

На правах рукописи

Николаев Евгений Владимирович

**ПОЛУЧЕНИЕ ЛИТИЕВЫХ И ЛИТИЙ-ЗАМЕЩЕННЫХ ФЕРРИТОВ В
УСЛОВИЯХ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ,
ВКЛЮЧАЮЩИХ МЕХАНИЧЕСКУЮ АКТИВАЦИЮ ИСХОДНЫХ
РЕАГЕНТОВ И НАГРЕВ В ПУЧКЕ ЭЛЕКТРОНОВ**

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 2018

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук,
Лысенко Елена Николаевна

Официальные оппоненты: **Плетнёв Пётр Михайлович**
доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет путей сообщения» («СГУПС»), профессор кафедры физики, г. Новосибирск

Бурдовицин Виктор Алексеевич
доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники» («ТУСУР»), профессор кафедры физики, г. Томск

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет»

Защита диссертации состоится «26» декабря 2018 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.02 при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу ул. Белинского, 55 и на сайте <http://portal.tpu.ru/council/909/worklist>

Автореферат разослан «__» _____ 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.269.02, д.ф.-м.н.



Коровкин М.В.

Общая характеристика работы

Актуальность темы

Ферриты широко применяются в качестве магнитных материалов и являются ключевым элементом большинства современных радиотехнических, электронных и вычислительных устройств, включая литиевые ферриты, нашедшие широкое применение в СВЧ технике, а также в качестве катодов литиевых батарей.

Существует несколько способов получения ферритовых материалов, наиболее распространенным из которых является метод керамической технологии, основанный на твердофазном взаимодействии компактированных порошков при высокотемпературном нагреве. Однако в случае синтеза литиевых ферритов возможности данного метода ограничены низкой термостабильностью некоторых реагентов в исходной смеси и их неполной ферритизацией в результате нагрева до высоких температур. По этой причине возрастает вероятность появления побочных фазовых включений и снижение химической и структурной гомогенности продукта, что в свою очередь приводит к увеличению выхода бракованной продукции и снижению воспроизводимости свойств ферритовых материалов от партии к партии.

Стандартные методы решения этих проблем заключаются в использовании дополнительных технологических методов, включающих операции многократного помола, брикетирования и последующего обжига реакционных смесей. Вместе с тем такие подходы крайне трудоемки, энергозатратны и сложны в реализации за счет многократного увеличения промежуточных операций. Вдобавок увеличивается вероятность появления примесей (загрязнений) в реакционной смеси.

Именно поэтому в настоящее время ведутся поиски эффективных методов изготовления ферритовых материалов и изделий, позволяющие повысить степень гомогенизации и активность исходных реагентов в реакционных смесях, а также интенсифицировать процесс получения ферритов.

К известным методам, которые позволяют увеличить гомогенизацию реакционных смесей можно отнести методы соосаждения солей или гидроксидов, распылительной сушки, криохимической кристаллизации и др. Однако, эффективность таких подходов ограничивается сложностью и малой перспективностью применения их для промышленного и (или) тоннажного производства. Поэтому эти варианты исключаются из дальнейшего рассмотрения.

Одним из эффективных методов активации исходных реагентов непосредственно до операции обжига является метод механической обработки порошковых реагентов в высокоэнергетических планетарных мельницах. Было неоднократно показано, что данный метод позволяет значительно

гомогенизировать и ускорить протекание твердофазных реакций сложных составов, включая ферриты.

В последнее время в качестве эффективного воздействия на свойства и структурное состояние широкого класса порошковых материалов все большую популярность приобретает радиационно-термический метод, суть которого заключается в нагреве порошковых материалов пучком высокоэнергетических электронов. Полученные ранее научные результаты показывают кратное увеличение скорости протекания целого ряда твердофазных реакций, в том числе и синтеза, при такой обработке материалов. При этом было установлено, что при нагреве материалов в пучке электронов существенно увеличивается реакционная активность твердофазной системы, что делает возможным существенно уменьшить температуру синтеза и время изотермической выдержки, повысить гомогенность конечного продукта, а также улучшить основные электромагнитные характеристики ферритов.

Есть все основания полагать, что в условиях комплексных высокоэнергетических воздействий, включающих в себя предварительную механическую активацию смеси исходных реагентов в высокоэнергетических планетарных мельницах и последующий ее нагрев в импульсном пучке высокоэнергетических электронов, можно ожидать значительного увеличения скорости твердофазных взаимодействий и, следовательно, эффективности получения ферритов по сравнению с «чисто» термическим и электронно-пучковым режимами нагрева.

Степень разработанности темы

Процессы твердофазных взаимодействий при получении ферритовых материалов в условиях традиционного термического нагрева и формируемые при этом свойства ферритов достаточно глубоко изучены. Перспективы применения механической обработки порошковых реагентов с целью ускорения физико-химических процессов при получении ферритов, также широко рассмотрены российскими и зарубежными учеными.

Известны труды ученых ИЯФ СО РАН, ИХТТ и МС СО РАН, НИТУ «МИСиС», НИ ТГУ по установлению и исследованию радиационных эффектов в неорганических материалах, включая ферриты, в условиях радиационно-термического нагрева. Большой объем работ в области получения литиевых ферритов в условиях радиационно-термического нагрева был выполнен в Томском политехническом университете. В основном эти исследования проводились для установления эффективности радиационно-термической интенсификации твердофазовых процессов синтеза и спекания по сравнению с чисто термической обработкой, и была показана высокая эффективность использования пучков ускоренных электронов с энергиями выше 1 МэВ для этих процессов.

Но, несмотря на все это, нами не обнаружены работы (за исключением наших) по изучению процессов синтеза ферритовых материалов, в т.ч. и

литиевых ферритов, при комплексном высокоэнергетическом воздействии, включающем механическую активацию исходных реагентов и последующий обжиг в пучке высокоэнергетических электронов.

Таким образом, в настоящей работе рассмотрено влияние последовательного высокоэнергетического воздействия на процесс получения литиевых ферритов, которые являются важными функциональными материалами, в первую очередь в СВЧ технике.

Объекты исследования:

Литиевые ферриты состава LiFe_5O_8 , $\text{Li}_{0.4}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_{2.4}\text{O}_4$, $\text{Li}_{0.6}\text{Fe}_{2.2}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$

Предмет исследования:

Процессы фазо-структурообразования и физико-химические эффекты в литиевых ферритах при механической активации смеси исходных реагентов, при их обжиге в импульсном пучке высокоэнергетических электронов, а так же при последовательном сочетании указанных процессов.

Цель работы

Установление закономерностей формирования структурно-фазового и магнитного состояния литиевых и литий-замещенных ферритов в условиях комплексного высокоэнергетического воздействия, основанного на последовательном использовании механической активации исходных реагентов и нагрева в пучке ускоренных электронов, и разработка технологических режимов получения гомогенных по фазовому составу литий-замещенных ферритов

Для достижения и выполнения поставленной цели в работе решались следующие задачи:

- установление закономерностей формирования структурных и реакционных свойств исходных порошков состава $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при механической обработке в планетарной мельнице с энергонапряженностью $g=60$ и разработка оптимальных режимов и условий этой обработки для реализации процессов получения литиевых ферритов;
- исследование механизма твердофазного взаимодействия в порошковых смесях $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в зависимости от условий предварительной обработки;
- исследование фазовых превращений и магнитного состояния литиевых ферритов состава $\text{Li}_{0.5(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_{2.5-0.5x}\text{O}_4$ и $\text{Li}_{0.5(1+x)}\text{Fe}_{2.5-1.5x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ при последовательных высокоэнергетических воздействиях в планетарной мельнице и в импульсном пучке электронов с энергией 2.4 МэВ;
- разработка и оптимизация технологических режимов получения литиевых ферритов состава $\text{Li}_{0.4}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$ и $\text{Li}_{0.6}\text{Fe}_{2.2}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ с использованием методов высокоэнергетических воздействий в планетарной мельнице и в импульсном пучке электронов с энергией 2.4 МэВ.

