

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



Хабиров Роман Рафаэлович

**ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ДИОКСИДОМ ЦИРКОНИЯ МАРГАНЕЦ-
ЦИНКОВЫХ ФЕРРИТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ РАЗНЫХ ТИПОВ
СЫРЬЯ**

Специальность: 2.6.17 – Материаловедение

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор технических наук,
профессор Батаев Владимир Андреевич

Новосибирск – 2026

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	7
1 РОЛЬ МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ И МИКРОДОБАВОК К НЕМУ В ФОРМИРОВАНИИ СТРУКТУРЫ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ <i>Mn-Zn</i> ФЕРРИТОВ СИЛОВОГО НАЗНАЧЕНИЯ (литературный обзор)	19
1.1 Разработка и исследования <i>Mn-Zn</i> ферритов как материалов силовой электроники	19
1.2 Состав и структурные параметры, определяющие магнитные свойства <i>Mn-Zn</i> ферритов.....	25
1.2.1 Структурные параметры, определяющие эксплуатационные свойства <i>Mn-Zn</i> ферритов	27
1.3 Роль технологических факторов в получении <i>Mn-Zn</i> ферритов с высоким уровнем магнитных свойств	33
1.3.1 Влияние способа получения исходных порошковых составляющих на структуру и свойства <i>Mn-Zn</i> ферритов	33
1.3.2 Роль термической обработки порошковых смесей в формировании структуры и свойств спеченных ферритов.....	37
1.3.3 Влияние этапов смешивания и помола порошков на свойства спеченных <i>Mn-Zn</i> ферритов	40
1.3.4 Особенности спекания <i>Mn-Zn</i> ферритов, определяющие их микроструктуру и свойства.....	44
1.4 Влияние свойств марганецсодержащей составляющей на формирование порошковых смесей и спеченных <i>Mn-Zn</i> ферритов	48
1.4.1 Влияние фазового состава и дисперсности марганецсодержащих порошков на структуру и свойства <i>Mn-Zn</i> ферритов.....	51
1.4.2 Содержание примесей в марганецсодержащих порошках, применяемых при изготовлении <i>Mn-Zn</i> ферритов	54

1.4.3 Химический синтез порошков оксидов марганца	55
1.4.4 Влияние параметров процесса осаждения из раствора на фазовый состав и свойства порошков оксидов марганца.....	59
1.5 Роль микродобавок в формировании структуры и свойств силовых <i>Mn-Zn</i> ферритов	63
1.5.1 Влияние добавок, образующих жидкую фазу при спекании, на структуру и свойства <i>Mn-Zn</i> ферритов	64
1.5.2 Добавки, растворяющиеся в <i>Mn-Zn</i> феррите	67
1.5.3 Добавки, концентрирующиеся на границах зёрен <i>Mn-Zn</i> ферритов	69
Выводы по разделу 1	76
2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	79
2.1 Материалы, используемые для проведения исследований	79
2.2 Получение экспериментальных материалов.....	80
2.2.1 Получение порошковых смесей и их ферритизация.....	82
2.2.2 Измельчение порошков после ферритизации.....	83
2.2.3 Гранулирование и прессование порошков.....	83
2.2.4 Спекание	84
2.3 Рентгенофазовый анализ	85
2.4 Измерение кажущейся плотности и открытой пористости	85
2.5 Исследование микроструктуры	86
2.5.1 Оптическая и растровая электронная микроскопия.....	86
2.5.2 Просвечивающая электронная микроскопия.....	87
2.6 Измерение магнитных свойств.....	88
2.7 Измерение температуры Кюри	89
2.8 Измерение электрического сопротивления.....	90

