

### Отзыв

официального оппонента на диссертацию К. А. Сахарова "Гликоль-цитратный синтез высокодисперсных оксидов состава  $\text{La}_2\text{Zr}_x\text{Hf}_{2-x}\text{O}_7$ ,  $\text{Cd}_2\text{Zr}_x\text{Hf}_{2-x}\text{O}_7$ ,  $\text{La}_x\text{Cd}_{2-x}\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{La}_x\text{Cd}_{2-x}\text{Hf}_2\text{O}_7$ ", представленной на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 - Неорганическая химия

Внимательно исследовав основные положения представленной диссертации и следуя требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней, утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. N 842, оппонент считает своим долгом поддержать соискателя на основании нижеследующего.

Тема избранной работы, безусловно, **актуальна и практически важна**. High-tech отрасли нашей промышленности, прежде всего, - знакомые автору авиационная и ракетно-космическая, не могут развиваться без базирования на новые материалы. Элементы конструкций газотурбинных двигателей, гиперзвуковых летательных аппаратов, спутников, функционирующих в различных областях ближнего и дальнего космоса, подвергаются воздействию чудовищных силовых, температурных, химических, радиационных и других видов нагрузок, которым традиционные материалы не в силах противостоять. Оксиды в различных формах (поликристаллическая керамика, монокристаллические и эвтектические кристаллизуемые из расплава волокна, покрытия и т.д.) в силу разнообразия физических, механических и химических свойств могут занимать многочисленные ниши в материалах сегодняшних и будущих конструкций. Поэтому поиск новых возможностей получения мало изученных сложных оксидов является актуальным предметом исследований и будет оставаться таковым в обозримом будущем.

Обратимся теперь к степени **обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций**, сформулированных в диссертации. Диссертант выносит на защиту 5 основных положений (результатов):

1. Влияние соотношений реакционных компонентов на процесс гликоль-цитратного синтеза и свойства высокодисперсных цирконатов лантана и гадолиния.
2. Новые данные по влиянию состава гафнатов и цирконатов лантана и гадолиния на условия фазового превращения метастабильной флюоритной структуры в пироклорную.
3. Области существования твердых растворов на основе фазы типа пироклор в оксидных системах, указанных выше.
4. Температурную зависимость парциальных давлений  $\text{LaO}$  над  $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  при температуре выше  $1900^\circ\text{C}$ .
5. Зависимость фазового состава, плотности, микроструктуры, коэффициентов линейного расширения керамических материалов  $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$  ( $x=0, 0.5, 1, 1.5, 2$ ) от соотношения редкоземельных элементов.

Первое положение обосновывается в разделе 3 диссертации, в котором описывается соответствующий прямой эксперимент по синтезу оксидных порошков с использованием различных соотношений количеств лимонной кислоты и этиленгликоля к количеству металлов в реагирующей системе (Таблица 9) и даются результаты рентгеноструктурных и ТГА анализов полученных продуктов. Неубедительными эти результаты считать нельзя.

Второе положение, выносимое на защиту, сформулировано на основании экспериментов по синтезу и термической обработке при температурах 1000-1400°C (2 и 4 ч) порошков состава  $\text{La}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Hf}_x\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Hf}_x\text{O}_7$ ,  $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$  и  $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$ , которые представлены в 4 главе диссертации. Автором установлено, что несмотря на высокую экзотермичность процесса горения геля при гликоль-цитратном синтезе, формирование термодинамически стабильной кристаллической решетки пирохлора не происходит – непосредственно после синтеза и удаления остаточного углерода образцы являются либо рентгеноаморфными, либо формируется значительно аморфизированная фаза флюорита; последнее более свойственно составам, содержащим гадолиний. Наименее жесткие условия термической обработки синтезированных порошков приводят к формированию кристаллических образцов, для которых свойственна фаза флюорита. Кинетика перехода *флюорит-пирохлор* оказалась существенно зависящей от состава образцов: для цирконатов и гафнатов лантана переход начинается (что доказано данными инфракрасной спектроскопии) уже при наименьшей температуре, в результате чего образуются нанодомены фазы со структурой пирохлора в объеме фазы с исходной структурой флюорита. Замена же атомов лантана на гадолиний, особенно для цирконатов, приводит к тому, что для формирования фазы пирохлора требуется более высокая температура и большая длительность. Сделанные автором выводы основаны на результатах экспериментов, включающих совокупные данные ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии с элементным микроанализом.