Научная новизна

- Выявлено, что механическая активация в планетарной мельнице с энергонапряженностью $g=60$ смесей исходных реагентов $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ приводит к увеличению дефектного состояния порошков, а также к уменьшению размеров частиц и одновременному образованию из них плотных агломератов с большой поверхностью контакта между частицами реагентов. Данный эффект повышает реакционную активность ферритовых порошковых реагентов и снижает температуру реакции синтеза на 150-200 °С.

- Показано, что механическая активация приводит к увеличению насыпной плотности смесей исходных реагентов, что обеспечивает эффективность процесса получения гомогенных по фазовому составу ферритовых порошков без использования технологической операции компактирования, используемой в традиционной технологии получения ферритов.

- Установлено, что процесс получения литиевых ферритов является двух-стадийным и для его описания и изучения может быть использована диффузионная модель Гинстлинга-Бронштейна. При получении ферритов из механоактивированной смеси наблюдается снижение энергий активации процесса твердофазного взаимодействия с (250-290) кДж/моль до (60-70) кДж/моль и с (364-397) кДж/моль до (117-297) кДж/моль (в зависимости от состава ферритов) на первой и второй стадии, соответственно.

- Впервые установлен эффект интенсификации процесса образования ферритов заданного состава при комплексном использовании предварительной механической активации исходных реагентов и последующего нагрева в пучке электронов.

- Показано, что комплексное высокоэнергетическое воздействие механической обработкой и электронным пучком порошковых смесей приводит к снижению температуры и времени получения гомогенных по фазовому составу литий-цинковых и литий-титановых ферритов. При этом ферритовые порошки характеризуются высокими значениями удельной намагниченности насыщения.

Теоретическая значимость работы

Получены новые научные представления о процессах, протекающих при твердофазном синтезе литий-замещенных ферритов в условиях комплексного высокоэнергетического воздействия, включающем механическую активацию смеси исходных реагентов и последующий обжиг в пучке высокоэнергетических электронов, в том числе о влиянии таких воздействий на фазовый состав, физико-химические свойства и гомогенность литиевых ферритов.

Практическая значимость работы

Разработаны технологические условия получения литий-замещенных ферритов в условиях высокоэнергетических воздействий, включающих механическую активацию смеси исходных реагентов и последующий обжиг в импульсном пучке высокоэнергетических электронов, а так же предложена технологическая схема их получения, при которой температура обжига и время изотермической выдержки ниже по сравнению с термическим режимом обработки.

Практическая значимость подтверждается выполнением следующих научно-исследовательских работ:

1. Проект № 14.В37.21.0435 «Разработка радиационно-термического метода получения наноструктурных ферритовых материалов для авиационной техники», ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы».

2. Проект № 11.980.2017/ПЧ «Разработка научных основ и технологических процессов радиационно-термического твердофазного синтеза и спекания ферритовых материалов», государственное задание в сфере научной деятельности.

Методология диссертационного исследования

Основываясь на цели и задачах работы по изучению процессов получения литий-замещенных ферритов при комплексном высокоэнергетическом воздействии, была принята методология исследований, которая заключается в развитии гипотезы об интенсификации твердофазных взаимодействий в ферритовых порошках при использовании механической активации смеси исходных реагентов и последующего обжига в импульсном пучке высокоэнергетических электронов.

При этом предполагалось, что механическое измельчение смеси исходных реагентов в планетарной мельнице позволит получить порошки в высокодисперсном состоянии и высокой дефектностью, что увеличит их активность при дальнейших реакциях.

Также предполагалось, что быстрый разогрев материалов электронным пучком до относительно невысоких температур, меньших по сравнению с температурами, применяемыми в керамической технологии, позволит интенсифицировать процесс твердофазных взаимодействий в активном порошке за счет вклада дополнительного количества радиационных дефектов, создаваемых при радиационно-термическом нагреве.

В работе применялись следующие методы исследования: рентгенофазовый анализ, метод лазерной дифракции, сканирующая электронная микроскопия, метод гидростатического взвешивания, методы термогравиметрии и дифференциально-сканирующей калориметрии, термомагнитометрический метод, кинетический анализ процессов синтеза литий-замещенных ферритов.

Научные положения, выносимые на защиту

1. Механическая активация смеси исходных реагентов $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в планетарной мельнице при факторе энергонапряженности 60g в течение 60 минут приводит к увеличению их реакционной активности, что проявляется в снижении температуры твердофазного взаимодействия между порошковыми реагентами на 150–200 °С.
2. Механическая активация порошковых смесей $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ приводит к уменьшению в 3–4 раза кинетических параметров, характеризующих процесс получения ферритов, а сам процесс удовлетворительно описывается диффузионной моделью Гинстлинга-Бронштейна.
3. Нагрев смесей реагентов $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, предварительно механоактивированных при $g=60$ в течение 60 минут, импульсным электронным пучком с энергией 2.4 МэВ, приводит к увеличению выхода ферритовой фазы соответственно $\text{Li}_{0.4}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$ и $\text{Li}_{0.6}\text{Fe}_{2.2}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ по сравнению с чисто термическим нагревом смеси из исходных или механоактивированных реагентов, а также по сравнению с нагревом в электронном пучке исходных реагентов, не подвергавшихся механической обработке.
4. Разработанная технологическая схема обеспечивает получение гомогенных по фазовому составу литий-замещенных ферритов с высокими значениями намагниченности насыщения при температуре нагрева 750 °С с длительностью изотермической выдержки 60 минут.

Личный вклад автора

Результаты, приведенные в работе, получены лично автором или при его непосредственном участии в сотрудничестве с коллективом проблемной научно-исследовательской лаборатории электроники, диэлектриков и полупроводников (ПНИЛ ЭДиП) Национального исследовательского Томского политехнического университета. Автор лично сформулировал цели и задачи работы, изготавливал образцы, планировал и проводил эксперименты, обрабатывал экспериментальные данные, проводил анализ полученных данных и делал выводы.

Достоверность полученных результатов обеспечивалась за счет использования проверенных вычислительных и измерительных методик, комплекса современных технических средств, выступлениями на международных научных конференциях и публикацией научных статей в рецензируемых журналах.

Апробация результатов работы

Основные результаты, экспериментальных исследований представленных в работе, были опубликованы в российских и международных научных высокорейтинговых журналах, доложены и обсуждены на следующих международных научных конференциях: Международная конференция студентов и молодых

ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 2014-2015); X школа-конференция молодых ученых «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах» (Севастополь, 2015); 4ая конференция центральной и восточной Европы по термическому анализу (Кишинев, Молдова, 2017); 12й европейский симпозиум по термическому анализу и калориметрии (г. Брашов, Румыния, 2018); XXIII Международная конференция «Новое в магнетизме и магнитных материалах (Москва, 2018).

Работа является частью научных исследований проблемной научно-исследовательской лаборатории электроники диэлектриков и полупроводников Томского политехнического университета. Результаты диссертационного исследования переданы и внедрены в работу предприятия ООО «НВП «ЭЧТЕХ», а так же в учебном процессе Томского политехнического университета.

Публикации

По теме диссертационной работы опубликовано 29 работ, из них 5 публикаций в журналах, рекомендованных ВАК, 13 публикаций в журналах, входящих в базы данных Scopus и Web of Science, 10 публикаций в сборниках трудов конференций, 1 свидетельство на регистрацию программы для ЭВМ.

Структура и объем диссертации

Диссертация изложена на 170 стр. машинописного текста и состоит из 5 разделов: введения, анализа источников литературы, методической главы, двух практических глав, в которых изложены результаты оригинальных исследований. Диссертация завершается основными выводами по работе. Содержит 94 рисунка, 17 таблиц, 3 приложения. Список литературы состоит из 131 наименований.