3 ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И МОРФОЛОГИИ МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ ПОРОШКОВ Mn-Zn ФЕРРИТОВ.....	91
3.1 Влияние режимов химического осаждения на удельную площадь поверхности, фазовый состав и микроструктуру марганецсодержащего сырья.....	92
3.1.1 Влияние способа промывки осадков на формирование порошков оксидов марганца	92
3.1.2 Влияние режимов осаждения из водных растворов $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ на формирование порошков оксидов марганца.....	95
3.2 Формирование фазового состава порошковых смесей, полученных из различных видов марганецсодержащих порошков, при ферритизации	107
3.2.1 Влияние удельной площади поверхности порошка $\alpha-Mn_2O_3$ на формирование фазового состава и дисперсность порошковых смесей в процессе ферритизации.....	108
3.2.2 Формирование фазового состава и дисперсности порошковых смесей, полученных с применением $MnCO_3$ и $\alpha-Mn_3O_4$, в процессе ферритизации	111
3.2.3 Эволюция фазового состава порошковых смесей при охлаждении после ферритизации.....	116
Выводы по разделу 3	120
4 СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СПЕЧЁННЫХ Mn-Zn ФЕРРИТОВЫХ СЕРДЕЧНИКОВ.....	123
4.1 Влияние условий синтеза марганецсодержащего порошка на структуру и свойства ферритов	123
4.1.1 Микроструктура спечённых ферритов	124
4.1.2 Анализ влияния типа марганецсодержащего сырья на магнитные свойства Mn-Zn ферритовой керамики	128

4.2 Влияние дисперсности порошка оксида марганца на формирование структуры и свойств спеченной <i>Mn-Zn</i> ферритовой керамики.....	131
4.2.1 Анализ микроструктуры спечённых материалов	133
4.2.2 Плотность, пористость и магнитные свойства ферритовой керамики	144
4.3 Особенности формирования микроструктуры и свойств <i>Mn-Zn</i> ферритов с добавкой ZrO_2	149
4.3.1 Влияние ZrO_2 на структуру <i>Mn-Zn</i> ферритов, полученных из порошка $MnCO_3$	150
4.3.2 Магнитные свойства <i>Mn-Zn</i> ферритов с добавкой ZrO_2 , полученных из порошка $MnCO_3$	159
4.3.3 Влияние добавки ZrO_2 на структуру <i>Mn-Zn</i> ферритов, полученных с использованием высокочистого порошка α - Mn_2O_3	163
4.3.4 Магнитные свойства <i>Mn-Zn</i> ферритов с добавкой ZrO_2 , полученных с применением порошка α - Mn_2O_3	168
Выводы по разделу 4	172
5 ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ	175
5.1 Применение <i>Mn-Zn</i> ферритовой керамики.....	175
5.2 Оценка возможности применения разработанных материалов в сердечниках силовых трансформаторов.....	178
5.3 Применение результатов диссертационной работы в учебном процессе	182
Выводы по разделу 5	182
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	184
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	188

ПРИЛОЖЕНИЕ «А» Акт использования результатов научно-исследовательской работы в АО «Научно-исследовательский институт «Октава»»	221
ПРИЛОЖЕНИЕ «Б» Акт использования результатов диссертационной работы в учебном процессе	222

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Одно из приоритетных направлений современного материаловедения связано с разработкой магнитомягких материалов для силовой электроники. Рост рабочих частот, температуры и мощности изделий является фактором, объясняющим рост требований, предъявляемых к материалам магнитопроводов. Особое место в группе этих материалов занимают *Mn-Zn* ферриты, сочетающие высокую магнитную проницаемость, индукцию насыщения и сравнительно низкие потери при частотах перемагничивания до 500 кГц. В связи с этим *Mn-Zn* ферриты применяют при производстве магнитопроводов трансформаторов, дросселей, фильтров электромагнитного излучения.

Эксплуатационные характеристики *Mn-Zn* ферритов определяются сочетанием химического состава, кристаллического строения и микроструктуры. Используемые на практике материалы должны обеспечивать высокую начальную магнитную проницаемость и индукцию насыщения, а также низкие магнитные потери. В связи с этим актуальна разработка составов и технологических процессов получения *Mn-Zn* ферритов, которые обеспечат комплексное повышение свойств.

