# ОТЗЫВ

дополнительного члена диссертационного совета ДС.ТПУ.03 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**

Ферритовые материалы литиевой группы со структурой шпинели представляют значительный интерес как для науки, так и для техники, так как обладают рядом уникальных свойств, расширяющих сферу их возможных применений в таких областях как СВЧ-техника, радиопоглощающие материалы, современные катодные материалы для энергетики, высокочувствительные датчики для идентификации газовых смесей и т.д. При добавлении в состав ферритов таких металлов как титан, цинк и других специально подобранных элементов для частичного замещения лития, появляется возможность управлять электрическими и магнитными свойствами в соответствии с областями применения таких ферритов.

Технологические процессы получения исходных порошковых материалов и ферритов из них характеризуются значительным временем протекания реакций и относительно высокими энергетическими затратами. Для получения особо чистых и гомогенных по фазовому составу ферритов, обладающих стабильно высокими параметрами, требуется проведение повторных циклов помола и обжига порошкового сырья, что ведет к ещё большим временным, энергетическим затратам, а, соответственно, к удорожанию продукции.

Диссертационная работа Лысенко Е.Н. направлена на решение актуальных задач современного материаловедения - получение и формирование улучшенных свойств ферритов литиевой группы при высокоэнергетических механических и электронно-пучковых воздействиях.

Использование Лысенко Е.Н. при решении поставленной цели нетрадиционных видов высокоэнергетических воздействий как раздельно, так и в последовательных циклах синтеза, открывает возможности многократного уменьшения длительности техпроцессов создания ферритов литиевой группы при одновременном улучшении их качества и расширении диапазона основных параметров. Поэтому тема диссертационной работы является актуальной, а результаты, полученные при её выполнении, представляют большой научный и практический интерес.

**Общая методология и методики исследования** современны, а используемые подходы к реализации основной цели и решению поставленных задач научно обоснованы. Основная идея работы – это эффективное использование обнаруженных эффектов интенсификации твердофазных реакций синтеза нужных соединений в ферритовых материалах при механоактивации исходных порошковых материалов и последующего их быстрого одностадийного обжига пучком мегаэлектронвольтных электронов.

Для высокоэнергетической электронно-пучковой обработки использованы современные уникальные ускорители электронов ЭЛВ-6 и ИЛУ-6, разработанные в Институте ядерной физики СО РАН. Механическая обработка с целью механоактивации ферритовых материалов проводилась в планетарных шаровых мельницах, как отечественного, так и зарубежного производства, обеспечивающих эффективное воздействие на порошковые материалы.

При материаловедческом анализе результатов реализованных процессов и полученных образцов были использованы самые современные высокоинформативные методы исследований: сканирующая и растровая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, атомно-силовая микроскопия, анализ удельной поверхности методом Брунауэра-Эммета-Теллера, лазерная дифракция, термогравиметрия (в том числе в магнитном поле) и дифференциально-сканирующая калориметрия, электрометрия, магнитометрия.

**Анализ содержания диссертации.**

Диссертационная работа представлена на 316 страницах текста, включая 4 приложения на 12 страницах, 178 рисунков, 48 таблиц. Работа содержит введение, шесть глав, основные выводы, заключение, список сокращений и условных обозначений и список литературы, включающий 377 наименований, а также приложения с актами внедрения материалов диссертационной работы.

**Во введении** обоснована актуальность и степень разработанности темы исследования, поставлены цель работы и задачи исследований, выбраны объекты и представлена методология исследований, показана теоретическая и практическая значимость результатов работы, сформулированы научная новизна и основные положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** носит обзорный характер и содержит достаточно подробный анализ литературных данных по изучению структурных, магнитных и электрических свойств феррошпинельных соединений с особым аспектом на ферриты литий и литий-замещённых групп. Рассмотрены и проанализированы методы получения ферритовых материалов, способы их активации и спекания. Обосновано выбран основной объект исследований – ферриты литиевой группы и проанализированы основные проблемы при синтезе ферритовых порошков и их спекании при высоких температурах, заключающиеся в многооперационности и энергозатратности техпроцессов. Это позволило сформулировать основную цель диссертационной работы и наметить пути её рационального достижения.

**Во второй главе** автором описаны методика проведения экспериментов и использованное технологическое и диагностическое оборудование. Особо следует отметить предложенный и апробированный автором оригинальный метод контроля фазовой гомогенности литий-замещенных ферритов, основанный на анализе магнитных фазовых переходов в точках Кюри при термомагнитометрических измерениях.

Очень информативной представляется **третья глава** диссертации, в которой всесторонне рассмотрены процессы твердофазных взаимодействий в системах $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$, $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–ZnO, $Fe_2O_3$–$Li_2CO_3$–$TiO_2$ при термическом нагреве смесей. На основе моделей, описывающих кинетику процессов синтеза исследуемых ферритов, получены параметры, ответственные за твердофазное взаимодействие порошковых композиций, что, в свою очередь, позволило по традиционной технологии создать контрольные образцы ферритов для сравнения их с образцами, которые в дальнейшем будут получены предлагаемыми методами радиационно-термического спекания.