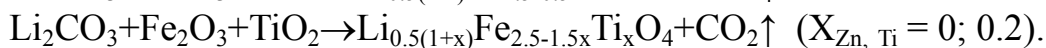
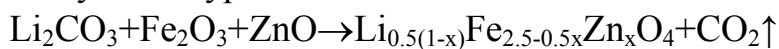
Содержание работы

Во введении дано обоснование актуальности темы, определена цель и задачи исследования, представлены основные положения, выносимые на защиту, обоснованы научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе представлен аналитический обзор о свойствах и структуре ферритов, актуальных способах получения таких материалов, о кинетических закономерностях процесса твердофазного взаимодействия в порошковых смесях. Также рассмотрены методы физического воздействия на процессы твердофазного взаимодействия: метод – механической активации, основанный на механической обработке порошковых смесей в шаровых мельницах планетарного типа; метод – радиационно-термического воздействия на порошковые системы, заключающегося в нагреве порошковых материалов в пучке высокоэнергетических электронов.

Во второй главе представлена информация об объектах исследования, экспериментальном и аналитическом оборудовании, а также методиках исследования. В качестве исходных реагентов для подготовки порошковых смесей были использованы: оксид железа (Fe_2O_3) марки ЧДА, карбонат лития

(Li_2CO_3), монооксид цинка (ZnO) и диоксид титана (TiO_2) марки ХЧ. Соотношение исходных реагентов в порошковых смесях рассчитывались согласно следующим уравнениям:



Механическая активация (МА) исходных порошковых смесей проводилась на шаровой мельнице планетарного типа АГО-2С при факторе энергонапряженности 60g (2200 об/мин). Стаканы и шары диаметром 6 мм изготовлены из нержавеющей стали. Используемое соотношение массы шаров и загружаемого порошка 1:10.

Фазовый состав порошковых смесей исследовался методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ARL X'TRA. Идентификация фаз проводилась с использованием порошковой базы данных PDF-4 Международного центра дифракционных данных (ICDD).

Анализ микроструктуры выполнялся методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Hitachi TM-3000; средний размер частиц оценивался методом лазерной дифракции на анализаторе Shimadzu SALD-7101.

Термогравиметрические (ТГ) и дифференциально-калориметрические (ДСК) измерения выполнялись на синхронном термическом анализаторе Netzsch STA 449 C Jupiter. Исследования проводились на воздухе с применением корундовых тиглей. Для определения магнитных фаз в исследуемых образцах (термомагнитометрический контроль) на измерительной ячейке прибора закрепляли постоянные магниты, которые создавали вблизи образцов магнитное поле величиной ~5 Э. Скорость нагрева составляла $(5 \div 50)^\circ\text{C}/\text{мин}$. Для анализа термических данных использовали программное обеспечение Proteus Analysis, для расчета кинетических параметров Netzsch Thermokinetics. В работе были получены контрольные образцы по стандартной керамической технологии (температура синтеза 1000°C , время выдержки 12 ч) для сравнительного анализа с исследуемыми образцами. На рисунке 1 представлены результаты термического анализа для контрольных образцов. В отсутствие магнитного поля весовых изменений на ТГ кривой не наблюдалось, соответственно так же отсутствовал пик на кривой ДТГ. При измерении в магнитном поле на кривой ТГ происходит скачок веса, обусловленный переходом феррита из магнитного в парамагнитное состояние и прекращением его взаимодействия с внешним магнитным полем (магнитофазовый переход). Значения температуры Кюри для контрольных образцов, полученные по положению пика деривативной термогравиметрической кривой (ДТГ), согласуются с литературными данными. Кроме того ДСК кривая для литиевого феррита показывает эндотермический пик, связанный с $\alpha \rightarrow \beta$ переходом в фазе LiFe_5O_8 при температуре $\sim 760^\circ\text{C}$.

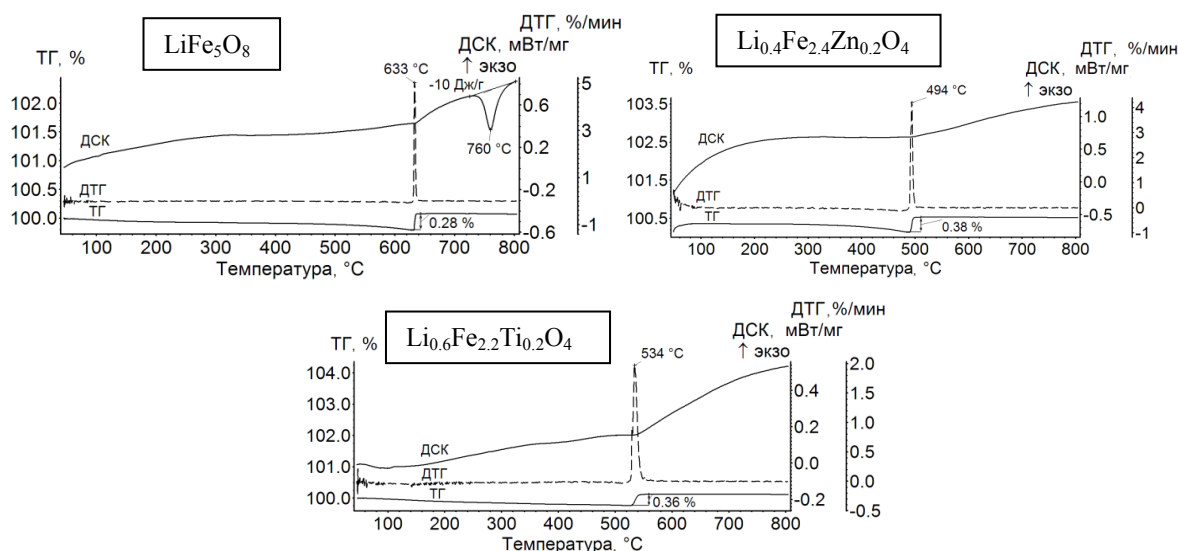


Рисунок 1 – Графики зависимостей ТГ/ДТГ/ДСК для контрольных образцов

Рассмотрены вопросы организации и проведения экспериментов по получению ферритов путем нагрева пучком электронов на ускорителе ИЛУ-6 ИЯФ СО РАН (г. Новосибирск). Энергия электронов составляла 2.4 МэВ, ток пучка в импульсе 320 мА, частота следования импульсов изменялась в пределах 13-19 Гц. Для измерения температуры образца использовалась термопара S-типа (платинородий – платина) с заземленным спаем. Такая конструкция термопары позволяла снизить наводки от электромагнитного излучения, сопутствующего взаимодействию потока электронов с веществом.

Третья глава посвящена установлению закономерностей формирования структурных и реакционных свойств исходных порошков состава $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при их механической обработке в планетарной мельнице и разработке оптимальных режимов и условий данной обработки для реализации процессов получения литиевых ферритов. Время МА варьировалось от 0 до 120 минут.

На рисунке 2 представлены рентгеновские дифрактограммы для исходных (рис. 2а) и механоактивированных в течение 5 (рис. 2б) и 60 минут (рис. 2в) смесей исходных реагентов.

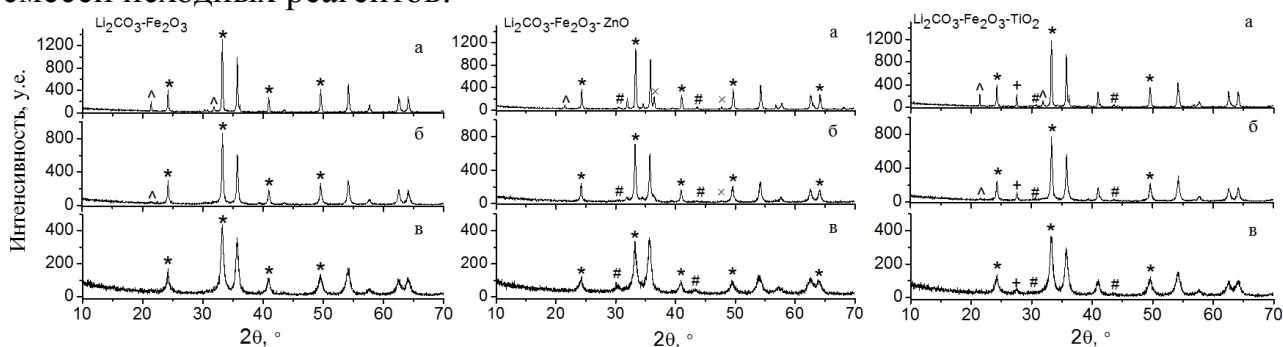


Рисунок 2 – Дифрактограммы смеси до (а) и после (б, в) МА в течение 5 (б) и 60 (в) мин. Рефлексы компонентов: (*) – Fe_2O_3 ; (^) – Li_2CO_3 ; (#) – шпинель; (x) – ZnO ; (+) – TiO_2 (рутил)

В таблице 1 приведены полученные с помощью РФА данных параметр решетки, размер области когерентного рассеяния (ОКР), и величина внутренних упругих микронапряжений ($\Delta d/d$) для исходных и механоактивированных в течение 60 минут образцов.