Один из важных параметров технологии производства ферритов – свойства исходных порошков. Морфология, химический и фазовый состав сырья определяют структуру и свойства материала на всех этапах его изготовления. В литературе наиболее подробно изучено железосодержащее сырьё. Роль исходных компонентов, содержащих марганец, исследована в меньшей степени. В то же время влияние полиморфных модификаций, валентного состояния и концентрации примесей в марганецсодержащем сырье является не менее значимым, чем в сырье, содержащем железо.

В промышленности преимущественно применяют порошки карбоната марганца, отличающиеся высокой концентрацией примесей *Ca*, *Na*, *K*, *Si*.

Вместе с тем растёт интерес к химическим методам синтеза порошков, позволяющим получать материалы с низким содержанием примесей и регулируемой морфологией частиц. Однако в значительной части исследований применение таких порошков для получения спеченных ферритов не оценивалось. Эти обстоятельства объясняют необходимость исследования влияния свойств марганецсодержащего сырья на структуру и магнитные свойства *Mn-Zn* ферритов.

Существенную роль в повышении свойств *Mn-Zn* ферритов играют модифицирующие добавки, которые по механизму действия условно могут быть разделены на три группы – стимулирующие жидкофазное спекание, растворимые в кристаллической решетке ферритов, и добавки, выделяющиеся на границах зёрен. В качестве перспективной добавки в литературе рассматривается оксид ZrO_2 , который при малых концентрациях способен повышать магнитную проницаемость и снижать потери *Mn-Zn* ферритов. В то же время, диоксид циркония не должен инициировать аномальный рост зёрен. Следует учесть, что ZrO_2 не относится к типичным примесям марганецсодержащего сырья. Это позволяет контролировать его концентрацию и характер распределения в керамике. Широкий разброс литературных данных не позволяет однозначно оценить возможность растворения катионов Zr^{4+} в кристаллической решетке феррита, распределение ZrO_2 в объёме зерна или на границах зёрен и его взаимодействие с примесями исходного сырья.

В диссертационной работе исследовано влияние марганецсодержащих порошков, полученных из российского сырья, на фазовый состав, структуру и свойства порошковых смесей и спечённых *Mn-Zn* ферритов. Подробно изучено влияние добавки ZrO_2 и характер её взаимодействия с примесями сырья на структурные, магнитные и электрические характеристики керамики.

Исследования, представленные в диссертационной работе, выполнены в Новосибирском государственном техническом университете в рамках проектов:

1. По программе «Приоритет 2030» (СП-2/Е-2 «Разработка технологии получения передовых магнитомягких ферритовых материалов для импортозамещающего производства магнитопроводов трансформаторов»).

2. По программе «Приоритет 2030» (СТП2/Г-1 «Разработка передовых оксидных материалов с особыми магнитными, электрическими и тепловыми свойствами для импортозамещающего производства компонентов электронной техники»).

Постановка цели и задач исследования, обсуждение и анализ результатов проводились совместно с доцентом кафедры «Материаловедение в машиностроении» к.т.н. Кузьминым Р.И., проводящим исследования по тематике диссертационной работы.

Степень разработанности темы исследования

Исследования, направленные на повышение свойств магнитомягких *Mn-Zn* ферритов, ведутся как в отечественных, так и в зарубежных научных лабораториях. Среди российских университетов и научных институтов, сотрудники которых внесли значительный вклад в развитие этого направления, следует отметить Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Томский политехнический университет, Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, Кузнецкий институт информатики и управленческих технологий (филиал Пензенского государственного университета), Пермский государственный технический университет, Физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе РАН и др. Значительный вклад в разработку *Mn-Zn* ферритовых сердечников с высоким уровнем магнитных свойств внесли работы Б. Е. Левина, С. С. Горелика, Л. М. Летюка, В. Г. Костишина, В. Н. Анциферова, Д. Ю. Третькова, Н. Н. Шольц, *C. Beatrice*, *M. Drofenik*, *G. Kogias*, *V. Zaspalis*, *K. Sun* и др.

