

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ФГБУН Институт общей
и неорганической химии им. Н. С. Курнакова
Российской Академии Наук
Чл. корр. РАН, д.х.н., профессор В.К. Иванов

« 12 » 12 2022 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Шакирзянова Рафаэля
Иосифовича на тему «Радиопоглощающие свойства феррит-полимерных композитов на
основе поли(винилиденфторид-тетрафторэтилена) и Mn-Zn, Li-Mn-Zn ферритов»,
представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по
специальности 1.3.11 – «Физика полупроводников»

Актуальность работы

В настоящее время в связи с широким использованием электронных радиотехнических приборов в широком диапазоне электромагнитного излучения, исследования показывают, что высокое по мощности электромагнитное излучение негативно влияет на живые организмы. В связи с этим важны исследования и материалы позволявшие снижать негативные факторы такого излучения. Наиболее перспективными и востребованными материалами для этих целей являются композиты. Сочетание взаимоисключающих функциональных и конструкционных свойств, достижение предельных или совершенно новых характеристик разрабатываемого материала – основные преимущества композитов по сравнению с традиционными однофазными материалами. Зачастую результаты разработок новых композиционных материалов содержат в себе потенциал для применения далеко выходящим за то, что было изначально заложено в разработку. Примером таких материалов являются феррит-полимерные композиты, которые ещё с 80-ых годов XX века нашли широкое применение в качестве материалов эластичных материалов позволяющие создавать сложные конструкции, из постоянных магнитов и экранов магнитного поля. В последние десять лет феррит-полимерные композиты стали много функциональными: нашли применение в качестве подложек для микроволновых приборов, антенн, магнитоэлектрических датчиков, преобразователей энергии, адсорберов красителей и загрязнений, микроволновых радиопоглощающих материалов и т. д..

В настоящее время темы для исследований в области магнитных полимерных композитов далеко не исчерпаны: ведется поиск новых составов композитов с улучшенными свойствами, изучается зависимость функциональных свойств от структурных параметров и концентрации наполнителя, формы, размера наполнителей и их распределения. Немаловажным фактором в разработке вышеуказанных композитов несомненно является оптимизация экономических показателей производства материалов после их разработки, всесторонний анализ структурных и физических свойств. Для решения этой проблемы успешно применяется моделирование физических свойств композитов с использованием аддитивности эффективной среды. В феррит-полимерных композитах особенно важна проблема характеристики и моделирования взаимодействия между магнитными наполнителями и полимерной средой, поскольку от этого зависят магнитные статические и динамические свойства композита.

В связи с вышеперечисленным, тема представленной диссертационной работы, в которой предлагается новый для России феррит-полимерный композитный материал и математическое моделирование его радиопоглощающих характеристик на основе комплексного изучения структурных и физических свойств, является весьма актуальной. Рассмотренные в диссертации работы смогут найти применение в производстве магнитных полимерных композитов для материалов, используемых в СВЧ-диапазоне электромагнитного излучения.

Новизна результатов исследования, выводов и рекомендаций

Научная новизна представленной диссертационной работы состоит из нескольких пунктов:

1) Получен новый состав полимерного композита с уникальными радиопоглощающими характеристиками, в котором магнитными наполнителями являются ферриты со структурой шпинели, а матрицей – электроактивные сополимеры поливинилиденфторида. Обоснованность выбора электроактивных матриц для СВЧ-диапазона электромагнитного излучения (1-7 ГГц) продемонстрирована экспериментами по получению феррит-полимерных композитов, в которых в качестве матрицы был выбран неполярный электрически пассивный полистирол. Анализ спектров коэффициента отражения на металлической пластине в композитах на основе полистирола показал, что ослабление электромагнитного излучения в этих композитах в 5 раз (в дБ) ниже, чем в композитах на основе сополимера поливинилиденфторида при одинаковых концентрациях. Использование распространенного Mn-Zn феррита позволило получить легковесные радиопоглотители с уровнем ослабления -25 ... - 10 дБ в диапазоне частот 3 – 7 ГГц и толщиной 4 – 10 мм.