Состав	Время МА, мин	Фаза	Параметры		
			Параметры решетки, Å	окр, нм	$\Delta d/d \cdot 10^3$
Li₂CO₃-Fe₂O₃	0	Li ₂ CO ₃	a=5.036; b=13.75	78	0.6
		Fe ₂ O ₃	a=8.368; b=4.979; c=6.198	86	0.3
		γ-Fe ₂ O ₃	a=b=c=8.352	17	1.5
	60	Fe ₂ O ₃	a=5.038; b=13.765	17	2.4
		γ-Fe ₂ O ₃	a=b=c=8.346	15	2.8
Li₂CO₃-Fe₂O₃-ZnO	0	Fe ₂ O ₃	a=b= 5.036; c=13.756	72	0.8
		ZnO	a= b=3.251; c=5.207	79	0.2
		γ-Fe ₂ O ₃	a=b=c=8.352	17	1.5
	60	Fe ₂ O ₃	a=5.051; b=13.783	20	3
		ZnO	a= b=3.350; c=5.307	9	6.8
		Fe ₃ O ₄	a= b= c=8.388	22	2.3
Li₂CO₃-Fe₂O₃-TiO₂	0	Fe ₂ O ₃	a=b= 5.035; c=13.753	84	0.9
		TiO ₂	a= b=4.594; c=2.959	74	0.4
		γ-Fe ₂ O ₃	a=b=c=8.351	11	1.5
	60	Fe ₂ O ₃	a=5.036; b=13.757	21	3.6
		ZnO	a= b=4.593; c=3.009	22	2.4
		Fe ₃ O ₄	a= b= c=8.322	28	4

Таблица 1 - Данные рентгенофазового анализа порошковых смесей реагентов

Показано, что для механоактивированных смесей наблюдается уширение интенсивностей пиков вследствие уменьшения размеров кристаллитов и увеличения величины микродеформаций в результате механического измельчения. Отсутствие на дифрактограммах пиков карбоната лития для механоактивированной в течение 60 минут смеси связано, возможно, с его переходом в ультрадисперсное состояние и к преимущественной аморфности фазы Li₂CO₃. Так же методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) было показано увеличение величины удельной поверхности с 8.33 м²/г до 24.83 м²/г при увеличением времени МА, что обусловлено увеличением дефектности частиц и уменьшением их размера.

Установлено, что в процессе МА исходной смеси реагентов в течение 5 минут основной фазовый состав остается неизменным, как для чистого литиевого феррита, так и для Li-Zn и Li-Ti ферритов. Однако при увеличении времени МА до 60 минут, содержание α-Fe₂O₃ уменьшается при неизменном содержании ZnO или TiO₂ для литий-замещенных ферритов. Так же обнаружено образование значительного количества шпинельной фазы, концентрация которой составляет 19.3 % и 2.1 % для Li₂CO₃-Fe₂O₃-ZnO и Li₂CO₃-Fe₂O₃-TiO₂

систем, соответственно. Данная фаза предположительно принадлежит Fe_3O_4 , образование которой происходит во время механоактивации $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Микроструктурный анализ ферритовых порошков до и после их механической активации показал, что образцы, характеризующиеся основным содержанием по массе оксида железа (более 85 вес.% для всех составов), содержат как отдельные частицы, так и их агломераты произвольной формы (рисунок 2).

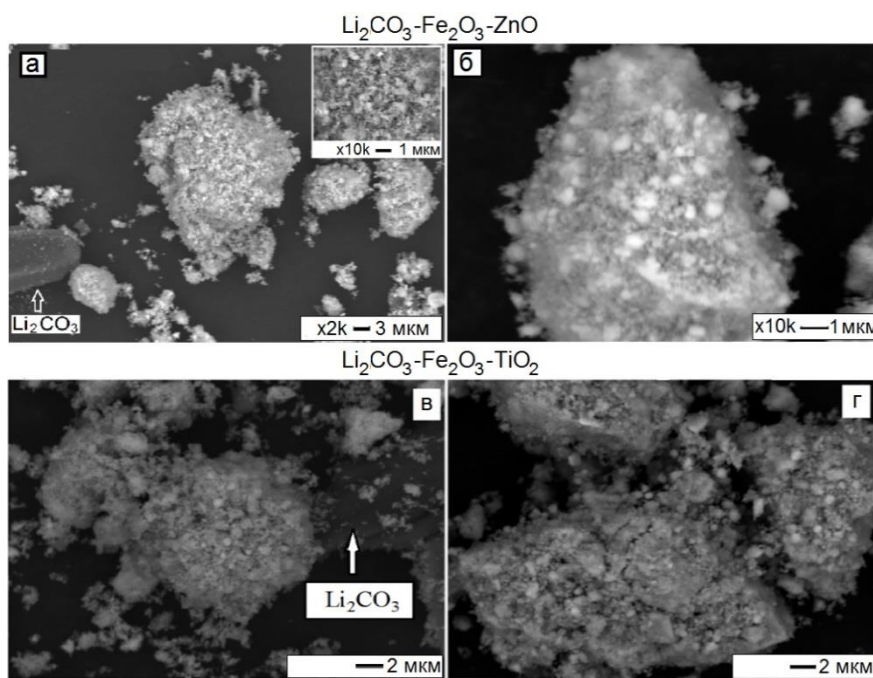


Рисунок 3 – Микрофотографии частиц порошков до и после МА в течение 60 минут

На изображениях для исходных смесей наблюдаются крупные частицы Li_2CO_3 , несмотря на их относительно малое содержание в общей смеси. После проведения МА частицы карбоната лития не наблюдаются, что указывает на очень малую дисперсность данных частиц. Так же можно увидеть более плотную структуру агломератов для МА смеси по сравнению с исходной смесью.

На рисунке 3 представлены результаты анализа дисперсности порошковой смеси $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ методом лазерной дифракции. Исходная порошковая смесь имеет бимодальное распределение частиц по размерам с широким размытым пиком в диапазоне 0.1-5 мкм и более острым пиком в диапазоне 5-50 мкм. Для механоактивированных смесей реагентов наблюдается увеличение крупнодисперсных частиц в диапазоне 50-100 мкм, что связано с образованием агломератов в результате механической активации. Полученные закономерности позволяют сделать вывод об уменьшении размеров частиц ферритовых порошков в процессе механического измельчения и одновременной их агломерации.