В Российской Федерации и за рубежом проведено большое количество исследований, позволивших значительно улучшить магнитные свойства промышленных *Mn-Zn* ферритов. В то же время практическое значение имеет

зависимость структуры и магнитных свойств ферритовой керамики от морфологии, фазового и химического состава марганецсодержащих порошков, которая в настоящее время описана слабо. Недостаток данных не позволяет системно описать взаимодействие добавки ZrO_2 с микропримесями исходного сырья и их совместное влияние на $Mn-Zn$ ферриты.

Цель и задачи исследования

Цель диссертационной работы: выявить роль условий получения марганецсодержащего сырья и установить вклад микродобавки ZrO_2 в формирование структуры и свойств керамики на основе марганец-цинковых ферритов.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. изучить влияние параметров химического синтеза порошков оксидов марганца на их фазовый состав, удельную площадь поверхности и дисперсность;
2. методами дифракции рентгеновского излучения, адсорбции-десорбции азота, растровой электронной микроскопии изучить влияние марганецсодержащего сырья на особенности формирования фазового состава и морфологии порошков $Mn-Zn$ ферритов;
3. изучить роль марганецсодержащих порошков в формировании микроструктуры, плотности и магнитных свойств спеченных $Mn-Zn$ ферритов;
4. методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии установить влияние микродобавки ZrO_2 на формирование микроструктуры и магнитных свойств $Mn-Zn$ ферритов, а также взаимодействие микродобавок с примесями, содержащимися в порошках Fe_2O_3 , ZnO и марганецсодержащем сырье;
5. установить вклад примесей, содержащихся в порошках $\alpha-Fe_2O_3$, ZnO и марганецсодержащем сырье в формирование структуры $Mn-Zn$ ферритов с добавками диоксида циркония;

6. разработать модифицированные составы и технические решения по изготовлению *Mn-Zn* ферритов силового назначения, характеризующихся комплексом высоких функциональных свойств.

Научная новизна:

1. Методом химического осаждения из растворов $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ с последующей термической обработкой получены порошки оксида марганца. Установлено, что старение осадков в растворе приводит к формированию однофазного оксида марганца после сушки при 160 °С независимо от режима осаждения. Снижение концентрации соли от 0,5 до 0,1 моль/л и скорости введения осадителя от 0,6 до 0,2 л/мин сопровождается изменением морфологии продуктов осаждения: наряду с пластинчатыми частицами формируются равноосные частицы размером менее 100 нм. Результатом указанных изменений условий осаждения является рост удельной площади поверхности порошков $\alpha-Mn_2O_3$ до 50 %.

2. Фазовый состав и удельная площадь поверхности марганецсодержащих порошков оказывают ключевое влияние на дисперсность и фазовые превращения смесей « $\alpha-Mn_2O_3$ - $\alpha-Fe_2O_3$ - ZnO », « $\alpha-Mn_3O_4$ - $\alpha-Fe_2O_3$ - ZnO » и « $MnCO_3$ - $\alpha-Fe_2O_3$ - ZnO » в процессе их термической обработки в воздушной среде в диапазоне 400 - 1000 °С. Использование порошков $\alpha-Mn_3O_4$ и высокодисперсного $\alpha-Mn_2O_3$ сопровождается интенсивным распадом фазы феррита при медленном охлаждении после ферритизации при 1000 °С. Применение порошка $MnCO_3$ способствует сохранению фазы феррита и препятствует формированию манганата цинка при медленном охлаждении после ферритизации при 1000 °С.

