

ОТЗЫВ

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

Актуальность темы диссертационной работы

Литиевые и литий-замещенные ферриты обладают уникальным сочетанием магнитных, электрических и эксплуатационных свойств. Поэтому изделия из данных ферритов активно применяются в радиоэлектронике и приборостроении.

Керамическая технология является основным методом промышленного изготовления ферритов, включая литиевые ферриты. Основу данной технологии составляют процессы синтеза и спекания, которые в большинстве случаев происходят в твердой фазе. Лимитирующей стадией твердофазных процессов является диффузионный массоперенос. Поэтому для проведения синтеза и спекания используются высокие температуры и длительные изотермические выдержки, приводящие к высокой энергоемкости технологического процесса. Особенно ярко данный недостаток проявляется при получении ферритов сложного состава, содержащих легколетучие компоненты, для которых повышение температуры для полного протекания твердофазных процессов является критичным и может привести к нарушению стехиометрического состава.

В последнее время ускорители электронов широко применяются для обработки материалов, включая процессы их получения и модификации. Поэтому эффективной технологией получения ферритов может стать технология, основанная на электронно-пучковом нагреве.

Диссертационная работа Лысенко Е.Н. несомненно является актуальной, так как направлена на решение актуальных проблем технологии изготовления ферритов, в частности магнитомягких ферритов литиевой группы.

Степень разработанности темы исследования.

В литературе представлен большой объем экспериментальных и теоретических данных по свойствам ферритов, изготовленных по классической технологии. Влияние механической активации на реактивность ферритовых систем также было рассмотрено ранее, однако результаты были получены с использованием низкоэнергетических помоллов в шаровых мельницах. Несмотря на имеющийся материал по радиационно-термическому спеканию литиевых ферритов, влияние комплексного воздействия, основанного на предварительной механической активации реагентов в планетарной мельнице в режиме

высокоэнергетического помола и последующего нагрева в пучке высокоэнергетических электронов, на процессы синтеза и спекания ферритов литиевой группы ранее не рассматривалось. Поэтому полученные в настоящей работе результаты являются существенным вкладом в производство ферритов.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Соискателем сформулированы семь положений, выносимых на защиту. Изложенные в диссертационной работе научные положения, результаты и основные выводы основаны на детальном экспериментальном исследовании закономерностей, полученных с применением взаимодополняющих современных методов исследования и сопоставлением полученных результатов с данными других авторов. Сформулированные научные положения и выводы являются вполне обоснованными и достоверными, логичными, последовательными и отражают суть проведенных исследований.

Научная новизна полученных результатов.

Полученные автором наиболее важные результаты, отличающиеся научной новизной и определяющие ценность диссертации:

- впервые разработан метод качественного и количественного определения фазового состава ферритовых материалов по результатам термогравиметрического анализа в магнитном поле;
- впервые установлено влияние плотности и удельной поверхности 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 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--TiO}_2$ на их реакционную активность и скорость образования ферритовых фаз;
- впервые установлен факт, что механическая активация смесей порошковых ферритовых реагентов приводит к ускоренному образованию литиевых и литий-замещенных ферритовых порошков с высокой удельной намагниченностью без использования операции предварительного компактирования;
- впервые установлено влияние механической активации смесей порошковых ферритовых реагентов $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--ZnO}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--TiO}_2$ на процессы уплотнения ферритовой керамики;
- впервые получены кинетические параметры и рассмотрены физические модели твердофазного взаимодействия между реагентами и процесса накопления шпинельных фаз при обжиге порошковых смесей в пучке высокоэнергетических электронов;
- впервые установлен эффект ускорения процессов получения ферритовых порошков литиевой группы с высокой намагниченностью при комплексном использовании двух

видов воздействий – механической активации исходных реагентов и последующего обжига в пучке электронов;

- впервые проведены комплексные исследования и изучены закономерности изменения структуры, фазового состава, магнитных и электрических свойств литий-замещенных ферритов, полученных в условиях электронно-пучкового нагрева импульсного и непрерывного действий.

Полученные в работе результаты имеют важное практическое значение для СВЧ-электроники, технологии и материаловедения ферритов, магнитной электроники.

Анализ содержания работы.

Диссертационная работа соискателя содержит введение, 6 глав, основные выводы, заключение, список сокращений и условных обозначений, список используемой литературы, приложения. Работа изложена на 316 страницах машинописного текста, содержит 48 таблиц, 178 рисунков. Список используемой литературы включает 377 наименования.