2) Комплексно проанализированы зависимости радиопоглощающих характеристик от механизмов потерь электромагнитной энергии в композитах от электрических свойств магнитных наполнителей, их распределения, размера. Показано, что, несмотря на доминирующий вклад магнитных потерь (потери на естественный ферромагнитный резонанс, вихревые токи), высокие радиопоглощающие характеристики композитов возможны при наличии диэлектрических потерь в СВЧ-области в полимерной матрице.

3) Впервые предложен способ моделирования радиопоглощающих характеристик феррит-полимерных композитов, используя модели эффективной среды для диэлектрической и магнитной проницаемостей.

В целом, выводы и рекомендации обоснованы, научная новизна сформулирована корректно и в значительной степени отражает результаты проведенных исследований.

Практическая значимость полученных результатов

Полученные соискателем результаты диссертационной работе заключаются в разработке технологических режимов получения феррит-полимерных композитов и комплексном анализе их электромагнитных характеристик в зависимости от структурных характеристик композита, а также электромагнитных свойств компонентов. Исследования, проведенные в диссертационной работе, показывают, что композиты П(ВДФ-ТФЭ)/Mn-Zn феррит с объемной долей феррита в пределах от 0,09 до 0,21, размерами частиц от 45 до 200 мкм и ФПК П(ВДФ-ТФЭ)/LiMnZn феррит с долей от 0,36 до 0,6 могут использоваться как в качестве эффективных радиопоглощающих композитов с максимальным ослаблением 20 ... 45 дБ (на частотах 3-7 ГГц и толщинах 5 – 7 мм) с шириной поглощения ниже -10 дБ от 2 до 2,7 ГГц в частотном диапазоне 1 – 7 ГГц.

Достоверность научных положений, корректность выводов диссертационной работы обусловлены хорошей воспроизводимостью основных экспериментальных результатов, применением современных научных методов исследования таких как : РФА, сканирующая электронная микроскопия, ИК-спектроскопия, дифференциально-сканирующая калориметрия, диэлектрическая спектроскопия, магнитометрия и СВЧ-спектроскопия с использованием векторного анализатора цепей. Массив экспериментальных данных был обработан с помощью математических моделей, что позволило разработать методику прогнозирования радиопоглощающих свойств феррит-полимерных композитов. Полученные результаты были опубликованы в четырех научных публикациях в журналах, входящих в базы Web of science, Scopus, РИНЦ и рекомендованных ВАК. Также результаты работы были использованы в гранте РНФ

«Разработка ферритовых композиционных материалов, как эффективных сред радио поглощения и интенсивных магнитоэлектрических эффектов».

Оценка содержания диссертации. Представленная на соискание диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, основных результатов и выводов, списка литературы. Диссертация содержит 224 страницы, 186 рисунков, 22 таблицы и 234 наименований в списке литературы. Во введении сформулирована актуальность темы диссертации, цель работы, научная новизна, теоретическая значимость, практическая значимость, выносимые на защиту положения.

Первая глава представленной на соискание научной степени диссертации посвящена изучению положения дел в области получения и электромагнитных свойств феррит-полимерных композитов. В главе рассмотрены вопросы кристаллофизических свойств ферритов, зависимости их свойств от структуры и технологических режимов, взаимодействия электромагнитного излучения с твердыми веществами, использования современных полимерных материалов в материаловедении, а также методам получения полимерных композиционных материалов. При составлении первой главы, которая является обзором научной литературы, посвященной теме диссертации, большую часть источников составляет современная научная литература, что говорит об актуальности выбранной темы исследования. Глава написано, в целом, грамотно и рассматривает изучаемую проблему комплексно.

