

ОТЗЫВ

на автореферат докторской диссертации Лысенко Елены Николаевны на тему: **«Получение и формирование свойств ферритов литиевой группы при высокоэнергетических механических и электронно-пучковых взаимодействиях»** представленной к защите на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Ферриты — обширный класс соединений на основе оксида железа Fe_2O_3 с более основными оксидами других металлов, являющиеся ферромагнетиками. Они широко применяются в качестве магнитных материалов в радиоэлектронике, радиотехнике и вычислительной технике, поскольку сочетают высокую магнитную восприимчивость с полупроводниковыми или диэлектрическими свойствами. Диссертационная работа Лысенко Елены Николаевны посвящена исследованию процессов получения и формирования ферритов литиевой группы со шпинельной структурой. Частичное замещение лития другими металлами, такими как цинк, титан, марганец и т.д. дают возможность управлять электрическими и магнитными свойствами ферритов. Данный класс ферритов нашел широкое применение в различных устройствах современной СВЧ техники, например, в качестве дискретных быстродействующих фазовращателей, а также в качестве радиопоглощающих покрытий, катодных материалов литий-ионных батарей и сенсоров газовых датчиков.

Современные технологии производства ферритовой керамики сложны, длительны, отличаются высокими энергетическими и материальными затратами, недостаточным качеством продукции. Весьма перспективными представляются результаты по механической обработке порошковых материалов в высокоэнергетических планетарных мельницах и по радиационно-термическому воздействию на реагенты. Первый подход позволяет получать мелкодисперсные частицы с высокой дефектностью и повышенной активностью. Второй вариант существенно повышает эффективность протекания твердофазных процессов со всеми вытекающими последствиями. Таким образом совместное использование данных методов является **актуальной задачей** материаловедения.

Научная новизна: 1. При термогравиметрических измерениях в магнитном поле, регистрируемые магнитные фазовые переходы при температурах Кюри разделены по температуре, что позволяет идентифицировать присутствующие в ЛЗФ магнитные фазы с высоким разрешением, недоступным для рентгенофазового анализа (РФА).

2. Увеличение плотности компактов смесей порошковых реагентов $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--ZnO}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--TiO}_2$ изменяет характер взаимодействия компонентов смеси, смещая температуру полного разложения Li_2CO_3 в область температур ниже температуры его плавления. Это способствует увеличению выхода ферритовой фазы.

3. Механическая обработка в планетарной мельнице смесей исходных реагентов $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--ZnO}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--TiO}_2$ приводит к увеличению их удельной поверхности с 8 м²/г до 26 м²/г и величины микродеформаций, а также образованию агломератов с большой поверхностью контакта между частицами реагентов. В результате повышается реакционная активность порошковых смесей, что проявляется в снижении температуры твердофазного взаимодействия между реагентами на (100–200)°С и уменьшении температуры начала усадки с 750 °С до 400 °С при спекании компактов из этих порошков. Это позволяет объединить технологические этапы синтеза и спекания в один этап получения ферритовой керамики, заключающийся в нагреве пучком высокоэнергетических электронов сразу до температуры спекания компактированных образцов, изготовленных из механоактивированных реагентов.

4. Снижение температуры твердофазного взаимодействия между реагентами имеет место только при механической активации смеси реагентов, а не отдельных порошковых компонентов. При этом эффект высокой реакционной активности порошковых смесей сохраняется в течение длительного времени, по крайней мере не менее двух лет.

5. Шаровое измельчение порошковых реагентов в высокоэнергетической планетарной мельнице приводит к пластической деформации твердых частиц и существенному увеличению количества двойных и тройных контактов. Это приводит к уменьшению количества промежуточных стадий синтеза и, как следствие, ускоренному образованию литиевых и литий-замещенных ферритов заданного состава с высокой удельной намагниченностью без использования операции предварительного компактирования.

6. Реакция твердофазного взаимодействия в системах $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--ZnO}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--TiO}_2$ характеризуется как двухэтапный диффузионно-контролируемый процесс, удовлетворительно описываемый на первом и втором этапах соответственно моделями Яндера и Гинстлинга-Броунштейна со значениями энергии активации (245–292) кДж/моль и (304–715) кДж/моль (в зависимости от состава и плотности ферритовой системы) для немеханоактивированных порошкови

моделью Гинстлинга-Броунштейна со значениями энергии активации (33–70) кДж/моль и (117–298) кДж/моль для механоактивированных порошковых смесей.

7. Нагрев высокоэнергетическим пучком электронов в интервале температур (600–750)°С не изменяет механизм образования ферритов, но приводит, по сравнению с термическим обжигом, к увеличению скорости образования ферритов во время синтеза вследствие снижения энергии активации процесса накопления шпинельных фаз в (1.6–1.8) раз и уменьшения предэкспоненциального множителя на (2–3) порядка при использовании исходных реагентов, а также соответственно в (3–5) раз и на (4–6) порядков при использовании механоактивированных реагентов.

8. Установлен синергетический эффект ускорения процессов получения гомогенных по фазовому составу ферритовых порошков литиевой группы с намагниченностью (50–80) Гс·см³/г при комплексном использовании двух видов воздействий – механической активации исходных реагентов и последующего обжига в пучке электронов. При этом высокоскоростная стадия образования ферритов практически полностью сдвигается на неизотермический участок нагрева.

9. При обжиге ферритовых компактов в пучке высокоэнергетических электронов с энергиями (1.4–2.4) МэВ формирование микроструктуры и электромагнитных свойств зависит от режима обработки. В импульсном режиме вследствие повышенной дефектности границ происходит локальный их перегрев, превышающий величину перегрева при обработке в непрерывном режиме, и, как следствие, наблюдается интенсификация процесса агломерации частиц. Таким образом, выбором режима облучения можно эффективно управлять структуро чувствительными свойствами ферритовой керамики.

Практическая значимость: Основные технические решения, полученные в ходе выполнения работы, защищены шестью патентами РФ.

В целом диссертационная работа производит очень благоприятное впечатление.

Автореферат написан хорошим научным языком. Содержание и оформление автореферата соответствует требованиям, установленным в п. 9 “Положения о присуждении ученых степеней”, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842. В целом, диссертационная работа, несомненно, выполнена на высоком научном уровне, а полученные результаты имеют большое значение для науки и производства. Таким образом, диссертационная работа

Лысенко Елены Николаевны удовлетворяет положениям ВАК РФ, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Согласен на обработку персональных данных.

Старший научный сотрудник ФГБУН Федеральный исследовательский центр «Ин-т катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», отдел поисковых и прикладных исследований, лаборатория исследований и испытаний новых материалов в катализе, старший научный сотрудник, доктор химический наук

(по специальности 02.00.04-физическая химия),

Гончаров Владимир Борисович

Гончаров Владимир Борисович

Контактный адрес: пр. Ак. Лаврентьева 5, г. Новосибирск, 630090

т. (383)3308679, E-mail: GVB@catalysis.ru, 31.10.2019

Подпись Гончарова Владимира Борисовича

заверяю,

Ученый секретарь Ин-та катализа

им. Г.К. Борескова, д.х.н.



Козлов Д.В.