

ОТЗЫВ НАУЧНОГО КОНСУЛЬТАНТА

на диссертационную работу Щетинина Игоря Викторовича на тему: «Физические закономерности формирования структуры наноматериалов на основе ферритов для управления их функциональными характеристиками», представленную на соискание учёной степени доктора технических наук по специальности 2.6.17 «Материаловедение»

Щетинин Игорь Викторович является сформировавшимся учёным-материаловедом, профессиональная деятельность которого на протяжении многих лет связана с НИТУ МИСИС. В 2008 г. он окончил МИСиС, в 2012 г. защитил кандидатскую диссертацию. За последующие годы прошёл путь от выполнения отдельных экспериментальных исследований до самостоятельного руководства научными коллективами и проектами. В настоящее время Щетинин И.В. работает доцентом кафедры физического материаловедения и возглавляет НЦМУ «Магнетизм материалов». Основная область его научных интересов исследования многофункциональных магнитных материалов.

В течение своей научной деятельности Щетинин И.В. последовательно развивал исследования ферритов со структурой шпинели и гексаферритов, расширяя круг рассматриваемых материалов и методов их получения. Он руководил проектами, выполнявшимися при поддержке РФФИ, гранта Президента Российской Федерации, Российского научного фонда и государственного задания. В совместной работе проявил себя как самостоятельный и инициативный исследователь, способный формулировать научные задачи, организовывать комплексные эксперименты, критически оценивать их результаты и объединять данные различных методов в непротиворечивую физическую картину.

Диссертация Щетинина И.В. посвящена актуальной для современного материаловедения научно-технической проблеме – установлению физических закономерностей формирования структуры ферритных наноматериалов для направленного управления их функциональными характеристиками. Значимость исследования обусловлена необходимостью не только получать материалы с заданными магнитными свойствами, но и обеспечивать воспроизводимость их характеристик при использовании масштабируемых методов синтеза и обработки. В работе эти вопросы рассмотрены применительно к магнитной гипертермии, МРТ-контрастированию, фотокатализу и созданию постоянных магнитов.

Существенным достоинством диссертации является комплексный подход к решению поставленной проблемы. Исследования охватывают процессы фазообразования, катионного замещения, механохимического синтеза, высокоэнергетического измельчения и термического старения. Для изучения материалов использованы рентгеновская и нейтронная дифракция, мёссбауэровская и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, электронная микроскопия, магнитометрия и функциональные испытания. Экспериментальные результаты сопоставлены с термодинамическими расчётами, оценками энергетической предпочтительности катионных конфигураций и первопринципными

расчётами. Особенно важно, что соискатель стремится установить физические причины наблюдаемых изменений свойств, а не ограничивается выбором технологических режимов.

Одним из основных результатов работы является разработка двухстадийного подхода к получению ферритных наноматериалов, при котором формирование заданного фазового состава отделено от последующего диспергирования. На примере магнетита установлено влияние среды и продолжительности высокоэнергетического мокрого измельчения на размеры частиц, магнитные характеристики, выход коллоидно-стабильной фракции и её нагревательную способность. Получены наночастицы размером 10–15 нм; для стабильной фракции, полученной в 1-октадецене с олеиновой кислотой, значения удельной мощности потерь (SLP) составляют 183–211 Вт/г. Установлено, что увеличение выхода стабильной фракции не обязательно повышает эффективность нагрева. Для предварительной оценки SLP предложена феноменологическая модель, связывающая потери с характеристиками петли гистерезиса и параметрами внешнего поля.

Для легированных ферритов со структурой шпинели установлены закономерности механохимического фазообразования и изменения магнитных свойств при введении кобальта и цинка. Для системы $Zn_xFe_{3-x}O_4$ определена последовательность фазовых превращений, исследовано катионное распределение и показана связь состава с фотокаталитической активностью при разложении органических красителей. Полученные результаты представляют интерес для разработки магнитно-извлекаемых фотокатализаторов с возможностью повторного использования. Для материалов на основе Zn- и Co-содержащих W-гексаферритов также установлена теплогенерация в переменном магнитном поле, расширяющая представления о возможностях использования этих соединений в магнитной гипертермии.

