

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Лысенко Елены Николаевны «Получение и формирование свойств ферритов литиевой группы при высокоэнергетических механических и электронно-пучковых воздействиях», представленной на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Актуальность темы диссертационной работы.

В настоящее время используют сотни различных марок ферритов, отличающихся по химическому составу, кристаллической структуре, магнитным, электрическим и другим свойствам. Наиболее широкое применение нашли ферриты со структурой типа шпинели, среди которых литиевые ферриты, замещенные цинком и титаном, активно используются в микроволновой технике вследствие удачного сочетания в них электрических и магнитных свойств. Такие ферриты характеризуются низкими значениями диэлектрических и магнитных потерь и высокой температурной стабильностью.

Ферриты, как правило, имеют сложный состав, который подбирается исходя из требуемых свойств готового продукта. Синтез таких ферритов происходит через образование переходных продуктов твердофазного взаимодействия, включающих фазы моноферритов и твердых растворов окислов. Таким образом, получение замещенных ферритов является более сложной процедурой по сравнению с синтезом моноферритов, так как для достижения гомогенных по фазовому составу образцов требуется включение неоднократных процедур помолов и перемешиваний с дальнейшими многочасовыми отжигами при более высоких температурах. Широко применяемая керамическая технология, включающая синтез ферритовых порошков и последующее спекание ферритовой керамики при высоких температурах, относится к разряду многооперационных и энергозатратных технологий, не позволяет получить большой процент годной продукции.

Диссертационная работа Лысенко Елены Николаевны является актуальной, так как связана с разработкой научных основ эффективной технологии получения ферритов методами высокоэнергетических механических и электронно-пучковых воздействий, перспективной для решения актуальной задачи в области материаловедения ферритов.

Общая методология работы

В основу работы принята гипотеза о реализации синергетического эффекта интенсификации твердофазных взаимодействий в ферритовых материалах при

механической активации порошков и последующего обжига в пучке высокоэнергетических электронов импульсного или непрерывного действия.

Было предположено, что механическая активация в планетарной мельнице увеличит активность исходных порошков за счет увеличения их удельной поверхности и дефектности. Разогрев активированных порошков с помощью пучка высокоэнергетических электронов существенно повысит эффективность протекания твердофазных процессов при синтезе и спекании ферритов.

Методики исследования соответствуют современному уровню.

Особо следует отметить, что в рецензируемой работе для решения поставленных задач профессионально использованы современные методы исследований структурно-фазовых состояний и физических свойств: рентгенофазовый анализ, сканирующая и растровая электронная микроскопия; атомно-силовая микроскопия; лазерная дифракция, анализ удельной поверхности методом Брунауэра-Эммета-Теллера; гидростатическое взвешивание, термогравиметрия и дифференциально-сканирующей калориметрия, термомагнитометрия, кинетический анализ процессов получения ферритов; электрометрия; магнитометрия.

Анализ содержания диссертации.

Цель диссертационной работы состояла в установлении закономерностей твердофазных взаимодействий, изменения структурного и электромагнитного состояния ферритов литиевой группы при их получении с использованием механической активации порошковых исходных реагентов или обжига в пучке высокоэнергетических электронов, а также при последовательном сочетании указанных воздействий, и разработка научных основ технологии получения ферритов методами высокоэнергетических воздействий.

Успешному достижению заявленной цели работы способствовали корректно поставленные задачи и последовательность в методологии диссертационного исследования.

Диссертационное исследование изложено на 316 страницах, включая 4 приложения на 12 страницах, 178 рисунков, 48 таблиц. Работа содержит введение, шесть основных разделов, список сокращений и условных обозначений, основные выводы, заключение и список литературы, включающий 377 наименований.

Во введении описаны актуальность и степень разработанности темы исследования, поставлена цель работы и сформулированы задачи исследований, представлены методология исследований, теоретическая и практическая значимость работы, сформулированы научная новизна и основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе на основе литературных данных приведен обзор о свойствах литиевых и литий-замещенных ферритов, включая структурные, электрические и магнитные свойства. Рассмотрены основные методы получения ферритов и способы их активационного синтеза. Приведена технологическая схема керамического метода получения ферритов и показаны ее недостатки. Приведен обзор о достижениях в области механической активации материалов, включая ферриты, а также влияния радиационно-термического нагрева на протекание твердофазных взаимодействий в оксидных и ферритовых материалах. Описаны кинетические модели твердофазных взаимодействий в материалах и особенности твердофазных превращений в литиевых ферритовых системах.