Общая методология и методика исследования соответствуют современному уровню развития науки и техники. Используемые в работе подходы к решению поставленных задач научно обоснованы.

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 и обжига в пучке высокоэнергетических электронов, а также разработка научных основ технологии получения ферритов.

Во введении представлена актуальность темы диссертационной работы, степень разработанности, сформулированы цели и задачи, приведена научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, методология исследования, представлены положения, выносимые на защиту, показан личный вклад автора и апробация результатов работы.

В первой главе проводится обзор и анализ теоретических и экспериментальных данных. Рассмотрены кристаллография шпинельных соединений и основные физико-химические свойства ферритов, включая ферриты литиевой группы. Рассмотрены основные методы получения ферритов, включая широко используемую керамическую технологию, и сформулированы их недостатки. Описаны механизмы дефектообразования в порошках при их механическом измельчении в планетарных мельницах и представлены ранее полученные экспериментальные результаты по механической активации ферритовых материалов в шаровых мельницах при разных режимах. Приведен обзор о

достижениях в области получения оксидных и ферритовых материалов при радиационно-термических воздействиях и описаны механизмы, которые могут привести к ускорению массопереноса при нагреве электронными пучками. Рассмотрены кинетические модели твердофазных взаимодействий и приведены литературные данные по твердофазным превращениям в литиевых ферритах. Проведенный литературный анализ достаточно полон и показал перспективность тематики исследований.

Во второй главе представлена информация об объектах исследования, особенностях их получения и методиках исследования. Приведены схемы экспериментальных установок. Достаточно подробно описаны методика обжига исследуемых образцов в пучке высокоэнергетических электронов, предложенные и запатентованные способы корректного измерения температуры при проведении подобных экспериментов. Описана методика термического анализа образцов и представлен математический аппарат для расчета кинетических параметров твердофазных взаимодействий в ферритах при проведении термогравиметрических измерений. Представлены результаты термогравиметрического анализа образцов в магнитном поле, на основе которых был разработан и описан метод контроля фазовой гомогенности ферритов.

В третьей главе приводятся результаты исследования твердофазных взаимодействий в смесях реагентов при неизотермическом и изотермическом нагревах в лабораторной печи, в зависимости от скорости нагрева и плотности исходных образцов. С помощью кинетического анализа твердофазных реакций в литиевых, литий-цинковых и литий-титановых ферритах рассматриваются кинетические модели, описывающие кинетику процесса синтеза исследуемых ферритов, и представлены кинетические параметры, полученные расчетным путем.

В четвертой главе приводятся результаты исследования влияния механической активации при различных режимах 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 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--TiO}_2$ на их структурные, реакционные свойства, а также на скорость образования ферритов. Представлены результаты кинетического анализа, расчетных значений предэкспоненциального множителя и энергии активации твердофазных взаимодействий в механоактивированных ферритовых смесях, и приводится их сопоставление с полученными в третьей главе данными.

В пятой главе приводятся результаты исследования синтеза ферритовых порошков в условиях традиционного термического нагрева, и при нагреве высокоэнергетическим пучком электронов при одинаковых температурно-временных режимах с использованием смесей реагентов с разной плотностью. По результатам анализа кинетических

закономерностей образования ферритовых фаз и изменения намагниченности реакционных смесей продемонстрирован эффект ускорения образования ферритовых порошков при электронно-пучковом нагреве.

В шестой главе приводятся результаты исследования процесса спекания литиевых и литий-замещенных ферритов в условиях нагрева механоактивированных и компактированных порошков высокоэнергетическим пучком электронов импульсного и непрерывного действия. Для сравнения были проведены исследования процесса спекания ферритовой керамики при традиционном термическом обжиге при одинаковых с радиационно-термическим обжигом температурно-временных режимах. Приведены результаты исследований закономерностей формирования структурных, магнитных и электрических свойств полученных ферритовых образцов.

Сформулированы выводы в конце каждой главы, основные выводы и заключение в конце диссертации.

Текст диссертации и приведенные публикации свидетельствуют о том, что диссертационная работа является результатом исследований, в значительной степени выполненных автором. На различных этапах работы исследования выполнялись совместно с коллегами, что отражено в опубликованных совместных статьях. Личный вклад автора состоит в постановке задач, выборе объектов исследования, планировании и проведении основных экспериментальных исследований, связанных с получением образцов, изучением их состава, магнитных и электрических свойств, анализе и интерпретации полученных данных.

