

Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу **Алексеевой Людмилы Сергеевны** «Оксиды со структурой граната как матрицы для иммобилизации выделенных фракций ВАО и трансмутации минор-актининов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 – неорганическая химия

Актуальность работы

Функционирование атомной энергетики сопровождается накоплением ядерных материалов и одной из ключевых проблем является обращение с отходами ядерного топливного цикла (ЯТЦ). Более половины образующихся отходов составляют высокоактивные отходы (ВАО), наличие и состав которых существенно влияет на радиоэкологическую опасность отходов ЯТЦ.

Эффективность обращения с ВАО можно повысить за счет их фракционирования, в т.ч. с выделением редкоземельно-актинидной фракции (с возможным последующим выделением минорных актининов (МА) и фракции продуктов деления (ПД)). Редкоземельно-актинидная фракция ВАО, в которую входят, в том числе, и МА (Am, Cm, Np и т.д.), является наиболее опасной с точки зрения экологической безопасности. Актиниды обладают высокой токсичностью и большими периодами полураспада.

Используемое в настоящее время остекловывание мало пригодно для иммобилизации РЗЭ и актининов, поэтому изучаются альтернативные подходы к их иммобилизации: компактирование с последующим захоронением или трансмутация с превращением за счет ядерных реакций долгоживущих радионуклидов в короткоживущие или стабильные. Для реализации этих подходов разрабатываются неорганические соединения со структурами природных минералов, в частности, граната, рассмотренного в диссертационной работе, с высокой термической, термомеханической, радиационной и химической устойчивостью. Недостатками керамических форм для иммобилизации ВАО и трансмутации МА являются низкая

теплопроводность и малая трещиностойкость, которые приводят к снижению химической устойчивости за счет появления трещин под действием радиогенного тепла. Решением этой проблемы могут стать композитные материалы типа «CerMet» (керамика-металл) и «CerCer» (керамика-керамика), в которых одной из фаз является неорганическое соединение с включенными в его состав радионуклидами, а вторая фаза обладает высокой теплопроводностью и/или повышенной пластичностью / трещиностойкостью по сравнению с гранатом (металлы, оксиды, нитриды, карбиды металлов и др.).

Подходы, используемые в работе, современны, исследование носит перспективный характер, следовательно, актуальность работы не вызывает сомнений. К тому же задача совершенствования способов получения и исследования свойств матричных материалов для безопасной иммобилизации РАО включена в Перечень критических технологий Российской Федерации (п. 9 «Технологии атомной энергетики, ядерного топливного цикла, безопасного обращения с радиоактивными отходами и отработавшим ядерным топливом»), что также характеризует данное исследование как актуальное.

Научная новизна

Впервые получены и охарактеризованы неорганические соединения со структурой граната составов $Y_{2,5}Nd_{0,5-x}Sm_xAl_5O_{12}$ ($x = 0, 0,05, 0,25, 0,45, 0,5$). Проведены исследования структуры и характеристик соединений $Y_{2,5}Nd_{0,5-x}Sm_xAl_5O_{12}$ с использованием методов рентгеновской дифракции, дифференциального термического анализа и электронной микроскопии. Впервые методом ЭИПС получены высокоплотные наноструктурированные керамики $Y_{2,5}Nd_{0,5-x}Sm_xAl_5O_{12}$; проведены исследования их структуры и свойств. Показано, что в процессе высокоскоростного нагрева до 1400 °С не происходит изменения строения и структуры соединений $Y_{2,5}Nd_{0,5-x}Sm_xAl_5O_{12}$. Установлено, что наноструктурное строение синтезированных порошков позволяет обеспечивать достижение высокой относительной плотности

