

## ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Халиуллина Ш.М. «Термохимические процессы получения метацирконатов кальция, стронция и бария в реакциях горения» представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Мне импонируют работы, где ее постановка с самого начала нацелена на получение конкретного материала в заданном состоянии и с требуемыми свойствами. Производство плотных, субмикронных диэлектрических керамик тугоплавких цирконатов щелочноземельных металлов, широко востребованных в качестве термобарьерных, электроизоляционных материалов и твердых электролитов, было основной целью диссертации. Строгая конкретика требует от разработчика уже на старте не только научной интуиции, но глубокого и разностороннего фундаментального знания, сочетающегося с умением решать технические задачи. В реальности, авторская интуиция реализовалась выбором метода СВС, где его преимущества (смещение компонентов на молекулярном уровне и наноразмерность промежуточных оксидов) гарантировали выход на требуемое качество конечного продукта. Квалификация автора и его знания обеспечили выход на оптимальные условия организации процесса горения, идущего с постоянством во времени и с постоянной скоростью. А технические навыки при прямой связи с инженеринговым центром реализовались лабораторной технологией, способной стать базовой для разработки технологии промышленного производства

СВС метод при кажущейся своей простоте, является наукоемким процессом, и его выбор был оправдан в случае, если разработчик имеет знания в области термодинамики, термохимии, химической кинетики и структурной макрокинетики. Квалификацию автора наглядно демонстрирует развитая методология исследования, где детальная экспериментальная диагностика СВС процесса строилась с использованием приемов изучения, как зонной структуры волны горения, так и явлений структурообразования продуктов синтеза, вызываемых этим процессом. Каждое из направлений было обеспечено своим набором приемов. В первом случае это был детальный анализ вида температурных профилей с характерными экстремумами, анализ состава исходящих газов, расчеты адиабатической температуры горения и равновесного состава продуктов реакции в рамках химической термодинамики, определение тепловых эффектов реакций. Во-втором, это было разнообразие методов, дающих детальную информацию о фазовом и химическом составе продуктов, форме и размере дисперсных продуктов и изменении морфологической иерархии во вторичных образованиях. Этот подход позволил автору выйти далеко за пределы феноменологического описания процесса горения, добавив к ключевым характеристикам стационарного режима горения обоснованные представления физико-химического механизма многостадийного процесса горения и динамики фазовых и структурных процессов, наведенных волною горения.

Еще следует отметить две значимые позиции работы. Работа четко выстроена в логике материаловедения с обозначением ключевых параметров горения, формирующих заданные функциональные свойства материалов в керамическом исполнении. Важно, что факторы сложного процесса, определяющие энергетику процессов, фазовую гомогенность, дисперсность и химическую активность продуктов на выходе, сведены к

зависимости от типа топлива, соотношения топливо/окислитель и излучающей открытой поверхности реактора. Полученные новые фундаментальные знания позволили автору рассматривать также технологические параметры процесса с позиций технической, экологической и экономической целесообразности. Все это есть существенный вклад в трансформацию лабораторной технологии в промышленное производство керамик.

Вторая позиция - это полноценная диагностика свойств порошковых оксидных прекурсоров и керамик цирконатов с указанием конкретных областей их применения. Одновременно полученные автором новые, более сложные тугоплавкие материалы, например, композиты систем  $ZrO_2-TiO_2-Y_2O_3$  и  $Ba-Ce-Gd-Cu-O/NiO$ , демонстрируют большой резерв СВС метода с существенным расширением перечня прикладных направлений.

Чего не нашла в реферате. Оставлена без обсуждения роль химического фактора, являющегося принципиальным в сохранении, как высокодисперсного состояния химически активных порошков оксидов, так и плотных керамик, имеющих также субмикронные размеры зерен. Кажется, что есть все основания оценить химический аспект на спекаемость и микроструктурное устройство керамик, тем более, что в работе отмечена зависимость дисперсности от относительного содержания органического топлива в реакционном растворе, что означает и изменение протяженности межзеренных границ в зоне их контакта при уплотнении.

В итоге, можно говорить, что в работе получены новые представления о сложном процессе горения и о закономерностях формирования нанодисперсных порошков, эффективных прекурсоров для получения качественных керамик на их основе. Новое термохимическое знание о процессе горения дает возможность грамотной постановки процесса при синтезе и других соединений. Наличие же новых материалов в виде реальных керамик есть перспективная основа развития исследований их функциональных рабочих свойств совместно с другими научными и инженеринговыми центрами.

Считаю, что диссертационная работа представляет собой законченное научное исследование. Она удовлетворяет требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г №842 с изменением от 21 апреля 2016 г № 335, а ее автор Халиуллин Шамиль Минуллович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия.

Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник  
лаборатории синтеза и роста монокристаллов соединений РЗЭ,  
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева  
Сибирское отделение РАН  
Шифры специальности: 02-00-04 и 02-00-01.  
Васильева Инга Григорьевна  
[kamarz@niic.nsc.ru](mailto:kamarz@niic.nsc.ru)  
(8-383)330-84-65  
630090 Новосибирск, пр.акад. Лаврентьева,3

*Вашильев*



Подпись *Васильевой И.Г.*  
заверяю *Григорьевой И.Г.*  
Ученый секретарь ИИХ СО РАН  
"13" ноября 2017г.