Значительный объём исследований посвящён гексаферритам стронция М-типа. Для In-замещённых составов обосновано преимущественное размещение индия в позициях 12k кристаллической структуры и установлено влияние замещения на магнитные характеристики. После высокоэнергетического измельчения получены наночастицы размером около 10 нм, для которых продемонстрированы состав-зависимые температурные плато магнитного нагрева в диапазоне 42–52 °С при исследованных параметрах внешнего поля. Эти результаты показывают возможность управления нагревательной способностью посредством выбора химического состава и структурного состояния феррита.

Для Zr-замещённых гексаферритов экспериментально обоснована схема гетеровалентного замещения, предусматривающая преимущественное размещение Zr^{4+} в позициях 12k с компенсацией заряда за счёт частичного образования Fe^{2+} в позициях 4f. Установлено существенное снижение коэрцитивной силы и магнитокристаллической анизотропии при сравнительно небольшом изменении намагниченности насыщения. Полученные наночастицы характеризуются значениями поперечной релаксивности $r_2 = 217\text{--}272 \text{ мМ}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ в магнитном поле 7 Тл, что определяет перспективность их применения в качестве T₂-контрастных агентов МРТ.

Особо следует отметить результаты, связанные с магнитным твердением гексаферрита стронция при распаде пересыщенного твёрдого раствора. Впервые построена температурная граница растворимости циркония в гексаферрите М-типа и

показано формирование при старении нанодисперсных выделений тетрагонального ZrO_2 , состав и структура которых независимо подтверждены после растворения матрицы. Старение состава $SrFe_{11.55}Zr_{0.45}O_{19}$ при 850 °С в течение 15 ч приводит к увеличению коэрцитивной силы с 123 до 352 кА/м, что приблизительно на 33 % превышает значение нелегированного образца. Предложено физическое объяснение эффекта, учитывающее восстановление анизотропии матрицы и дополнительное закрепление доменных стенок на выделениях второй фазы. Оценена энергия активации процесса – 227 ± 16 кДж/моль.

Практическая значимость работы определяется возможностью использования установленных закономерностей для получения ферритных материалов с заданными магнитными и функциональными характеристиками. Результаты в области магнитного твердения приняты к использованию в научно-исследовательских и опытно-технологических работах АО «Гиредмет» и используются в работах АО «НПП «Исток» им. А. И. Шокина, что подтверждено соответствующими актами. Исследования выполнены на современном экспериментальном оборудовании и характеризуются применением взаимодополняющих методов анализа и достаточной полнотой экспериментального обоснования основных выводов.

Результаты диссертации опубликованы в российских и международных рецензируемых научных изданиях; в автореферате приведены 15 основных публикаций по теме работы. Результаты исследований неоднократно докладывались на всероссийских и международных конференциях. Щетинин И.В. осуществлял руководство научными проектами и исследованиями, проводимыми коллективом лаборатории, принимал определяющее участие в постановке задач, планировании экспериментов, интерпретации данных и подготовке публикаций. Совокупность этих обстоятельств характеризует его как самостоятельного, научно зрелого исследователя, способного решать крупные комплексные задачи современного материаловедения.

Представленная диссертация является завершённой научно-квалификационной работой, в которой на основании комплексных исследований установлены физические закономерности формирования структуры ферритных наноматериалов и предложены научно обоснованные подходы к управлению их функциональными характеристиками. По научной новизне, достоверности результатов, теоретической и практической значимости работа отвечает требованиям Положения о порядке присуждения учёных степеней в НИТУ МИСИС. Считаю, что Щетинин Игорь Викторович заслуживает присуждения учёной степени доктора технических наук по специальности 2.6.17 «Материаловедение».

Научный консультант,
доктор физико-математических наук,
профессор, заслуженный деятель науки РФ

А. С. Лилеев



Подпись
Зам. начальника
отдела кадров

Лилеев А.С.

Зам. начальника
отдела кадров

Кузнецова А.Е.
« 21 » 09 2016 г.

21.09.26