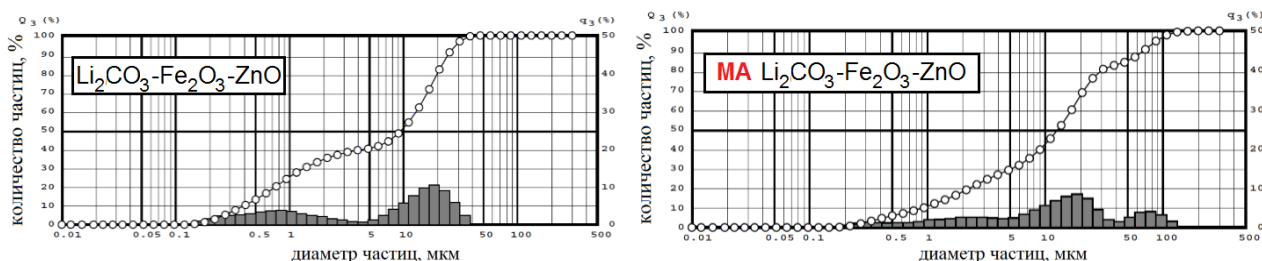


Рисунок 4 – Распределения частиц по размерам для порошковых смесей до и после механической активации

В работе на примере данных по синхронному термическому анализу показано влияние времени МА на процесс твердофазовых взаимодействий в исследуемых системах. На рисунке 5 приведены кривые ТГ/ДТГ/ДСК для исходной (рисунок 5, образец А) и механоактивированной в течение 5 минут (рисунок 5, образец Б) и 60 минут (рисунок 5, образец В) смеси $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$. ТГ кривые показывают уменьшение веса во всех образцах. Этим весовым изменениям соответствуют эндотермические пики на кривых ДСК, которые хорошо коррелируют с зависимостями ДТГ. Для образцов А потеря веса начинается с температуры $\sim 500^\circ\text{C}$. Вид кривых указывает на двухступенчатый процесс протекания реакции: первый связан с взаимодействием карбоната лития и оксида железа, второй с разложением карбоната лития при температуре $\sim 720^\circ\text{C}$ с расчетным выделением CO_2 . Для образцов Б и В процесс потери веса начинается при значительно более низкой температуре. Судя по величине площади пика ДСК для образцов В, намного меньшей чем для образцов А и Б, основная часть реакции фазообразования феррита протекает к началу эндотермы. По данным масс-спектрометрии (МС) установлено, что наблюдаемое большее изменение веса в таких образцах при их нагреве связано с выходом адсорбированных образцом CO_2 и H_2O во время механической активации.

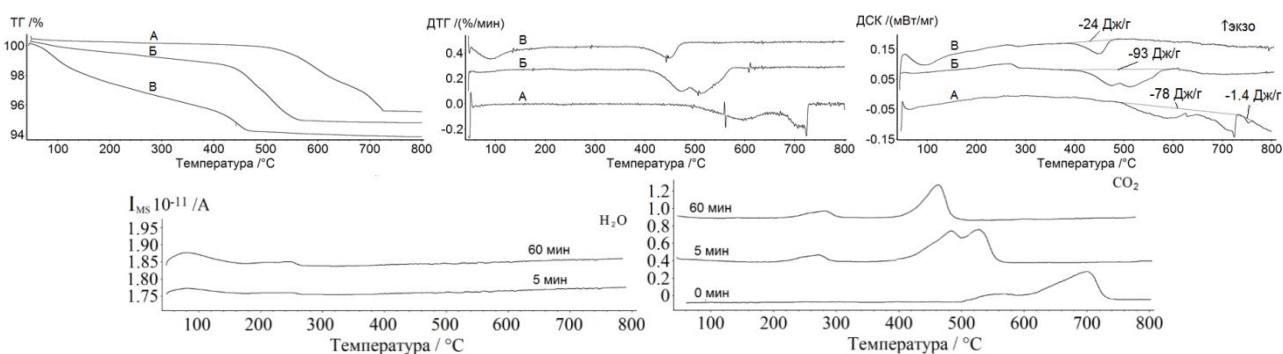


Рисунок 5 – ТГ/ДТГ/ДСК и кривые МС для смеси реагентов $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-ZnO}$

Подобный результат был получен и для других исследуемых в работе составов. Таким образом, МА смеси реагентов в планетарной мельнице приводит к увеличению их реакционной активности, что проявляется в снижении температуры твердофазного взаимодействия между порошковыми реагентами на $150\text{--}200^\circ\text{C}$.

На рисунке 6 представлен термомагнитометрический анализ, выполненный на этапе охлаждения образцов в печи термического анализатора сразу после нагрева (см. рисунок 5). ДТГ кривая для исходной смеси показывает размытый сложный пик, из которого видно образование нескольких магнитных фаз, включая фазу литиевого феррита ($T_c=630\text{ }^{\circ}\text{C}$) и литий-замещенные фазы с более низкими температурами Кюри. На ТГ кривых всех остальных образцов наблюдаются весовые скачки в области температуры Кюри литий-цинкового феррита с химической формулой $\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4$. Причем, высота пика ДТГ увеличивается с увеличением времени предварительной механической активации образцов, что говорит о большем образовании конечной фазы литий-цинкового феррита в этих образцах во время их нагрева.

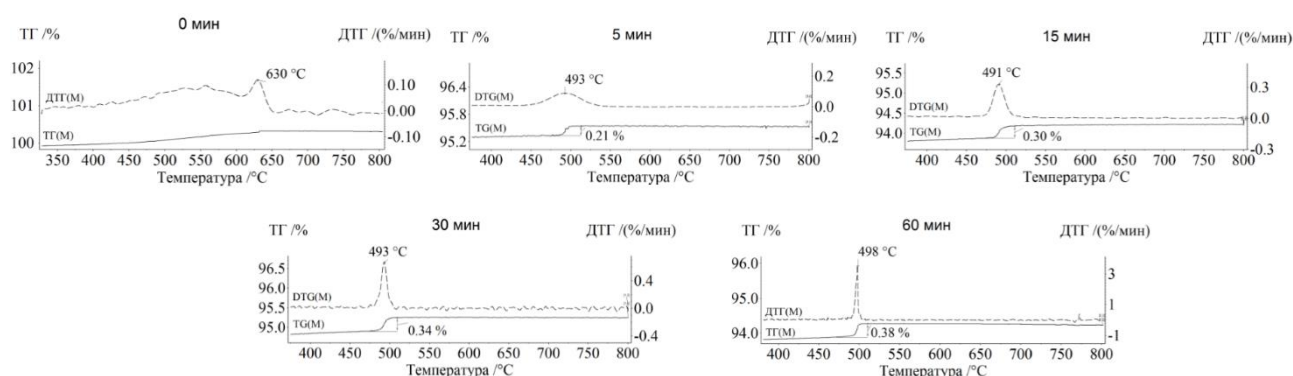


Рисунок 6 – Термомагнитометрический анализ образцов на основе ферритовой смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-ZnO}$, предварительно активированной при различном времени

Таким образом, установлено, что МА смеси значительно повышает скорость образования литий-замещенного цинком феррита. Аналогичный результат был получен и для других исследуемых в работе ферритов.

Измерения насыпной плотности порошков, представленные на рисунке 7, показали, что при увеличении времени механической активации плотность порошка увеличивается. Однако, при времени МА свыше 60 минут насыпная плотность практически не изменяется. Термический анализ порошковой смеси, свободно засыпанной в тигель, и смеси, компактированной при 200 МПа, показал схожее поведение реакция взаимодействия между реагентами. Термомагнитометрический анализ таких образцов подтвердил отсутствие эффекта компактирования на скорость получения ферритов.

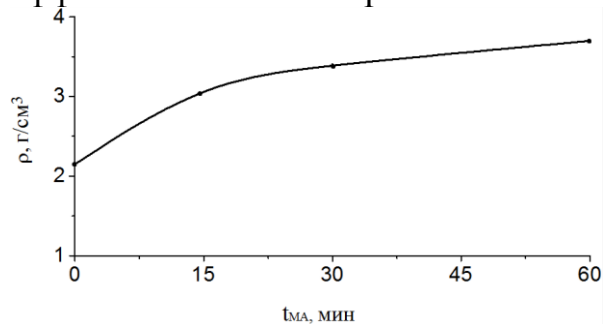


Рисунок 7 – Зависимость насыпной плотности смеси от времени механической активации

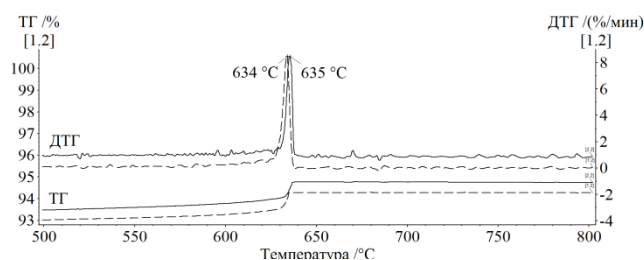


Рисунок 8 – Кривые ТГ/ДТГ для порошка (сплошная линия) и пресс-порошка (пунктирная линия)

В настоящей главе путем кинетического анализа синтеза литиевых и литий-замещенных ферритов рассматриваются кинетические модели, описывающие кинетику процесса синтеза исследуемых ферритов. Для этого были проведены термогравиметрические измерения с несколькими скоростями нагрева 2.5; 5; 10 и 20°C/мин (рисунок 9).