3. На основании результатов структурного анализа и измерений магнитных свойств доказана эффективность применения высокочистых порошков $\alpha-Mn_2O_3$ для получения *Mn-Zn* ферритовой керамики. Полученный химическим осаждением порошок $\alpha-Mn_2O_3$ с низкой концентрацией примесей *Ba*, *Ca*, *S* позволяет сформировать *Mn-Zn* ферриты с равномерной зёрненной структурой и повышенным уровнем магнитных свойств по сравнению с

карбонатом марганца $MnCO_3$ квалификации «ч» с повышенной долей примесей и золь-гель синтезированным порошком $\alpha-Mn_3O_4$. Увеличение удельной площади поверхности порошков $\alpha-Mn_2O_3$ от 1,1 до 14,3 м²/г способствует росту плотности феррита и снижению среднего размера зёрен мелкозернистой матрицы, однако сопровождается формированием аномально крупных зёрен и ростом гистерезисных магнитных потерь материала.

4. Методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии, а также дифракции обратно рассеянных электронов установлено, что добавка ZrO_2 в $Mn-Zn$ ферриты, содержащие примесь Ba , сопровождается двойникованием зёрен. В случае введения диоксида циркония ZrO_2 на этапе смешивания исходных порошков до ферритизации наряду с двойниками образуются пластинчатые частицы магнитотвёрдой фазы $BaFe_{12}O_{19}$. Введение 500 ppm и более диоксида циркония в $Mn-Zn$ феррит, полученный с применением порошка высокочистого $\alpha-Mn_2O_3$, приводит к формированию на границах зёрен феррита частиц $t-ZrO_2$ размером ~ 50 нм. Установлено, что добавление в порошковую смесь 200 - 500 ppm ZrO_2 является эффективным методом снижения магнитных потерь и увеличения магнитной проницаемости $Mn-Zn$ ферритов.

Теоретическая и практическая значимость работы

Выявленные в работе особенности влияния условий химического осаждения из растворов $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ на фазовый состав, удельную площадь поверхности и морфологию марганецсодержащих порошков, а также связь между типом марганецсодержащего сырья, характером фазовых превращений при ферритизации, формированием зёренной структуры и магнитными свойствами расширяют представления о механизмах формирования структуры и свойств $Mn-Zn$ ферритовой керамики.

Выявлены особенности формирования микроструктуры и магнитных свойств $Mn-Zn$ ферритов, полученных с применением марганецсодержащего сырья с различным фазовым и химическим составом, а также морфологией частиц при различных способах введения диоксида циркония. Полученные

результаты могут быть использованы для разработки силовых ферритов с повышенным уровнем магнитных свойств.

На основании проведённых исследований разработаны составы порошковых смесей и обоснованы технологические решения по получению *Mn-Zn* ферритовой керамики, удовлетворяющей требованиям, предъявляемым к материалам сердечников для изделий силовой электроники.

Результаты исследований, проведённых при выполнении диссертационной работы, используются в учебном процессе в Новосибирском государственном техническом университете в курсах «Физические, механические и эксплуатационные свойства материалов», «Основы технической керамики» и «Методы формирования наноструктуры в металлах и сплавах».

Методология и методы исследования

Ферритовую керамику получали из коммерческих порошков оксида железа $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ марки ММ-2 квалификации «ч» по ТУ 2611-022-05761270-2002, оксида цинка ZnO квалификации «х.ч.» по ГОСТ 10262-73 и карбоната марганца MnCO_3 квалификации «ч» по ГОСТ 7205-77. Для химического синтеза марганецсодержащих порошков методами осаждения и золь-гель синтеза применяли порошок $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ квалификации «ч.д.а.» по ГОСТ 435-77. При получении *Mn-Zn* ферритов с добавками CaO и ZrO_2 использовали порошки CaCO_3 квалификации «ч.д.а.» и $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ квалификации «х.ч.». Концентрации примесей в исходных порошках были определены методом атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) на установке с дуговым разрядом Гранд-Экспресс (ВМК-Оптоэлектроника). Технология получения ферритовой керамики была отработана на современном высокотехнологическом оборудовании в лабораториях НГТУ.