Влияние механической активации смесей исходных порошков для синтеза исследуемых ферритов на их свойства представлены в **четвертой главе** диссертации. Механоактивация проводилась в основном с использованием отечественного оборудования, что является важным для дальнейшего внедрения предложенных режимов в реальное производство. Следует подчеркнуть, что автор экспериментально показала наличие долговременного (более двух лет) сохранения высокой реакционной способности механоактивированной твердой системы, пригодной для синтеза литиевых ферритов. Автор предлагает возможные механизмы ускорения реакции синтеза ферритов, заключающиеся в повышении плотности контакта реагирующих частиц и увеличении дефектности структуры порошка после его обработки в планетарной мельнице.

В **пятой главе** приведены результаты по получению ферритовых порошков путем нагрева смесей исходных реагентов высокоэнергетическими электронными пучкам, генерируемыми ускорителями электронов как непрерывного, так и импульсно-периодического типа. Оценивали радиационно-термический эффект такой обработки путём анализа кинетических закономерностей образования ферритовых фаз и изменения намагниченности реакционных смесей после электронно-пучковой обработки. Показано, что радиационно-термическая обработки позволяет интенсифицировать процесс синтеза ферритов.

Закономерности комплексной технологии процесса спекания литиевых и литий-замещенных ферритов рассмотрены в **шестой главе** диссертации, где показано, что механоактивация порошков и электронно-пучковая обработка при спекании из них ферритов дают эффект значительного уменьшения времени техпроцесса, одновременно приводя к улучшению качества синтезированных ферритов.

***В заключении*** приведены выводы по осуществленному циклу экспериментальных работ, подтверждающие достижение цели и задач диссертационного исследования.

Результаты диссертационного исследования в значительной степени получены автором лично и отражены в опубликованных совместно с коллегами статьях. Ссылки на статьи приводятся в выводах по каждой главе.

**Соответствие диссертации и автореферата паспорту специальности 01.04.07 – – физика конденсированного состояния**

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

П.1 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.

П.2 Теоретическое и экспериментальное исследование физических свойств неупорядоченных неорганических и органических систем, включая классические и квантовые жидкости, стекла различной природы и дисперсные системы.

П.3. Изучение экспериментального состояния конденсированных веществ (сильное сжатие, ударные воздействия, изменение гравитационных полей,

низкие температуры), фазовых переходов в них и их фазовые диаграммы состояния.

П.4 Теоретическое и экспериментальное исследование воздействия различных видов излучений, высокотемпературной плазмы на природу изменений физических свойств конденсированных веществ.

П.6 Разработка экспериментальных методов изучения физических свойств и создание физических основ промышленной технологии получения материалов с определенными свойствами.

П.7 Технические и технологические приложения физики конденсированного состояния.

**Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций**

Научные положения, выносимые на защиту, основаны на корректном анализе результатов экспериментальных исследований, поэтому являются вполне обоснованными. Экспериментальные данные получены с использованием современного диагностического, технологического и измерительного оборудования. Выявленные закономерности подтверждены систематическим характером исследований, использованием дублирующих экспериментальных методик, проведением процессов и измерений на различных экспериментальных установках. Полученные автором экспериментальные данные согласуются с основными теоретическими положениями и численным моделированием, соотносятся между собой и сопоставимы с данными других исследователей, где такое сопоставление возможно. Выводы и заключения являются логичными, последовательными и отражают суть проведенных исследований, а также практическую реализацию сформулированных научных положений.

**Уровень новизны научных положений, выводов и рекомендаций**

Новизна результатов диссертационной работы сформулирована в виде 9 научных положений, которые, на мой взгляд, хорошо продуманы, структурированы и отражают суть полученных автором новых результатов.

К наиболее значимым результатам диссертационной работы, определяющим её научную новизну и ценность сформулированных положений, выводов и рекомендаций, на мой взгляд, можно отнести следующие:

- предложен и реализован высокочувствительный метод термогравиметрических измерений в магнитном поле магнитных фазовых переходов при температурах Кюри, что позволило идентифицировать в исследуемых литий-замещенных ферритах магнитные фазы с разрешением недоступным для традиционных методов анализа;
- механообработка смесей исходных реагентов литий и литий-замещённой ферритовой керамики ведет к их активации и, как следствие, к снижению температуры твердофазного взаимодействия на ≈ 200 °C, что в свою очередь, позволяет предложить и реализовать одноэтапный цикл синтеза и спекания ферритов, отличающийся относительно малыми временными затратами и улучшенным качеством конечного продукта;
- электронно-лучевой нагрев в процессах синтеза ферритовой керамики существенно увеличивает скорость процессов, а в сочетании с механоактивацией позволяет реализовать высокоскоростной процесс получения гомогенных по фазовому составу ферритовых порошков литиевой группы с намагниченностью до 80 Гс·см$^3$/г, из которых спекаются высококачественные ферритовые компакты.