Основой кинетического анализа является следующее уравнение:

$$de/dt = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot f(e, \alpha), \quad (1)$$

где t – время, T – температура, E_a – энергия активации, $e=(1-\alpha)$ – концентрация исходного вещества, α – степень превращения.

На первом этапе проводилась модель-независимая оценка кинетических параметров методом Фридмана. Исходя из полученных данных, сделан вывод о двух-стадийном поведении реакции синтеза. Параметры Аррениуса, найденные из анализа Фридмана, в дальнейшем использовались в качестве входных значений для процедуры моделирования ТГ кривых с помощью модели нелинейной регрессии. Математическую обработку производили по нескольким кинетическим моделям: модель Яндера, Авраама-Ерофеева, Гинстлинга-Бронштейна и др. Наилучшее моделирование для исходной смеси показали результаты при использовании на первом этапе диффузионной модели по Яндеру, на втором по модели Гинстлинга-Бронштейна. Однако, реакция синтеза литиевых ферритов из механически активированных реагентов представляет собой двухступенчатый процесс, хорошо описываемый диффузионной моделью Гинстлинга-Бронштейна на всех стадиях.

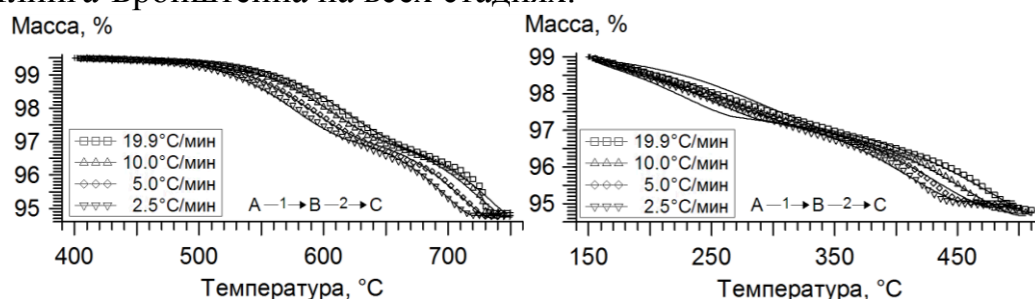


Рисунок 9 – Результаты моделирования для исходной смеси (а) и для механоактивированной смеси (б) состава $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-ZnO}$. Символы – экспериментальные точки, линии – расчетные кривые

Таблица 2 – Данные по кинетическому анализу для всех составов

№	Кинетический параметр	Оптимальное значение параметра					
		$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$		$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-ZnO}$		$\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$	
		исх	МА	исх	МА	исх	МА
0	$\lg(A_1/\text{с}^{-1})$	11.8	1.4	14.27	3.5	12.5	2.11
1	$E_1, \text{кДж/моль}$	251.3	65.6	291.98	70.3	258.1	61.44
2	$\lg(A_2/\text{с}^{-1})$	16.45	17.5	18.1	5.1	17.5	13.7
3	$E_2, \text{кДж/моль}$	364.1	297.23	397.34	117.5	380.2	247.7
4	α	0.75	0.15	0.48	0.4	0.3	0.2

Результаты анализа нелинейной регрессии для Li-Zn феррита приведены на рисунке 9. Подобные кривые были получены для всех составов, моделирование которых позволило получить кинетические параметры процесса синтеза ферритов (таблица 2). Видно, что происходит значительное уменьшение энергии активации процесса синтеза с (250-290) кДж/моль до (60-70) кДж/моль (в зависимости от состава ферритов) на первом этапе и с (364-397) кДж/моль до (117-297) кДж/моль на втором этапе в случае использования механоактивированных порошковых смесей.

В четвертой главе представлены результаты исследования фазообразования и свойств Li-Zn и Li-Ti ферритов, полученных в условиях комплексных высокоэнергетических воздействий, включающих предварительную МА смесей реагентов и последующий нагрев в пучке электронов (РТ синтез). Для определения радиационных эффектов были проведены исследования образования ферритов при обычной термической обработке (Т синтез) из предварительно механически активированных реакционных смесей.

На примере данных по РФА установлено (рис. 10 а), что после термического обжига в лабораторной печи при 600 °С, для всех образцов наблюдается присутствие значительного количества непрореагировавшего оксида железа. При изотермической выдержке 0 минут интенсивности шпинельной фазы почти сравнимы с интенсивностями оксидной фазы.

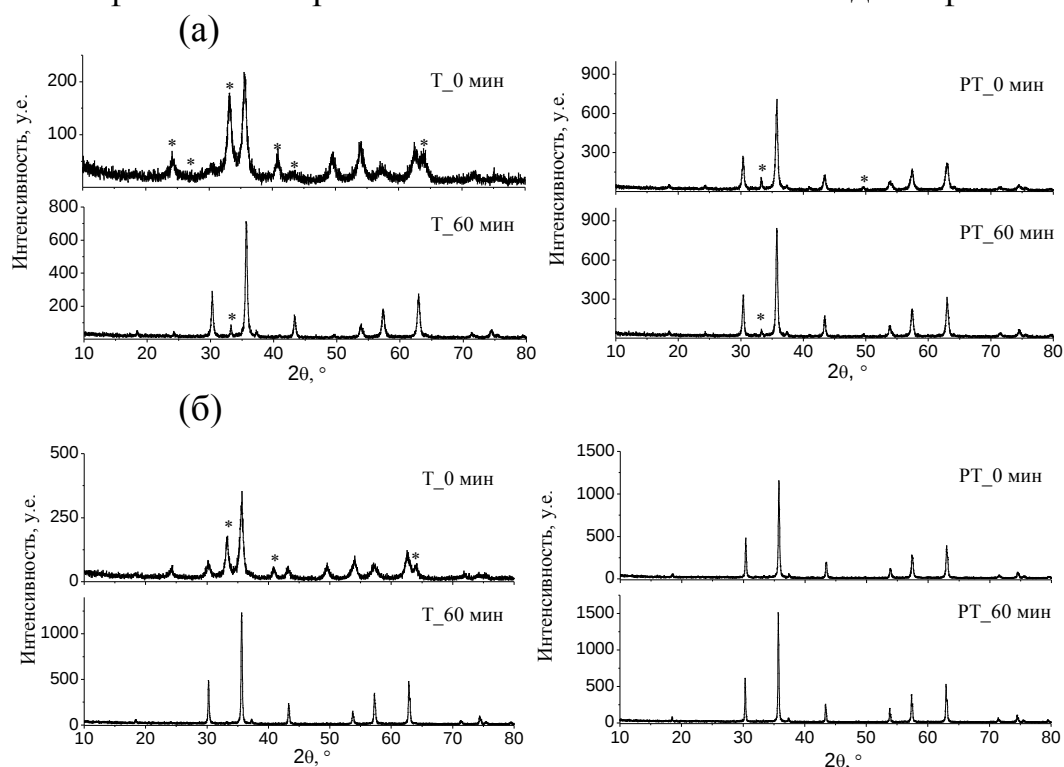


Рисунок 10 – Дифрактограммы смеси $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ после изотермического обжига при 600 °С (а) и 750 °С (б). Маркированные рефлексy: (*) – Fe_2O_3

При более длительном времени обработки интенсивность шпинельной фазы возрастает в 3-4 раза. При нагреве в пучке ускоренных электронов уже при небольшом времени обжига интенсивность шпинельной фазы во много раз превышает интенсивности оксидной фазы.

После обжига при 750 °С (рис. 10 б) наблюдается такой же характер изменений на дифрактограммах, но скорость данных изменений гораздо выше. В частности, при РТ обжиге на дифрактограммах уже полностью отсутствуют отражения от оксидных фаз. При этом интенсивности шпинельных фаз значительно выше, чем при Т обжиге. Следовательно, уже обычное сравнение дифрактограмм показывает более высокую степень ферритообразования после обжига в пучке ускоренных электронов. Схожий результат был получен и для Li-Ti феррита.