керамик при ЭИПС. Разработаны фундаментальные основы химико-металлургического метода получения нанокпозиционных порошков «ядро–оболочка» на основе оксида $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12}$ (YAG:Nd) состава YAG:Nd – x Met (Met – Mo, Ni, W, x = 10, 20, 40 об.%). Нанокпозиционные порошки представляют собой частицы граната, на поверхности которых осаждены нанослои металлической фазы. Изложены новые научно обоснованные технологические решения по получению нанокпозиционных порошков YAG:Nd – Met и установлена связь между режимами синтеза и характеристиками порошков. Впервые получены керамики и композиты керамика-металл (YAG:Nd – x % Met, где Met – Mo, Ni, W, x = 10, 20, 40 об.%) и керамика-керамика (YAG:Nd – x % Cer, где Cer – MgO, SiC, x = 5, 10, 20, 30, 40 об.%). Разработаны научно-обоснованные технические решения по получению высокоплотных наноструктурированных керамик YAG:Nd – Met и YAG:Nd – Cer. Полученные керамики охарактеризованы методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии. Изучены их механические свойства (микротвердость H_V , трещиностойкость K_{IC}). Установлена связь между режимами синтеза, спекания, плотностью, параметрами нано- и микроструктуры и однородностью свойств керамик. Изучены теплофизические свойства (температуропроводность, теплоемкость, теплопроводность) наноструктурированных керамик YAG:Nd, композитов YAG:Nd – x Met (Met – Mo, Ni, x = 10, 20, 40 об.%) и YAG:Nd – x % SiC (x = 5, 10, 20, 30, 40 об.%) в широком интервале температур. Проведены исследования стойкости нанокпозиционных материалов YAG:Nd – SiC к термоудару; впервые изучено влияние содержания частиц SiC на стойкость к распространению трещин при термоударе. Впервые исследована радиационная устойчивость наноструктурированной керамики YAG:Nd и композитов YAG:Nd – 40 об.% Mo, YAG:Nd – 40 об.% SiC при их облучении тяжелыми многозарядными ионами (ТМЗИ) Ar (E = 46 МэВ) и Хе (E = 148 МэВ) в интервале флюенсов от $6 \cdot 10^{11}$ до $1 \cdot 10^{13}$ ионов/см². Проанализировано влияния величины флюенса на изменение кристаллической структуры граната

YAG:Nd, нано- и микроструктуру, механические свойства приповерхностного слоя керамик. Исследовано влияние внутреннего α -излучения на устойчивость керамической матрицы на основе граната. Установлена связь между строением, структурой и радиационной устойчивостью соединения YAG:Nd и наноструктурированных керамик и композитов на его основе. Впервые исследована химическая устойчивость наноструктурированной керамики YAG:Nd при различных температурах испытания. Показано, что при малых температурах испытания (25–100 °С) химическая устойчивость керамики определяется структурой и свойствами неорганического соединения YAG:Nd. Впервые показано, что при повышенных температурах (200–300 °С) автоклавных гидролитических испытаний в наноструктурированной керамике YAG:Nd реализуется механизм межкристаллитной коррозии. Исследовано влияние температуры, среды и облучения ТМЗИ на скорость и механизм выщелачивания иттрия и неодима.

Практическая значимость

Полученные данные о фазовых превращениях, теплофизических свойствах, химической и радиационной устойчивости порошков и керамик на их основе носят основополагающий характер при создании функциональных материалов-матриц для иммобилизации выделенных фракций ВАО. Сведения о физико-химических характеристиках поликристаллических и керамических материалов могут быть использованы при рассмотрении и моделировании процесса фазовой, химической, радиационной деградации матриц и включены в соответствующие базы данных и справочные издания по неорганической химии и материаловедению.

Работа представляет собой комплексное исследование керамических материалов на основе соединения со структурой граната как матриц для иммобилизации РЗЭ и трансмутации МА. Результаты исследований могут быть использованы для оптимизации методов и подходов к обращению с редкоземельно-актинидной фракцией ВАО (включая МА) на радиохимических предприятиях атомной отрасли. Полученные результаты

могут быть внедрены на предприятиях ГК «Росатом» (например, ФГУП ПО «Маяк», ФГУП «ГХК» и др.) и применены в технологиях обращения с ВАО. При этом не возникает сомнения в целесообразности продолжения и развития данных исследований в академических, образовательных и отраслевых учреждениях, занимающихся разработкой новых материалов на основе сложнооксидных соединений.