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

Следует отметить, что при интерпретации результатов экспериментальных исследований и обосновании механизмов наблюдаемых эффектов и процессов, диссертант грамотно использует теоретические оценки и численные расчеты, что безусловно можно поставить ей в заслугу. **Теоретическая значимость** заключается в том, что получены новые научные знания о кинетических и температурных закономерностях при твердофазном взаимодействии в ферритовых системах литиевой группы, подвергнутых высокоэнергетическим воздействиям, включая механическую активацию порошковых реагентов и синтезированных ферритовых порошков в планетарной мельнице, а также о влиянии таких воздействий на фазовый состав, структурные, магнитные и электрические свойства созданных ферритов.

**Практическая значимость** заключается в том, что предложены и разработаны технологические режимы получения литиевых и литий-замещенных ферритовых порошков и керамики с использованием высокоэнергетических воздействий, которые отличаются сравнительно малыми временными затратами и могут быть рекомендованы для использования при создании высококачественных ферритовых изделий.

**Замечания по диссертации.**

1. На рисунках, показывающих рентгеновские дифрактограммы, отсутствует расшифровка некоторых пиков. Например, на рисунке 4.2 и 4.3 диссертации не обозначены пики, соответствующие 36 и 54 градусам, хотя они имеют относительно большую амплитуду.

2. На стр. 243 диссертации сказано: «Во время механического измельчения в планетарной мельнице шарами из диоксида циркония литиевый феррит загрязняется материалом шаров, что приводит к образованию композитной керамики $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4/ZrO_2$» далее на стр. 245 говорится, что это «оказывает сильное влияние на микроструктуру, фазовый состав, а также электромагнитные свойства спекаемой впоследствии керамики на основе

литиевого феррита». В тоже время ничего не говорится о влиянии загрязнений от металлических шаров на свойства синтезируемого феррита, хотя износ металлических шаров, а следовательно, и их вклад в загрязнения, очевидно будет не меньше, чем от шаров из диоксида циркония.

3. Тезис о «существенном увеличении тройных контактов» ферритообразующих смесей не имеет однозначного прямого экспериментального подтверждения и носит лишь предположительный характер, хотя и является основой для выводов о возможном механизме ускорения реакции образования литиевых ферритов после высокоэнергетического помола в планетарной шаровой мельнице.

4. В шестой главе подробно рассматривается получение литий-цинковой ферритовой керамики в условиях электронно-пучкового спекания. Представлены основные характеристики полученных ферритов. В то же время отсутствуют такие данные о литий-титановой ферритовой керамике, хотя ранее в диссертации этот состав рассматривался и изучался.

5. Из результатов диссертации трудно понять, насколько существенным будет экономический выигрыш при использовании предложенной технологии получения литиевых ферритов в реальном промышленном производстве.

6. Можно ли использовать данную технологию для получения ферритов других составов?

7. В диссертации и автореферате не указано на каких предприятиях (кроме обозначенных в актах внедрения), могут быть использованы полученные в работе результаты.

**Заключение**

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

**Автореферат полностью отражает** содержание, основные результаты и выводы диссертационной работы, а публикации автора достаточно полно это представляют. **Диссертация хорошо апробирована** на значительном количестве конференций как в России, так и за рубежом.

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 Е.Н. отвечает требованиям п.п. 8-9 Порядка присуждения ученых степеней в Национальном исследовательском Томском политехническом университете:

п. 8. Представленная работа является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи, имеющей значение для развития соответствующей отрасли знаний (области материаловедения и электротехнических материалов и изделий) и в которой изложены новые научно обоснованные технические решения, в виде предложенного метода получения и формирования свойств ферритов литиевой группы при высокоэнергетических и электронно-пучковых воздействиях.

п. 9. Работа написана автором самостоятельно, обладает внутренним единством, содержит новые научные результаты и положения, выдвигаемые для публичной защиты, и свидетельствует о личном вкладе автора диссертации в науку. Кроме того, приводятся сведения о возможном практическом использовании полученных автором диссертации научных результатов.

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, 2 монографиях и 15 патентах.

Диссертация соответствует требованию указания ссылок на заимствованные материалы или отдельные результаты.

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.

Дополнительный член диссертационного совета ДС.ТПУ.03, доктор технических наук, профессор, ведущий научный сотрудник научно-исследовательского центра «Физическое материаловедение и композитные материалы» Исследовательской школы химических и биомедицинских технологий, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» _____ Коваль Николай Николаевич

02.12.2019 г.

Сведения:

**Полное наименование организации:**

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

**Юридический адрес:** г. Томск, проспект Ленина, дом 30.

**Телефон:** +7 (3822) 492792

**Эл. адрес:** koval@tpu.ru

Даю согласие на обработку своих персональных данных. _____ Н.Н. Коваль

Подпись Коваля Н.Н. заверяю:

Ученый секретарь Учёного совета НИ ТПУ _____ О.А. Ананьева