На рисунке 11 представлены кинетические зависимости степени превращения α исходного оксида Fe_2O_3 в порошковых смесях.

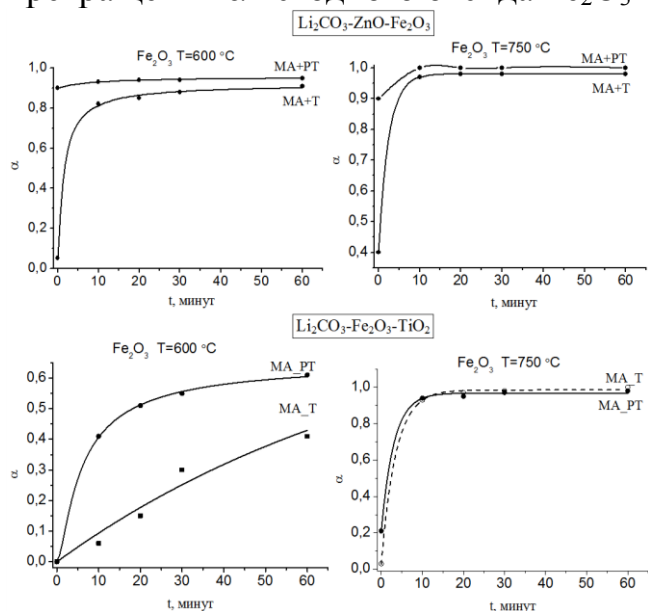


Рисунок 11 – Зависимость степени превращения Fe_2O_3 при различных режимах

Показано, что основной расход реагентов происходит на начальной ($t_{\text{обж}} \leq 10$ минут) стадии обжига, в том числе на стадии неизотермического разогрева. Именно на этой стадии сильнее всего обнаруживается влияние обжига в пучке ускоренных электронов на скорость фазообразования конечного продукта. Однако, при 750 °С скорость расхода реагентов при $t_{\text{обж}} \geq 10$ минут становится сравнимой, но как будет показано ниже скорость образования конечной фазы при этом не одинакова.

На рисунке 12 представлены зависимости ДТГ для образцов, полученных при разной температуре синтеза 600 и 750 °С и времени синтеза 60 минут.

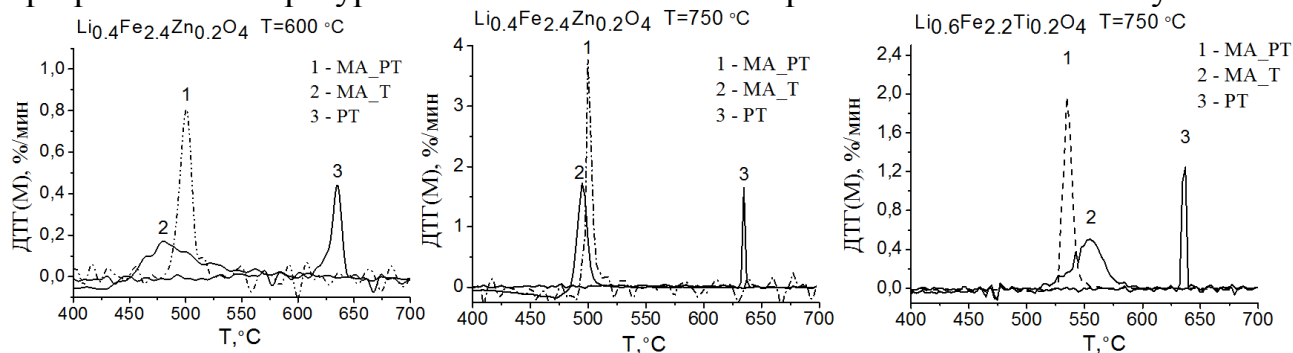


Рисунок 12 – Зависимости ДТГ(М) для образцов $\text{Li}_{0.5(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_{2.5-0.5x}\text{O}_4$ и $\text{Li}_{0.5(1-x)}\text{Fe}_{2.5-1.5x}\text{TiO}_x\text{O}_4$

Показано, что после РТ обжига (без предварительной МА) образцы характеризуются наличием одиночного пика при температуре $\sim 630^\circ\text{C}$ (рис. 12 кривые 3), что свидетельствует о значительном образовании промежуточной фазы литиевого феррита LiFe_5O_8 .

Применение процедуры МА смесей исходных реагентов значительно ускоряет получение литий-цинкового и литий-титанового ферритов, как в Т, так и в РТ режиме, что наглядно демонстрируют ДТГ кривые для таких образцов, положение пика которых близко к температурам Кюри данных ферритов (рис.12 и рис.1). Однако более низкая интенсивность и размытость данного пика, полученного для термически синтезированных образцов, говорит о неомогенности фазового состава, т.е. о присутствии набора промежуточных фаз литий-цинкового $\text{Li}_{0.5(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_{2.5-0.5x}\text{O}_4$ или литий-титанового $\text{Li}_{0.5(1-x)}\text{Fe}_{2.5-1.5x}\text{TiO}_x\text{O}_4$ феррита с различными температурами Кюри.

Интенсивность ДТГ пика образцов, синтезированных при РТ нагреве (образцы МА_РТ) увеличивается в 4 раза при температуре 600°C и в 2 раза при 750°C для Li-Zn феррита и в 5 раз для Li-Ti феррита при температуре 750°C . Таким образом, сравнивая интенсивности ДТГ пиков можно выявить синергетический эффект получения конечной фазы Li-Zn феррита и Li-Ti феррита в условиях совместного использования механической активации и нагрева в пучке электронов. С увеличением температуры обжига до 750°C , данный пик имеет узкое распределение, что говорит о получении феррита однофазного состава. Таким образом, можно сделать вывод о наличии эффекта интенсификации образования Li-Zn и Li-Ti ферритов в условиях комплексного высокоэнергетического воздействия.

На рисунке 13 представлены зависимости удельной намагниченности σ_s Li-Zn и Li-Ti ферритов от времени синтеза. Установлено, что образцы, синтезированные при Т обжиге из исходных смесей, характеризуются низкой намагниченностью, которая растет как с увеличением температуры, так и времени синтеза. РТ нагрев таких образцов существенно увеличивает намагниченность системы вследствие, как было показано выше, образования чистого литиевого феррита.

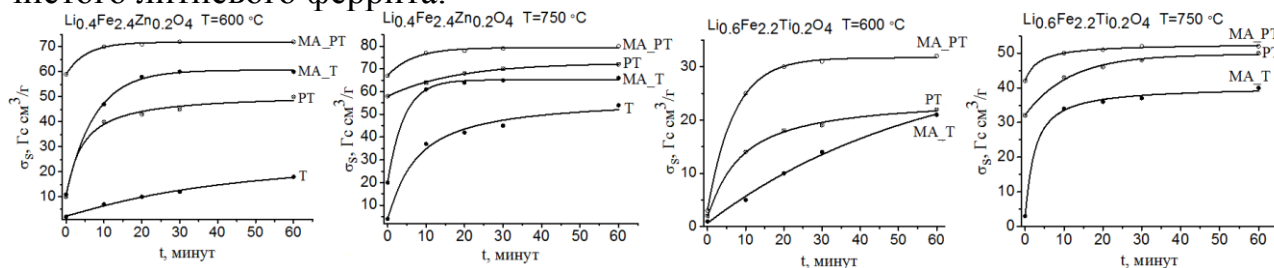


Рисунок 13 – Кинетические зависимости удельной намагниченности ферритов

Термический синтез из механически активированных реагентов приводит к еще большему увеличению значений σ_s ферритовой смеси за счет образования литий-замещенных фаз с большей намагниченностью по сравнению с фазой

LiFe_5O_8 . Намагниченность образцов, синтезированных при комплексном высокоэнергетическом воздействии, включающем МА исходных реагентов и РТ обжиг, существенно превышает намагниченность остальных образцов.