Вторая глава диссертации описывает методику получения экспериментальных образцов (феррит-полимерных композитов) и научные методы исследования, используемые работе. В главе детально охарактеризован метод термопрессования образцов, приведены режимы и экспериментальный стенд с используемой оснасткой. Также рассмотрены основы применяемых научных методов исследования, а именно, рентгеновские методы исследования твердых материалов, СВЧ-методы измерения диэлектрической и магнитной проницаемостей, диэлектрической спектроскопии, вибрационная магнитометрии, ИК-спектроскопии, дифференциально-сканирующей калориметрии, сканирующей электронной микроскопии.

В третьей главе рассмотрены математические модели эффективной среды для описания электромагнитных свойств гетерогенных систем. В частности, рассмотрены подходы к расчету диэлектрической проницаемости композитов при известных диэлектрических характеристиках наполнителя и матрицы. Описаны теоретические основы ферромагнитного резонанса в ферромагнетиках, резонанса доменных границ и влияние этих процессов на спектры комплексной магнитной проницаемости. Описаны подходы,

позволяющие прогнозировать радиопоглощающие характеристики двухкомпонентных композиционных материалов.

В четвертой главе представлены результаты комплексного исследования электромагнитных и структурных свойств исходных компонентов (сополимеров ПВДФ, полистирола, Mn-Zn и Li-Mn-Zn ферритов). Показано, что сополимеры ПВДФ марок Ф2М, Ф42 являются полукристаллическими полимерами, содержащими сегнетоэлектрическую β -фазу, после термической обработки при термопрессовании. Обращается особое внимание, что электроактивные полимеры (Ф42, Ф2М) сохраняют относительно высокие диэлектрические потери (фактор потерь $\varepsilon'' = 0,1 \dots 0,6$) в диапазоне частот 0,01 – 7 ГГц в отличие от полистирола ПС525 ($\varepsilon'' < 0,001$). Проведенный комплексный анализ свойств исходных ферритов показал, что Mn-Zn феррит состава $Mn_{0,58}Zn_{0,26}Fe_{0,16}Fe_2O_4$ имеет исключительно фазу шпинели, высокие значения магнитной проницаемости и намагниченности насыщения, область дисперсии магнитной проницаемости на частоте около 2 МГц, эллипсоидальную форму гранул при фракции более 100 мкм, а также полупроводниковые электрические свойства (высокая диэлектрическая проницаемость и проводимость). Li-Mn-Zn феррит состава $Li_{0,33}Fe_{2,29}Zn_{0,21}Mn_{0,17}O_4$ имеет диэлектрические свойства, побочную фазу гематита (после измельчения), меньшее значение магнитной проницаемости, намагниченности насыщения и проводимости, по сравнению с Mn-Zn ферритом. Эти особенности обуславливают то, что радиопоглощающие свойства данных ферритов, оцененные с помощью спектров коэффициента отражения на металлической пластине, существенно различаются: Mn-Zn феррит является относительно эффективным радиопоглотителем в области частот 5 – 10 МГц, в то время как Li-Mn-Zn феррит в области частот 1 – 3 ГГц. Показанный в работе комплексный анализ электромагнитных и структурных свойств радиопоглощающих композитов на основе вышеприведенных компонентов показал следующее:

1) Эффективными радиопоглотителями с выгодными массогабаритными показателями и ослаблением более 10 дБ являются композиты с Ф42/Mn-Zn феррит и концентрациями 0,09 – 0,21 об. %. Также было установлено, что высоконцентрированные композиты Ф2М/Li-Mn-Zn феррит являются поглотителями с наибольшими значениями коэффициента отражения, а Ф42/Mn-Zn феррит могут использоваться как радиоэкранирующие материалы с низким значением коэффициента отражения электромагнитных волн;

2) Доминирующими потерями в композитах, как и в ферритах, являются магнитные потери на ферромагнитный резонанс. Однако, электрические свойства ферритов

определяют содержание феррита в композите для достижения высокого ослабления электромагнитного излучения;

3) При изменении фракции Mn-Zn феррита можно управлять электромагнитными характеристиками, добиваясь увеличения максимального ослабления или существенно улучшать радиопоглощающие характеристики в низкочастотной области;

4) Полученные в работе композиты имеют диапазон рабочих температур 25 – 100 °С с кратковременным воздействием до 130 °С. Также определено влияние температуры на электрофизические свойства композитов, которые показывают.