Обзор литературы написан достаточно критично и соответствует тематике исследований. Для этого диссертант использовал большой объем ранее полученных результатов, как отечественными, так и зарубежными учеными. Несомненно, что Е. Н. Лысенко хорошо знакома с областью научного направления, в котором она работает. Из приведенного литературного обзора логически следует постановка задачи исследования.

Во второй главе дана характеристика объектов использования, экспериментального оборудования и методов исследования. Представлены методики механической активации порошков в планетарной мельнице и по обжигу ферритовых образцов радиационно-термическим способом с применением ускорительной техники ЭЛВ-6 и ИЛУ-6. Достаточно подробно описаны методики рентгенофазового анализа образцов, а также анализа с использованием термогравиметрии и дифференциально-сканирующей калориметрии.

В данной главе представлены также экспериментальные результаты по рентгенофазовому и термомагнитометрическому анализу образцов, на основе которых был разработан метод оценки фазовой гомогенности ферритов. На примере образцов литий-замещенных феррошпинелей с различной фазовой гомогенностью показана высокая разрешающая способность разработанного метода оценки фазового состава исследуемых образцов.

Применение выше перечисленных методов позволило Е.Н. Лысенко комплексно и всесторонне изучить и выявить закономерности твердофазных взаимодействий, изменения структурного и электромагнитного состояния ферритов литиевой группы при их получении из порошковых исходных реагентов, прошедших механическую активацию или облучение высокоэнергетическими электронами.

В третьей главе приводятся результаты исследования микроструктуры исходных порошков Fe_2O_3 , Li_2CO_3 , ZnO , TiO_2 ; процессов 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 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--TiO}_2$; кинетики синтеза литиевых и литий-замещенных ферритов в условиях традиционного термического обжига. Представлены результаты моделирования экспериментальных термогравиметрических кривых с помощью кинетических моделей. Получены значения параметров Аррениуса синтеза ферритов с различной плотностью.

В четвертой главе приводятся результаты исследования образования литиевых и литий-замещенных ферритов из механически активированных 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 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--TiO}_2$. Путем кинетического анализа синтеза литиевых и литий-замещенных ферритов рассматриваются кинетические модели, описывающие кинетику процесса синтеза исследуемых ферритов из механоактивированных реагентов.

В пятой главе представлены установленные закономерности синтеза литиевых и литий-замещенных ферритовых порошков в условиях нагрева высокоэнергетическим пучком электронов 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 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--TiO}_2$ с различной предысторией, включающей плотность и степень активности. Детальные исследования, приведенные в этой главе, позволили диссертанту провести сравнение структурно-фазовых состояний и физических свойств с образцами, изготовленными при помощи традиционных термических отработок обжига.

Шестая глава является логическим продолжением четвертой и пятой глав. В ней представлены установленные закономерности спекания литиевых и литий-замещенных ферритов в условиях нагрева высокоэнергетическим пучком электронов. Приводятся результаты оригинальных экспериментальных исследований по получению ферритовых образцов как двухэтапным методом с использованием синтезированных ферритовых порошков, так и одноэтапным методом путем обжига смесей исходных реагентов, предварительно механически активированных в планетарной мельнице. Были разработаны и предложены технологические схемы изготовления литиевых и литий-замещенных ферритов, включающие синтез ферритовых порошков и спекание ферритовой керамики.

В конце диссертации приведены основные выводы и заключение.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций.

Сформулированные научные положения, выносимые на защиту, основаны на тщательном анализе результатов экспериментальных и теоретических исследований, поэтому являются вполне обоснованными. Выводы являются результатом большого объема экспериментальных данных, которые были получены с использованием современного оборудования, а также полученных закономерностей, соответствуют целям и задачам проекта.