По результатам проведенных исследований была разработана технологическая схема получения литиевых ферритов в условиях комплексных высокоэнергетических воздействий, включающих МА смеси исходных реагентов и последующий нагрев в импульсном пучке высокоэнергетических электронов. Данная схема приведена на рисунке 14. В таблице 3 представлены температурно-временные режимы для получения литиевых ферритов заданного состава при различных видах обработки.



Рисунок 14 – Блок-схема технологии литиевых ферритов

Таблица 3 – Температурно-временные режимы получения литиевых ферритов заданного состава

	$\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4$		$\text{Li}_{0.6}\text{Fe}_{2.2}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$	
	-	МА	-	МА
Термический синтез				
Температура, °C	950	800	1000	850
Время, ч	12*	4	12*	4
Нагрев в пучке электронов				
Температура, °C	850	750	900	750
Время, ч	4**	1	4**	1

Примечание:

*включение операции помола и перемешивания через каждые 2 часа обжига+компактирование

** включение операции компактирования

Основные выводы

1. Установлены закономерности формирования структурных и реакционных свойств исходных порошков состава $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при МА. Показано, что предварительная МА исходных реагентов приводит к уменьшению их размеров кристаллитов и увеличения величины микродеформаций. Так же установлено, что происходит не только уменьшение размеров частиц исходных реагентов, но и одновременное образование агломератов плотной текстуры, состоящие из измельченных реагентов. Данный эффект приводит к увеличению насыпной плотности порошков и, как следствие, к отсутствию эффекта предварительного компактирования смеси на гидравлическом прессе.

2. С помощью рентгенофазового и термического анализов показано, что процесс синтеза литиевых ферритов независимо от режима МА проходит через образование промежуточных шпинельных фаз. МА ускоряет процесс диффузионного взаимодействия фаз между собой интенсифицируя процесс получения конечного продукта синтеза.

3. Предположено, что в результате пластической деформации твердых частиц при шаровом измельчении порошков в планетарной мельнице точечные контакты преобразовываются в контакты вдоль поверхности, таким образом, становится возможным образование тройных контактов. Это приводит к уменьшению количества промежуточных стадий и ускорению процесса последующего синтеза и однородности конечного продукта.

4. Показано, что реакция синтеза литиевых ферритов из порошковых смесей $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ представляет собой многостадийный двухступенчатый процесс, хорошо описываемый диффузионной моделью Гинстлинга-Бронштейна на всех стадиях. При этом происходит значительное уменьшение энергии активации процесса синтеза с (250-290) кДж/моль до (60-70) кДж/моль (в зависимости от состава ферритов) на первом этапе и с (364-397) кДж/моль до (117-297) кДж/моль на втором этапе в случае использования механоактивированных порошковых смесей.

5. Установлен с эффект интенсификации процесса образования ферритов состава $\text{Li}_{0.5(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_{2.5-0.5x}\text{O}_4$ и $\text{Li}_{0.5(1+x)}\text{Fe}_{2.5-1.5x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ при комплексном использовании предварительной МА исходных реагентов и последующего нагрева в пучке электронов. Образцы, полученные таким способом показали основное наличие литий-цинковой либо литий-титановой феррошпинели с температурами Кюри, близкими к фазам $\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4$ или $\text{Li}_{0.6}\text{Fe}_{2.2}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$, соответственно. Так же образцы характеризуются более высокими значениями намагниченности насыщения по сравнению с образцами, полученными при других режимах обработки.

6. Разработанный технологический режим обеспечивает получение гомогенных по фазовому составу литий-замещенных ферритов при температуре синтеза 750 °С с длительностью изотермической выдержки 60 минут.

Список работ, опубликованных автором по теме диссертации:

1. **Николаев, Е.В.** Исследование процесса ферритообразования в системе $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-ZnO-FeO}_3$ в условиях высокоэнергетических воздействий / А.П. Суржиков, Е.Н. Лысенко, А.В. Малышев, Е.В. Николаев, В.А. Власов // Известия вузов: Физика. – 2013. – Т. 6, С. 69-73.
2. **Николаев, Е.В.** Кинетика процесса фазообразования в системе $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ при радиационно-термическом синтезе / А.П. Суржиков, Е.Н. Лысенко, Е.В. Николаев // Перспективные материалы. – 2013. – №8, С. 5-10.
3. **Николаев, Е.В.** Исследование магнитных свойств литий-замещенных феррошпинелей, синтезированных в пучке электронов / В.А. Власов, Е.А. Васендина, Е.В. Николаев, О.В. Гальцева // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – №5, С. 10-16.
4. **Николаев, Е.В.** Исследование структуры и электромагнитных свойств литиевой ферритовой керамики LiFe_5O_8 , полученной на основе

ультрадисперсного оксида железа / А.П. Суржиков, Е.Н. Лысенко, Е.В. Николаев, и др // Известия вузов: Физика. – 2014. – Т. 57, С. 41-46.

5. **Николаев, Е.В.** Радиационно-термический метод получения литий-цинковой ферритовой керамики / А.П. Суржиков, Е.Н. Лысенко, Е.В. Николаев, и др. // Известия вузов: Химия и химическая технология. – Т. 61, С. 69-75.

6. **Nikolaev, E.V.** Investigation of the process of ferrite formation in the $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ system under high energy actions / A.P. Surzhikov, E.N. Lysenko, V.A. Vlasov, E.V. Nikolaev // Russian Physics Journal. – 2013. v. 56, P. 681-685.

7. **Nikolaev, E.V.** Kinetics of Phase Formation in a $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ System during Radiation-Thermal Synthesis / A.P. Surzhikov, E.N. Lysenko, E.V. Nikolaev, E.A. Vasendina // Inorganic Materials: Applied Research. – 2014. v. 5, P. 102-106.

8. **Nikolaev, E.V.** Thermal analysis study of solid-phase synthesis of zinc- and titanium-substituted lithium ferrites from mechanically activated reagents / A.P. Surzhikov, E.N. Lysenko, V.A. Vlasov, E.V. Nikolaev, A.V. Malyshev // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2015. v. 122, P. 1347-1353.

9. **Nikolaev, E.V.** Processing line for industrial radiation-thermal synthesis of doped lithium ferrite powders / A.P. Surzhikov, V.A. Vlasov, E.V. Nikolaev, E.A. Vasendina, O.V. Galtseva // IOP Conference Series – 2016. v. 110.

10. **Nikolaev, E.V.** TG study of the $\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_{2.4}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_4$ ferrite synthesis / Surzhikov, E.N. Lysenko, E.V. Nikolaev // IOP Conference Series. – 2016. v. 110.

11. **Nikolaev, E.V.** Investigation of oxidation process of mechanically activated ultrafine iron powders / E.N. Lysenko, V.A. Vlasov, E.V. Nikolaev, S.P. Zhuravkov // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2016. v. 110.

12. **Nikolaev, E.V.** Synthesis of substituted lithium ferrites under the pulsed and continuous electron beam heating / A.P. Surzhikov, E.N. Lysenko, E.V. Nikolaev [et al] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2017. v. 392, P. 1-7.

13. **Nikolaev, E.V.** Microstructure and thermal analysis of lithium ferrite pre-milled in a high-energy ball mill / A.P. Surzhikov, E.N. Lysenko, E.V. Nikolaev [et al] // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2018. – V. 134. – P. 127-133.

14. **Nikolaev, E.V.** The oxidation kinetic study of mechanically milled ultrafine iron powders by thermogravimetric analysis / A.P. Surzhikov, E.N. Lysenko, E.V. Nikolaev // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2018. – V. – P. 307-312.

15. **Nikolaev, E.V.** Microstructure and reactivity of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-ZnO}$ ferrite system ball-milled in a planetary mill / A.P. Surzhikov, E.N. Lysenko, V.A. Vlasov, E.V. Nikolaev // Thermochimica Acta. – 2018. V. 664, P. 100-107.

Свидетельство:

Свид. 2015619322 об официальной регистрации программы для ЭВМ. Формирование отчета по фазовому составу ферритов/ Е.В. Николаев, А.Л. Астафьев, заявитель и правообладатель ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»– № 2015616112; заявл. 06.07.15; опубл. 31.08.15, Реестр программ для ЭВМ. – 1 с.