Для смешивания и помола порошков использовали шаровую мельницу МШЛ-1П (Промстроймаш). Сушку суспензий проводили методом сублимации на установке *Scientz 10 ND*. Термическую обработку продуктов осаждения и порошковых смесей выполняли в камерных печах СНОЛ 7.2/1100

и ЭКПС-10. Формообразование компактов проводили методом одноосного прессования на установке *Instron 3369*. Компактированные заготовки спекали в трубчатой вакуумной печи ПТ-1700 (*MufLab*). Давление среды контролировали вакуумметром Мерадат-ВИТ19ИТ2.

Удельную площадь поверхности порошков определяли методом адсорбции-десорбции азота на установке *Sorbi-MS* (МЕТА). Фазовый состав материалов изучали на θ - θ дифрактометре *POWDIX 600* (*Adwin*) и источнике синхротронного излучения на ускорительном комплексе ВЭПП-4 (ИЯФ СО РАН). Идентификацию фаз анализируемых образцов проводили с использованием базы данных *ICDD PDF4+*. Количественный фазовый состав порошков определяли методом полнопрофильного анализа (Ритвельда) с использованием программного обеспечения *Maud 2.9993*.

Микроструктурные исследования проводили на световом микроскопе *Carl Zeiss Axio Observer Z1m*, растровом электронном микроскопе *Carl Zeiss EVO 50 XVP*, оснащённом детектором *INCA X-ACT* (*Oxford Instruments*) для микрорентгеноспектрального анализа; растровом электронном микроскопе *Carl Zeiss Sigma 300* с приставкой для анализа картин дифракции обратно рассеянных электронов *Oxford Instruments HKL Channel 5*, просвечивающем электронном микроскопе *FEI Tecnai 20 G2 TWIN* с приставкой для микрорентгеноспектрального анализа. Анализ размеров составляющих зёрненной структуры проводили с использованием программного обеспечения *DLgram*.

Кажущуюся плотность и открытую пористость керамики определяли с использованием аналитических весов *Vibra HT224RCE* с комплектом оснастки для гидростатического взвешивания. LCR-метр *TH2840B* (*Tonghui*) применяли для выявления следующих характеристик экспериментальных материалов: температурных зависимостей начальной магнитной проницаемости с использованием камеры тепла-холода-влажности *ERSTVAK EVCLIM KTXB-64-D*, температуры Кюри в печи *СНОЛ 7.2/1100*, электрического сопротивления при постоянном токе. Для построения петель гистерезиса и

определения магнитных потерь, коэрцитивной силы и максимальной магнитной индукции кольцевых ферритовых сердечников с обмоткой использовали *B-H* анализатор *DX-2012SA (DEXINMAG)*.

Положения, выносимые на защиту:

1. При осаждении 25 %-ним раствором аммиака из водного раствора $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ со старением на воздухе после промывки водой и изопропиловым спиртом, сушки и прокалики при $600^\circ C$ формируются порошки оксида марганца $\alpha-Mn_2O_3$ с частицами пластинчатой морфологии. Снижение концентрации соли от 0,5 до 0,1 моль/л и скорости введения осадителя от 0,6 до 0,2 л/мин сопровождается формированием равноосных частиц размером менее 100 нм наряду с пластинчатыми продуктами осаждения, увеличивает удельную площадь поверхности порошка.

2. Фазовое состояние марганецсодержащего порошка ($MnCO_3$ или $\alpha-Mn_2O_3$, или $\alpha-Mn_3O_4$) определяет состав материала после ферритизации порошковой смеси, содержащей $\alpha-Fe_2O_3$ и ZnO . При смене в порошковой композиции карбоната марганца $MnCO_3$ на $\alpha-Mn_2O_3$ и на $\alpha-Mn_3O_4$ концентрация фазы феррита при медленном охлаждении на воздухе снижается с 51 до 8 масс. %. Увеличение удельной площади поверхности исходного порошка $\alpha-Mn_2O_3$ от 1,1 до 14,3 м²/г способствует росту удельной площади поверхности порошковой смеси после ферритизации и помола на 200 - 250 %.