Новизна наиболее значимых результатов диссертационной работы заключается в следующем:

- разработан метод анализа фазовой гомогенности литий-замещенных ферритов с помощью термомагнитометрических измерений;
- показано существенное увеличение удельной поверхности и реакционной активности 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 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-TiO}_2$, подвергнутых механической активации в планетарной мельнице;
- установлено, что твердофазное взаимодействие 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 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-TiO}_2$ происходит в два этапа, каждый из которых описывается диффузионной моделью;
- показано увеличение скорости образования ферритов при нагреве высокоэнергетическим пучком электронов смесей исходных реагентов;
- установлен синергетический эффект ускорения процессов получения гомогенных по фазовому составу ферритовых порошков при комплексном использовании двух видов воздействий – механической активации исходных реагентов и последующего обжига в пучке электронов.
- установлено влияние двух видов (импульсный и непрерывный режим) электронно-пучкового спекания на микроструктуру и свойства полученных образцов ферритовой керамики.

Теоретическая значимость работы заключается в том, что получены новые закономерности влияния механической активации порошковых реагентов в планетарной мельнице и их обжига в пучке высокоэнергетических электронов на твердофазные взаимодействия при синтезе и спекании ферритов, формирования в них фазового состава, структурных и электромагнитных свойств.

Практическая значимость работы заключается в том, что разработаны технологические схемы эффективного получения литиевых и литий-замещенных ферритов с использованием механической активации и обжига в пучке высокоэнергетических электронов смесей исходных реагентов.

Некоторые результаты, полученные в ходе выполнения работы, защищены патентами, список которых приводится в диссертации и автореферате.

В диссертации приведены акты внедрения результатов диссертационного исследования в ООО «ЛИОМЕД» (г. Кемерово), в АО «Научно-производственный центр «Полус» и в Томском политехническом университете.

Основные научные результаты диссертации опубликованы в 124 работах, в том числе 36 статьях в журналах, рекомендованных ВАК, 56 статьях в журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus.

Материалы диссертации и автореферата соответствуют следующим пунктам паспорта научной специальности 01.04.07 – – физика конденсированного состояния.

- Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы свойств металлов и их сплавов, неорганических и органических соединений, диэлектриков и в том числе материалов световодов как в твердом, так и в аморфном состоянии в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления.

- Теоретическое и экспериментальное исследование воздействия различных видов излучений, высокотемпературной плазмы на природу изменений физических свойств конденсированных веществ.

- Разработка экспериментальных методов изучения физических свойств и создание физических основ промышленной технологии получения материалов с определенными свойствами.

- Технические и технологические приложения физики конденсированного состояния.

Замечания по диссертации.

1. Известно, что при использовании стальных шаров в процессе механической активации может происходить загрязнение обрабатываемого порошка железом. Проводилось ли в работе исследование влияния данного фактора?

2. На рисунках 5.10, 5.11, 5.12, 5.22, 5.23, показывающих кинетические зависимости накопления шпинельной фазы при синтезе ферритов, отсутствуют доверительные интервалы. Данный недостаток затрудняет сравнить результаты между собой.

3. В таблице 4.1, в которой представлены данные рентгенофазового анализа, не указана погрешность измеренных величин.

4. В таблице 6.9 не указаны температурно-временные режимы синтеза литиевого феррита в пучке высокоэнергетических электронов. Были ли получены такие данные?

Заключение

Отмеченные недостатки не касаются основных результатов и выводов, не затрагивают принципиального существа диссертации и не снижают высокую оценку проведенного исследования. Указанные замечания не снижают ценности работы.

Считаю, что диссертационная работа Лысенко Е.Н. отвечает требованиям п. 8 и п. 9 Порядка присуждения ученых степеней в Национальном исследовательском Томском политехническом университете:

Основываясь на вышеизложенном, считаю, что диссертационная работа «Получение и формирование свойств ферритов литиевой группы при высокоэнергетических механических и электронно-пучковых воздействиях» является законченной научно-квалификационной работой, выполненной на актуальную тему и содержащей значимые научные и практические результаты, а её автор Лысенко Елена Николаевна заслуживает присуждения учёной степени доктора технических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния.

Даю согласие на обработку своих персональных данных.

Профессор кафедры прикладной механики и материаловедения Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения «Томский государственный архитектурно-строительный университет», доктор физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния, профессор

Клопотов
Анатолий
Анатольевич

Юридический адрес:

ФГБОУ ВО «Томский государственный архитектурно-строительный университет», 634003, Россия, г. Томск, пл. Соляная, д. 2

Телефон: +7 383 221-11-19

Эл. адрес: klopotovaa@tsuab.ru

Подпись Клопотова А.А. заверяю.
Ученый секретарь ТГАСУ

Какушкин Ю.А.

28-11-19