Предложенный подход к синтезу керамических материалов, отвечающих критериям высокой температурной устойчивости в сочетании со способностью противостоять тепловым «шокам» (при эксплуатации и/или синтезе), достаточными теплофизическими характеристиками, радиационной и гидrolитической стабильностью, позволяет решать различные задачи материаловедения также для космической и лазерной технологий, электроники, автомобилестроения, медицины и др.

Диссертационная работа изложена на 181 странице машинописного текста и состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы, включающего 221 ссылку на работы отечественных и зарубежных авторов, и двух приложений. В работе содержится 91 рисунок и 17 таблиц.

Во **введении** дается представление об актуальности выбранной темы, сформулированы цель работы и задачи, необходимые для ее решения, показаны научная новизна, практическая значимость работы и достоверность результатов. Также представлены методология и методы исследований, положения, выносимые на защиту, личный вклад автора и библиографические данные публикаций.

Первая глава включает литературный обзор, состоящий из шести разделов, который последовательно освещает актуальные проблемы обращения с отработавшим ядерным топливом и жидкими ВАО от его переработки, существующие подходы к иммобилизации ВАО и их недостатки при иммобилизации выделенных фракций ВАО, перспективы керамических форм на основе минералоподобных соединений, в частности гранатов, для иммобилизации выделенной редкоземельно-актинидной фракции ВАО и

трансмутации актинидов. В обзоре дается общая характеристика минералоподобных соединений как перспективных матриц для иммобилизации выделенных фракций ВАО, описываются свойства соединений со структурой граната с точки зрения соответствия требованиям, предъявляемым к матрицам для иммобилизации компонентов ВАО с целью долговременного захоронения.

Во **второй главе** приводятся объекты исследования, описываются методики синтеза исследуемых соединений и керамик на их основе, приводятся физические методы и методики исследования полученных материалов с указанием используемого научного оборудования. Для получения индивидуальных соединений диссертантом использовались метод соосаждения, а для получения двухкомпонентных систем – химико-металлургический метод. Керамические образцы получали методом электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС).

Для определения фазового состава порошков и керамических образцов диссертант применяла рентгенофазовый анализ (РФА). Микроструктура, морфология поверхности и элементный состав полученных соединений определялся методами растровой (РЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Для изучения теплофизических свойств соединений в диссертационном исследовании используются методы дифференциальной сканирующей калориметрии и лазерной вспышки.

В диссертационном исследовании изучалась радиационная устойчивость соединений при облучении ускоренными многозарядными ионами Ar ($E = 46$ МэВ) и Xe ($E = 148$ МэВ) и при внутреннем облучении при введении фракции РЗЭ + ТПЭ в состав образца. Для характеристики химической устойчивости соединений диссертантом использовался метод длительного выщелачивания в различных условиях. Концентрации катионов в водных пробах определялись с помощью метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

Перечисленные современные физические методы исследования позволили Алексеевой Л.С. решить поставленные задачи и получить надежные и достоверные результаты.

В **третьей главе** излагаются результаты диссертационного исследования и проводится обсуждение полученных результатов. Глава включает пять частей, из которых первая посвящена характеристике полученных порошков исследуемых соединений и керамик и композитов на их основе. Описаны результаты РФА, РЭМ и ПЭМ полученных порошковых и керамических соединений, приведены условия спекания порошков методом ЭИПС, достигнутые плотности и данные о микротвердости и трещиностойкости керамических соединений. Во второй части приведены результаты изучения теплофизических свойств избранных объектов. Приведены данные по измеренным коэффициентам температуропроводности и удельной теплоемкости и рассчитанным коэффициентам теплопроводности, проведен анализ влияния состава и микроструктуры на теплофизические свойства исследуемых керамик и композитов, даны рекомендации по выбору оптимального состава и метода получения керамических образцов с высокой теплопроводностью. Третья часть посвящена результатам изучения радиационной стойкости избранных соединений при облучении ионами Ar и Хе и при внутреннем облучении при введении фракции РЗЭ + ТПЭ в состав образца. Здесь представлены данные РФА, РЭМ, расчетные данные критического флюенса и величин смещения на атом ($d_{ра}$), данные о микротвердости облученного поверхностного слоя, результаты эксперимента по термическому восстановлению аморфизированной фазы. Четвертая часть посвящена описанию результатов изучения химической устойчивости соединения $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12}$ методом длительного выщелачивания. Приведены данные по влиянию температуры эксперимента, контактной среды и предварительного облучения на скорости выщелачивания иттрия и неодима. Представлены данные РФА, РЭМ, рассчитанные скорости выщелачивания

катионов и механизмы выщелачивания в соответствии с моделью де Гроота-ван дер Слоота. В пятой части приведено обобщение полученных результатов.

