УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор
ООО «Технологические Системы
Защитных Покрытий»

_____ Л. Х. Балдаев

«28» мая 2018 г.

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Сахарова Константина Андреевича «Гликоль-цитратный синтез высокодисперсных тугоплавких оксидов состава $La_2Zr_{2-x}Hf_xO_7$, $Gd_2Zr_{2-x}Hf_xO_7$, $La_{2-x}Gd_xZr_2O_7$, $La_{2-x}Gd_xHf_2O_7$» представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Актуальность темы. Теплозащитные покрытия (ТЗП), состоящие из керамического слоя (ZrO_2-7 Y_2O_3) и металлического подслоя (сплавы систем Ni-Co-Cr-Al-Y), применяемые в настоящее время для защиты деталей горячего тракта как промышленных, так и авиационных газотурбинных двигателей предназначены для применения при температурах до 1200°С и были предложены в 80-х годах. Увеличение мощности современных энергетических газотурбинных установок, связанное с повышением температуры газа на входе в турбину, привело к необходимости создания теплозащитных покрытий нового поколения, работоспособных при температурах более 1200 °С. Поскольку основной причиной разрушения керамического слоя ТЗП на основе ZrO_2-7 Y_2O_3 являются процессы, присущие самому материалу (спекание, фазовый переход, анионная проводимость) при температурах более 1200°С, наиболее эффективным путем повышения ресурса и максимальной температуры эксплуатации ТЗП является улучшение существующих, а также поиск принципиально новых

материалов керамического слоя, в том числе на основе тугоплавких оксидов состава $La_2Zr_{2-x}Hf_xO_7$, $Gd_2Zr_{2-x}Hf_xO_7$, $La_{2-x}Gd_xZr_2O_7$, $La_{2-x}Gd_xHf_2O_7$. Таким образом, тема представленной диссертационной работы является актуальной.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, четырех глав результатов и обсуждения, выводов и списка литературы, содержащего 181 ссылку. Диссертация изложена на 150 страницах и включает 20 таблиц и 81 рисунок.

В первой главе диссертантом приведен анализ литературных источников по исследуемой проблеме. Приведены сведения о существующих методах получения тугоплавких оксидов. Выделен метод гликоль-цитратного синтеза, обсуждены его отличия и преимущества. Показаны потенциальные области применения материалов данного класса.

Во второй главе описаны используемые реактивы и оборудование, описаны методики исследования.

В третьей главе изучено влияние состава реакционной смеси на свойства и процесс гликоль-цитратного синтеза Выбраны соотношения n ($C_2H_6O_2$) : n (La^{3+} + Zr^{4+} + Hf^{4+}), определено, что интенсивность вспенивания падает при увеличении соотношения, вместе с тем происходит формирование порошков в виде пленок различной толщины, меняется удельный объем пор.

В четвертой главе рассмотрены результаты гликоль-цитратного синтеза высокодисперсных порошков состава $La_2Zr_{2-x}Hf_xO_7$, $Gd_2Zr_{2-x}Hf_xO_7$, $La_{2-x}Gd_xZr_2O_7$, $La_{2-x}Gd_xHf_2O_7$. Установлено, что непосредственно после синтеза большинство составов имеют аморфную структуру, в то время как $Gd_2Zr_{2-x}Hf_xO_7$ формируется в виде флюорита. Затем, путем проведения последовательной термической обработки порошковых материалов, изучены температуры кристаллизации материалов в структуры флюорита и пирохлора в зависимости от их химического состава. Фазовый состав изучен методами РФА и ИК-спектроскопии, отмечена повышенная чувствительность метода

ИК-спектроскопии для подтверждения кристаллизации материала в структуру пирохлора.

В пятой главе представлены результаты эксперимента по определению парциальных давлений паров компонентов над гафнатом лантана $La_2Hf_2O_7$ в диапазоне температур от 2150 до 2700°С эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрическим анализом состава пара. Показано, что парциальное давление LaO над $La_2Hf_2O_7$ существенно ниже, чем над La_2O_3 при тех же температурах.