В пятой главе приведено сравнение полученных радиопоглощающих композитов в работе с радиопоглощающими материалами из научной литературы и коммерческих предложений. Определены преимущества разработанных композитов и область применения.

Работа хорошо структурирована, написана технически грамотным языком, присутствует логика изложения во всем тексте.

Основные выводы работы нашли отражение в двух печатных работах Scopus, Web of Science и в двух работах, входящих в журналы из перечня ВАК. Работа также апробирована на трех конференциях. Результаты работы использовались также в гранте РНФ.

Замечания по диссертационной работе:

- В ходе проведения экспериментов была задействована методика термопрессования композитов, собран экспериментальный стенд, но нет данных о влиянии режимов термопрессования на электромагнитные и структурные свойства феррит-полимерных композитов;

- В литературном обзоре описаны радиопоглощающие материалы с использованием графена, наночастиц ферритов, проводящих полимеров, гибридных сложносоставных композитов-наполнителей, но в работе используются простая система полимерная матрица – микрочастица феррита. Нет четкого обоснования выбора именно такой системы;

- Поскольку диэлектрическая и магнитная проницаемости — это структурно-чувствительные параметры распределение частиц в композите может в сильной степени влиять на спектры вышеуказанных параметров. В работе нет данных о воспроизводимости электромагнитных свойств композитов от образца к образцу при фиксированной концентрации;

- В работе использованы ферриты с составами $Mn_{0,58}Zn_{0,26}Fe_{0,16}Fe_2O_4$ и $Li_{0,33}Fe_{2,29}Zn_{0,21}Mn_{0,17}O_4$, в которых имеется близкое содержание цинка и железа, но разное

содержание Mn. Свойства данных ферритов в сильной степени различаются. В главе, посвященной анализу полученных результатов, не затрагивается обсуждение причин, из-за которых вышеуказанные ферриты-шпинели могут иметь различия в свойствах.

- В главе 5, где приводится сравнение радиопоглощающих характеристик полученных композитов с литературными данными, преимущества композитов описаны расплывчато, что затрудняет сравнение результатов;

- в тексте присутствуют опечатки, одни и те же физические параметры обозначены разными символами.

Приведенные выше замечания не снижают общую высокую оценку работы и носят рекомендательный характер для будущих работ автора. Диссертация выполнена на высоком научно-техническом уровне, её результаты имеют научную и прикладную ценность для разработчиков радиопоглощающих материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертационное исследование Шакирзянова Рафаэля Иосифовича представляет собой завершённую научно-исследовательскую работу, выполненную на актуальную тему. Представленные в работе результаты достоверны, выводы и научная новизна обоснованы. Работа выполнена на высоком теоретическом, экспериментальном уровне и аналитическом уровне. Содержание автореферата и представленные публикации полностью отражают содержание диссертационной работы.

Диссертационная работа соответствует требованиям Положения о порядке присуждения степеней в НИТУ «МИСИС», которые предъявляются к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-механических наук.

Автор диссертационной работы - Шакирзянов Рафаэль Иосифович, заслуживает присуждения искомой ученой степени по соответствующей специальности за получение нового радиопоглощающего материала, комплексный анализ электромагнитных свойств и разработку методики прогнозирования радиопоглощающих характеристик феррит-полимерных композитов с использованием математических методов.

Отзыв подготовлен

Главный научный сотрудник

ИОНХ РАН, д.х.н., профессор



С.Ф. Маренкин

Отзыв заслушан и обсужден на Секции неорганического материаловедения Ученого Совета ИОНХ РАН заседание от «12» 2022 г., протокол № 3