Третье положение является некоторым обобщением и заключением ко второму - для его обоснования проанализированы полученные данные по зависимости от состава параметра кристаллической решетки структур флюорита (свойственного для всех составов при пониженной температуре) и пирохлора (образование которого зафиксировано при наибольшей температуре термической обработки 1400°C, кроме 2-х составов  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  и  $\text{Gd}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Hf}_{0.5}\text{O}_7$ ). При этом показано, что если для гадолинийсодержащих систем при температуре 1000°C выполнение закона Вергарда свидетельствует о существовании твердых растворов на основании метастабильной фазы флюорита, то для системы  $\text{La}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Hf}_x\text{O}_7$  линейной зависимости параметра  $a$  при замещении циркония гафнием не наблюдается, что автор объясняет присутствием в образце помимо фазы флюорита второй фазы со структурой пирохлора. При температуре 1400°C для всех составов за исключением образцов  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  и  $\text{Gd}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Hf}_{0.5}\text{O}_7$  образуют твердые растворы на основе фазы пирохлора. В рамках этого же положения проанализирован факт того, что составы  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  и  $\text{Gd}_2\text{Zr}_{1.5}\text{Hf}_{0.5}\text{O}_7$ , несмотря на длительную термическую обработку при температуре 1400°C и вопреки некоторым литературным данным, остались в структуре флюорита. Объяснение автора, что это связано с пограничными значениями известного отношения  $r(\text{Ln}^{3+}):r(\text{M}^{4+})$ , в случае чего большое влияние на фазовый состав оказывают особенности метода, убедительно и подтверждено методами физико-химического анализа.

Четвёртое положение обосновывается данными в разделе 5 диссертации, полученными в экспериментах с образцами автора, выполненных совместно со специалистами Петербургского Госуниверситета и опубликованных в *J. Alloys and Compounds* (Q2 – в химии и Q1 – в материаловедении). Эксперименты выполнены со всей возможной тщательностью, с масс-спектроскопическими измерениями состава пара, поэтому можно считать это положение вполне обоснованным.

Пятое положение (раздел 6) вытекает из экспериментов, выполненных вполне традиционными и надёжными методами, если не считать метода спекания керамических

образцов с использованием относительно молодого SPS-метода. Последнее обстоятельство не влияет на надёжность результатов измерений характеристик полученных керамик.

Основная часть результатов диссертации являются новыми, как это напрямую следует из изложенного выше.

Оценивая достоверность результатов автора, которая следует из применённых им методов и подходов, отмеченных выше в тексте Отзыва, не следует забывать и о том, что он принадлежит к научной школе академического Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, традиции которой освящены временем.

Резюмируя, можно сказать, что сформулированные в диссертации **научные положения, выводы и рекомендации имеют существенное значение для развития данной области неорганической химии**, базируются на большом объеме проанализированных и обобщенных экспериментальных данных, полученных с привлечением современных физико-химических методов исследования, и являются полностью научно обоснованными.

Публикации отражают основное содержание работы и выполнены в авторитетных научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ. Результаты работы доложены и обсуждены на ряде международных и российских научных мероприятий.

В диссертации и автореферате имеются необходимые ссылки на соавторов в случае проведения совместных исследований. Автореферат и публикации отражают основное содержание диссертационной работы.

Оппонент не считает необходимым останавливаться на мелких замечаниях по диссертации, указав лишь на главное. Поскольку одно из важных приложений исследуемых им оксидов являются барьерные покрытия на турбинных лопатках из никелевых сплавов, следовало бы исследовать возможность разработки градиентных слоёв в дополнение к однородным керамикам.

Это замечание не влияет на общую положительную оценку диссертационной работы.

Подводя итог, следует отметить, что работа К.А. Сахарова представляет собой современное научное исследование, имеющее несомненный практический интерес. Результаты исследования можно рекомендовать к использованию на Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова, Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева, Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН и в ряде других образовательных, научных и отраслевых организаций.