3. Применение порошка $\alpha-Mn_2O_3$ с удельной площадью поверхности 1,1 м²/г и концентрацией примесей $Ca < 100\text{ ppm}$, $Si < 70\text{ ppm}$, $S < 0,1\text{ масс. \%}$ и без примеси Ba приводит к формированию $Mn-Zn$ ферритов с равномерной зёрненной структурой. Снижение удельной площади поверхности порошка $\alpha-Mn_2O_3$ от 13,4-14,3 до 1,1-5,5 м²/г способствует снижению гистерезисных магнитных потерь ферритов на 25 - 50 %.

4. Форма введения ZrO_2 в $Mn-Zn$ ферриты, полученные с применением порошка $MnCO_3$ с примесью 700 ppm Ba , определяет микроструктуру и магнитные свойства керамики. Сочетание высокой магнитной проницаемости и низких магнитных потерь достигается при

использовании мелющих тел из ZrO_2 для помола порошковой смеси после ферритизации материала. Добавка 200-500 ppm ZrO_2 в ферриты, полученные с использованием высокочистого порошка $\alpha-Mn_2O_3$, повышает начальную магнитную проницаемость при температуре 100 °C на 10 - 20 % и снижает на 25 % магнитные потери при частоте перемагничивания 400 кГц и магнитной индукции 100 мТл. Зёрненная структура ферритов с добавкой ZrO_2 зависит от газовой среды при охлаждении в процессе спекания: переход от более окислительной к менее окислительной среде приводит к увеличению среднего размера зёрен.

Степень достоверности и апробация результатов работы

Полученные в диссертационной работе результаты не противоречат данным, опубликованным российскими и зарубежными специалистами. Достоверность полученных данных подтверждается использованием современного высокоточного аналитического и испытательного оборудования.

Основные результаты диссертационной работы были представлены на международной конференции «Горячие точки химии твердого тела: ориентированные фундаментальные исследования» (г. Новосибирск, 2024 г.); Международной научно-практической конференции «Химические технологии функциональных материалов» (г. Новосибирск, 2025 г.); Международной научной конференции «Моделирование синтеза и разрушения материалов» (г. Минск, 2025 г.); Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (г. Москва, 2025 г.); Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (г. Москва, 2025 г.); Всероссийской научной конференции молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации» (Новосибирск, 2025 г.); Российско-бразильском онлайн симпозиуме «*Novel complex alloys and advanced processes for optimized functional properties*» (Новосибирск, 2025 г.); Международной научно-

технической конференции «Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов» (Новосибирск, 2026 г.).

Личный вклад автора заключался в разработке режимов получения порошков и керамических материалов; синтезе марганецсодержащих порошков; изготовлении ферритовых сердечников; проведении дифракционных и структурных исследований; измерении химического состава и удельной площади поверхности порошков, магнитных и электрических характеристик керамических материалов; анализе и обобщении литературных данных, сопоставлении результатов с литературными данными; формулировании выводов по результатам работы; подготовке научных публикаций по материалам исследований.

Публикации

По результатам диссертационной работы опубликовано 11 печатных научных работ, из них 3 – в рецензируемых научных изданиях, в которых излагаются и должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней кандидата наук, в научных изданиях, индексируемых базами *Scopus*, *Web of Science* – 1, а также в сборниках трудов всероссийских и международных научно-практических конференций – 7.

Соответствие паспорту заявленной специальности

Тема и содержание диссертационной работы соответствуют научной специальности 2.6.17 – «Материаловедение» в части пунктов:

- «Разработка новых металлических, неметаллических и композиционных материалов, в том числе капиллярно-пористых, с заданным комплексом свойств путем установления фундаментальных закономерностей влияния дисперсности, состава, структуры, технологии, а также эксплуатационных и иных факторов на функциональные свойства материалов. Теоретические и экспериментальные исследования фундаментальных связей состава и структуры металлических, неметаллических материалов и композитов с комплексом физико-механических и эксплуатационных свойств

с целью обеспечения надежности и долговечности деталей, изделий, машин и конструкций (химической, нефтехимической, энергетической, машиностроительной, легкой, текстильной, строительной)» (п. 1);

