. Д.И. Менделеева

Макаров Н.А.

«19» ноября 2025 г.