В шестой главе представлены результаты определения коэффициента термического расширения методом дилатометрии, полученных методом гибридного искрового плазменного спекания образцов. Значения КТР в интервале температур 400-1200°С имеют практически прямолинейную зависимость от температуры. В зависимости от состава КТР увеличиваются с 9,2 до 11,5 × 10^{-6} K^{-1}.

Научная новизна работы заключается в разработке методики гликоль-цитратного синтеза высокодисперсных тугоплавких оксидов состава $La_2Zr_{2-x}Hf_xO_7$, $Gd_2Zr_{2-x}Hf_xO_7$, $La_{2-x}Gd_xZr_2O_7$, $La_{2-x}Gd_xHf_2O_7$, изучено влияние химического состава и температуры обработки на структуру указанных материалов. Получены данные о парциальных давлениях пара над $La_2Hf_2O_7$ в диапазоне температур от 2150 до 2700°С.

Достоверность результатов, обоснованность выводов и рекомендаций обеспечивается применением современных методов и стандартных методик исследования состава и структуры, сертифицированной измерительной аппаратуры, необходимым и достаточным количеством, а также воспроизводимостью экспериментальных данных.

При прочтении работы возникают некоторые ***вопросы и замечания***:

1. В литературном обзоре встречаются разные формулировки отличий структур пирохлора и флюорита цирконатов и гафнатов РЗЭ: на стр. 11 приведено: «структура пирохлора является производной от структуры флюорита, в которой удалена 1/8 часть кислорода», а на рис. 12 стр. 22 показано, что «структура пирохлора является производной путем упорядочения катионов и кислородных вакансий».

2. В литературном обзоре указано, что основными параметрами процесса получения материалов методом сжигания являются параметры пламени (тип пламени, температура и др), однако в экспериментальной части и обсуждении результатов влияние этих параметров на свойства продукта не упоминается.

3. В разделе 3.1 в таблице 9 приведены использованные отношения количеств лимонной кислоты и этиленгликоля к количеству металлов в системе, однако отсутствует обоснование выбора указанных величин, а также комментарий о насыпной плотности продуктов I и II.

4. В разделе 4 приведены условия синтеза ряда составов в исследуемых системах (например, переменное мольное отношение $n(C_2H_6O_2) : n(La^{3+}+Zr^{4+}+Hf^{4+})$, однако не приведено обоснование выбора конкретного соотношения для конкретной системы.

5. Необходимо проследить влияние параметров синтеза на насыпную плотность получаемых порошков: в разделе 3.2 автором упоминается величина 0,008 г/см^3, в разделе 4.1 - почти в 15 раз выше (0,12 г/см^3), в разделе 4.3 - уже в 25 раз выше (до 0,205 г/см^3), а образцы для исследования термического расширения имеют плотность в 800 раз выше, чем изначальный порошок.

6. В разделе 4 не приведены R-факторы, показывающие достоверность выполненного полнопрофильного анализа по Ритвельду.

7. Требуют дополнительного пояснения данные измерения коэффициента термического расширения спеченных образцов, приведенные на рисунке 81:

материалы данного класса, согласно литературным данным, относятся к наиболее перспективным для применения при температурах до 1500°С, однако настолько радикальное увеличение КТР при 1250°С приведет к разрушению материала или покрытия.

В тексте диссертации присутствуют неточности и опечатки, однако их количество не превышает среднее для работ данного объема.

Заключение. Диссертация Сахарова Константина Андреевича на тему «Гликоль-цитратный синтез высокодисперсных тугоплавких оксидов состава $La_2Zr_{2-x}Hf_xO_7$, $Gd_2Zr_{2-x}Hf_xO_7$, $La_{2-x}Gd_xZr_2O_7$, $La_{2-x}Gd_xHf_2O_7$» является самостоятельным, полноценным научным трудом и в полной мере соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» (постановление Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор Сахаров Константин Андреевич заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Заместитель генерального
директора по науке
ООО «Технологические Системы
Защитных Покрытий»
канд. техн. наук

Мазилин
Иван
Владимирович

Подпись И. В. Мазилина удостоверяю.