Таким образом, диссертация Сахарова Константина Андреевича «Гликоль-цитратный синтез высокодисперсных тугоплавких оксидов состава  $\text{La}_2\text{Zr}_x\text{Hf}_{2-x}\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_2\text{Zr}_x\text{Hf}_{2-x}\text{O}_7$ ,  $\text{La}_x\text{Gd}_{2-x}\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{La}_x\text{Gd}_{2-x}\text{Hf}_2\text{O}_7$ » является законченной научно-квалификационной работой, в которой решен ряд важных задач современной неорганической химии, в числе которых разработаны методики гликоль-цитратного синтеза высокодисперсных тугоплавких оксидов указанного состава и систематически изучено влияние на свойства получаемых соединений (включая дисперсность, фазовый состав и условия фазового превращения «флюорит-пирохлор») их состава, условий синтеза и последующей термической обработки, изучены особенности парообразования одного из соединений при повышенных температурах (1940-2700°C) и

установлена температурная зависимость парциального давления пара LaO, а также на основе системы  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{-Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  получены плотные керамические материалы, для которых определены зависимости важнейших свойств от содержания гадолиния.

Содержание диссертационной работы соответствует паспорту специальности 02.00.01 - Неорганическая химия по формуле и области исследований в разделах «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе. Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами. Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы».

Полагаю, что диссертационная работа К.А. Сахарова полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а Сахаров Константин Андреевич достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – Неорганическая химия.

Официальный оппонент,  
главный научный сотрудник Федерального  
государственного бюджетного учреждения  
науки Института физики твердого тела  
Российской академии наук (ИФТТ РАН),  
доктор технических наук (специальность  
01.02.04 – Механика деформируемого  
твердого тела), профессор

Милейко Сергей Тихонович

28.05.2018

Подпись главного научного сотрудника Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН), доктора технических наук (специальность 01.02.04 – Механика деформируемого твердого тела), профессора Милейко Сергея Тихоновича заверяю.

и.о. Ученого секретаря ИФТТ РАН, к.ф.-м.н.

А.Н. Герещенко

М.П.

Почтовый адрес: г. Черноголовка, Московская обл., ул. Академика Осипьяна, д.2, 142432  
Тел./факс: +7 (495) 962-80-54  
e-mail: mileiko@issp.ac.ru



### Сведения об оппоненте

по диссертационной работе Сахарова Константина Андреевича на тему «Гликоль-цитратный синтез высокодисперсных тугоплавких оксидов состава  $\text{La}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Hf}_x\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_2\text{Zr}_{2-x}\text{Hf}_x\text{O}_7$ ,  $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{La}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$ » представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 — неорганическая химия

Фамилия Имя Отчество оппонента	<b>Милейко Сергей Тихонович</b>
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	01.02.04 – Механика деформируемого твердого тела
Ученая степень и отрасль науки	Доктор технических наук
Ученое звание	Профессор
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела Российской академии наук
Подразделение	Лаборатория армированных систем
Занимаемая должность	главный научный сотрудник
Почтовый индекс, адрес	ИФТТ РАН, г. Черноголовка, Московская обл., ул.Академика Осипьяна д.2, 142432, Россия
Телефон	(496) 522-24-93
Адрес электронной почты	<a href="mailto:mileiko@issp.ac.ru">mileiko@issp.ac.ru</a>
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций)	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Mileiko S. Composite Oxide Fibres Grown by Internal Crystallisation Method / Mileiko S., Kolchin A., Novokhatskaya N. // <i>Fibers</i> – 2017. – Vol. 5 – № 4 – pp.48.</li> <li>2. Mileiko S.T. Fracture-toughness/notch-sensitivity correlation for metal- and ceramic-based fibrous composites / Mileiko S.T. // <i>Composites Part B: Engineering</i> – 2017. – Vol. 116 – pp.1–6.</li> <li>3. Mileiko S.T. High temperature oxide-fibre/metal-matrix composites / Mileiko S.T. // <i>Materials Chemistry and Physics</i> – 2018. – Vol. 210 – pp.353–361.</li> <li>4. Mileiko S.T. Oxidation resistance and strength of a molybdenum fiber–oxide matrix composite material / Mileiko S.T., Novokhatskaya N.I., Prokopenko N.A., Kolchin A.A., Mitskevich A.Y., Chumichev V.A., Novikov I. V. // <i>Russian Metallurgy (Metally)</i> – 2016. – Vol. 2016 – № 10 – pp.912–917.</li> <li>5. Mileiko S.T. <i>An Alternative to Ceramic Matrix Composites</i> Hoboken, NJ, USA: John Wiley &amp; Sons, Inc., 2014. – 377–380с.</li> <li>6. Mileiko S.T. Oxide-fibre/high-entropy-alloy-matrix composites / Mileiko S.T., Firstov S.A., Novokhatskaya N.A., Gorban V.F., Krapivka N.P. //</li> </ol>