Значение выводов и рекомендаций, полученных в диссертации, для науки и практики.

По материалам диссертации опубликовано 124 работы, из них: 36 публикаций в журналах, рекомендованных ВАК; 56 публикаций в журналах, входящих в базы данных Scopus и Web of Science, из которых 25 статей в журналах с квартилем Q1/Q2; 29 публикаций в сборниках трудов конференций; 2 монографии; 10 патентов на изобретение; 5 патентов на полезную модель; 1 свидетельство на регистрацию программы для ЭВМ.

Материалы диссертации докладывались и обсуждались на различных международных и всероссийских научных конференциях, хорошо известных широкому кругу исследователей.

Важным практическим результатом диссертации является разработка научных основ технологии получения литиевых и литий-замещенных ферритов электронно-пучковым методом нагрева.

Разработаны способ и устройство для измерения температуры образца, нагреваемого электронным пучком (патенты на полезную модель РФ 121367, РФ 121929, РФ 138089, патент на изобретение РФ 2168156); разработаны устройство для определения содержания феррита в материале (патенты на изобретение РФ 2559323, РФ 2619310) и устройство для термомагнитных измерений (патент на полезную модель РФ 144586); разработаны способ синтеза ферритов (патент на изобретение РФ 2507031) и способ изготовления ферритовых изделий (патент на изобретение РФ 2410200).

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

Замечания по диссертации

По диссертационной работе и тексту автореферата диссертации Лысенко Е.Н. следует высказать несколько замечаний.

1. В работе не представлено обоснование экономической эффективности использования в технологии получения ферритов электронного ускорителя.

2. В гл. 2 диссертации, в методике экспериментальных исследований по проведению радиационно-термического нагрева не приведены численные значения предельно допустимой толщины исследуемых образцов для используемого вида ускорителя.

3. В схеме экспериментальной ячейки (рисунок 2.18 диссертации) не указаны полюса магнитов и не детализировано их расположение относительно исследуемого образца. Имеет ли это принципиальное значение?

4. В таблицах 6.5, 6.7, 6.8 диссертации не приведены погрешности полученных значений характеристик ферритов. Отсутствие этих данных затрудняет восприятие полученных автором результатов.

5. Содержание глав 3 и 4, на мой взгляд, перегружено рисунками по термическому анализу, данные которых можно было свести в таблицу.

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.

Автореферат полностью отражает содержание, основные результаты и выводы диссертационной работы, а публикации автора достаточно полно это представляют. Диссертация хорошо апробирована.

Представленные в работе результаты исследования достоверны, выводы и рекомендации обоснованы. Работа выполнена на высоком теоретическом, экспериментальном и профессиональном уровне. В диссертации соблюдаются принципы соответствия поставленной цели, задачи исследования и полученных результатов исследования.

Считаю, что диссертационная работа Лысенко Елены Николаевны «Получение и формирование свойств ферритов литиевой группы при высокоэнергетических механических и электронно-пучковых воздействиях» является завершённой научно-квалификационной работой, выполненной на актуальную тему, имеющим важное научное и практическое значение, соответствует требованиям п.п. 8-9 Порядка присуждения ученых степеней в Национальном исследовательском Томском политехническом университете, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук.

По своим целям, содержанию и методам исследования диссертация соответствует п.п. 1, 3, 4, 6, 7 паспорта специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния».

Учитывая вышеизложенное, считаю, что Лысенко Елена Николаевна заслуживает присуждения учёной степени доктора технических наук по специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния».

Я даю согласие на обработку персональных данных.

Официальный оппонент,

**Заведующий кафедрой технологии материалов
электроники Национального исследовательского
технологического университета «МИСиС»,
доктор физико-математических наук,
профессор, член-корреспондент Академии Инженерных Наук РФ**

Костишин Владимир Григорьевич

25 ноября 2019 г.

Служебный адрес:

119049, Россия, г. Москва,

ул. Крымский вал, дом 3, корпус «К»

Тел.: +7

E-mail: drvgkostishyn@mail.ru

Подпись Костишина В.Г.
заверяю

ПОДПИСЬ Костишин В.Г. ЗАВЕРЯЮ
Проректор по безопасности
и общим вопросам
НИТУ «МИСиС»