Ведущий специалист
(отдел кадров)

Цветкова
Елена
Анатольевна

ООО «Технологические Системы Защитных Покрытий»

142172, г. Москва, г. Щербинка, Симферопольское шоссе, д. 19

Тел: (495) 783-82-20

Факс: (495) 646-16-40

E-mail: info@tspc.ru

Сведения об оппоненте

по диссертационной работе Сахарова Константина Андреевича на тему **«Гликоль-цитратный синтез высокодисперсных тугоплавких оксидов состава $La_2Zr_{2-x}Hf_xO_7$, $Gd_2Zr_{2-x}Hf_xO_7$, $La_{2-x}Gd_xZr_2O_7$, $La_{2-x}Gd_xHf_2O_7$»**
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.01 — неорганическая химия

Фамилия Имя Отчество оппонента	**Мазилин Иван Владимирович**
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов
Ученая степень и отрасль науки	Кандидат технических наук
Ученое звание	-
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Общество с ограниченной ответственностью «Технологические системы защитных покрытий»
Подразделение	Администрация
Занимаемая должность	Заместитель генерального директора по науке
Почтовый индекс, адрес	108852, г. Москва, г. Щербинка, Симферопольское шоссе, д.19
Телефон	+7 (495) 783-82-20
Адрес электронной почты	imazilin@gmail.com
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	1. Мазилин И.В. Термические и теплофизические свойства теплозащитных покрытий на основе цирконата лантана / Мазилин И.В., Балдаев Л.Х., Дробот Д.В., Ахметгареева А.М., Жуков А.О., Хисматуллин А.Г. // Перспективные материалы – 2013. – № 7 – С.21–30. 2. Mazilin I. V. Phase composition and thermal conductivity of zirconia-based thermal barrier coatings / Mazilin I. V., Baldaev L.K., Drobot D. V., Marchukov E.Y., Zaitsev N.G. // Inorganic Materials – 2016. – Vol. 52 – № 8 – pp.802–810. 3. Мазилин И.В. Фазовый состав и теплопроводность теплозащитных покрытий на основе диоксида циркония / Мазилин И.В., Балдаев Л.Х., Дробот Д.В., Марчуков Е.Ю., Зайцев Н.Г. // Неорганические материалы – 2016. – Т. 52 – № 8 – С.865–873. 4. Mazilin I. V. Composition and structure of coatings based on rare-earth zirconates / Mazilin I. V., Baldaev L.K., Drobot D. V., Marchukov E.Y., Akhmetgareeva A.M. // Inorganic Materials – 2016. – Vol. 52 – № 9 – pp.939–944. 5. Мазилин И.В. Состав и структура покрытий на основе цирконатов РЗЭ / Мазилин И.В., Балдаев Л.Х., Дробот Д.В., Марчуков Е.Ю., Ахметгареева А.М. // Неорганические материалы – 2016. – Т. 52 – № 9 – С.1004–1009.

	6. Мазилин И.В. Низкотемпературная теплоемкость ортотанталата иттрия / Рюмин М.А., Сазонов Е.Г., Гуськов В.Н., Никифорова Г.Е., Гагарин П.Г., Гуськов А.В., Гавричев К.С., Балдаев Л.Х., Мазилин И.В., Голушина Л.Н. // Неорганические материалы. 2016. Т. 52. № 11. С. 1223-1227. 7. Мазилин И.В. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА GdTaO4 // Рюмин М.А., Сазонов Е.Г., Гуськов В.Н., Гагарин П.Г., Хорошилов А.В., Гуськов А.В., Гавричев К.С., Балдаев Л.Х., Мазилин И.В., Голушина Л.Н. // Неорганические материалы. 2017. Т. 53. № 7. С. 737-743. 8. Мазилин И.В. ИЗМЕНЕНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ КЕРАМИЧЕСКОГО СЛОЯ ZRO 2-Y 2O 3 ТЕПЛОЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ ПОД ВЛИЯНИЕМ ЛАЗЕРНОГО ОПЛАВЛЕНИЯ / Зайцев Н.Г., Мазилин И.В., Балдаев Л.Х., Овчинников В.В. // Упрочняющие технологии и покрытия. 2017. Т. 13. № 3 (147). С. 123-131.

Генеральный директор Балдаев Л. Х.

М.П.