В **приложении А** приведены результаты исследования стойкости композитов YAG:Nd + SiC к термоудару. В **приложении Б** приведен список опубликованных работ по теме диссертации.

В конце диссертационной работы представлены выводы, соответствующие поставленной цели, список литературы.

По материалам диссертации опубликовано 15 статей в ведущих научных журналах, индексирующихся в международных базах данных Scopus и Web of Science («Journal of Nuclear Materials», «Materials Chemistry and Physics», «Materials Research Bulletin», «Ceramics International», «Materials», «Неорганические материалы», «Перспективные материалы»). Российские журналы входят в перечень ВАК и в Белый список Минобрнауки России. Автореферат и публикации достаточно полно отражают содержание диссертации.

В качестве замечаний хотелось бы отметить следующее:

1. В литературном обзоре не представлена сравнительная информация о существующих способах получения минералоподобных керамик с функцией матричных материалов для иммобилизации радионуклидов, на основании которой следовало бы обосновать выбор метода электроимпульсного плазменного спекания для получения керамических матриц с высокими эксплуатационными характеристиками (термическая, радиационная, химическая устойчивости).
2. На стр. 52–53 со ссылкой на данные РФА (Рис. 3.5) утверждается, что «при содержании неодима и самария $0 \leq x \leq 0,5$ в ряду сложных оксидов с Nd и Sm $Y_{2,5}Nd_{0,5-x}Sm_xAl_5O_{12}$ происходило образование непрерывного ряда твердых растворов» с кристаллизацией фаз в пр. гр. Ia-3d (куб. синг.). В этом случае можно ожидать закономерного изменения параметра элементарной ячейки вследствие различия ионных радиусов Nd^{3+} и Sm^{3+} при увеличении степени замещения Nd^{3+} на Sm^{3+} в структуре фазы. Однако,

как видно из данных таблицы 3.1 (стр. 54), этого не наблюдается. К тому же приведенные величины a указаны без ошибки определения, а значения объема элементарной ячейки, рассчитываемые для кубической симметрии как $V = a^3$, не соответствуют значениям V , приведенным в таблице 3.1. Объясните, с чем это может быть связано.

3. При описании результатов получения керамик на основе $Y_{2,5}Nd_{0,5}Al_5O_{12}$ и $Y_{2,5}Sm_{0,5}Al_5O_{12}$ в диссертации отсутствует информация о микроструктуре и физико-механических характеристиках керамики, содержащей самарий. Насколько отличаются эти керамики по своим свойствам?
4. На графиках температурной зависимости теплофизических характеристик керамик разного состава (Рис. 3.41–3.43) не приведены планки погрешностей измерений.

Перечисленные замечания не касаются основного содержания работы соискателя и не ставят под сомнение достоверность и новизну сделанных ей выводов, а также не снижают научную и практическую значимость полученных результатов.

Публикации и автореферат достаточно полно отражают основные положения диссертационной работы. Экспериментальные данные, полученные автором, достоверны, поскольку выполнены с использованием современного оборудования и прошли апробацию в виде выступлений на научных конференциях.

Диссертационная работа Алексеевой Людмилы Сергеевны по тематике, содержанию, методам и полученным результатам соответствует паспорту специальности 1.4.1 – Неорганическая химия в части получения новых неорганических материалов и установления взаимосвязи между составом, строением и свойствами. По актуальности темы, объему и уровню проведенных исследований, научной и практической значимости полученных результатов, степени обоснованности научных положений и выводов представленная работа представляет собой законченную научно-