- «Установление закономерностей физико-химических и физико-механических процессов, происходящих в гетерогенных и композиционных структурах» (п. 2);

- «Разработка физико-химических и физико-механических процессов формирования новых металлических, неметаллических и композиционных материалов, обладающих уникальными функциональными, физико-механическими, биомедицинскими, эксплуатационными и технологическими свойствами, оптимальной себестоимостью и экологической чистотой» (п. 4);

- «Развитие научных основ комплексного использования сырья, местных сырьевых ресурсов и техногенных отходов для получения металлических, неметаллических и композиционных материалов для деталей, изделий, машин и конструкций» (п. 14);

- «Создание металлических, неметаллических и композиционных материалов, способных эксплуатироваться в экстремальных условиях: агрессивные среды, электрические и магнитные поля, повышенные температуры, механические нагрузки, вакуум и др.» (п. 16).

Объем и структура работы

Диссертационная работа состоит из введения, 5 разделов, заключения, списка литературы, 2 приложений. Текст работы изложен на 222 страницах, включая 59 рисунков, 20 таблиц и список литературы, состоящий из 310 наименований.

1 РОЛЬ МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ И МИКРОДОБАВОК К НЕМУ В ФОРМИРОВАНИИ СТРУКТУРЫ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ *Mn-Zn* ФЕРРИТОВ СИЛОВОГО НАЗНАЧЕНИЯ (литературный обзор)

1.1 Разработка и исследования *Mn-Zn* ферритов как материалов силовой электроники

В связи с активным развитием электроники и радиотехники требования к свойствам применяемых в этой области материалов постоянно повышаются. Отмеченное наблюдение относится также и к магнитомягким материалам, т.е. материалам с малой коэрцитивной силой, которые намагничиваются до насыщения в слабых магнитных полях и имеют узкую петлю гистерезиса. Магнитомягкие материалы применяют для изготовления различных магнитопроводов: сердечников трансформаторов, электромагнитов, магнитных систем измерительных приборов [1].

К числу наиболее применяемых в промышленности магнитомягких материалов относятся техническое железо, отличающееся высокой намагниченностью насыщения и низкой коэрцитивной силой, а также электротехническая сталь, легированная кремнием, повышающим электрическое сопротивление и магнитную проницаемость [2]. Благодаря низкой стоимости кремнистые стали на сегодняшний день являются основным материалом, используемым в производстве крупногабаритных трансформаторов. Однако недостаточное электрическое сопротивление не позволяет применять этот материал в электромагнитных полях высокой частоты [3]. Благодаря очень высокой магнитной проницаемости (до 100000) в некоторых специальных устройствах применяют пермаллои [4]. Однако использование их ограничено высокими потерями, обусловленными действием вихревых токов и низкой индукцией насыщения.

В таблице 1.1 и на рисунке 1.1 представлены основные свойства и диапазон рабочих частот перемагничивания наиболее распространённых магнитомягких материалов.

Таблица 1.1 – Основные электромагнитные свойства магнитомягких материалов [1]

Материал	Состав, масс. %	Начальная магнитная проницаемость μ_i	Индукция насыщения B_s , Тл	Потери на гистерезис/циклы, Дж/м ³	Удельное сопротивление ρ , Ом·м
Железо	99,95 Fe	150	2,14	270	$1,0 \times 10^{-7}$
Электротехническая сталь	97 Fe – 3 Si	1400	2,01	40	$4,7 \times 10^{-7}$
Пермаллой 45	55 Fe – 45 Ni	2500	1,60	120	$4,5 \times 10^{-7}$
Supermalloy	79 Ni – 15 Fe – 5 Mo – 0,5 Mn	75000	0,80	-	6×10^{-7}
Mn-Zn феррит Ferroxcube A	48 MnFe ₂ O ₄ – 52 ZnFe ₂ O ₄	1400	0,33	40	2000
Ni-Zn феррит Ferroxcube B	36 NiFe ₂ O ₄ – 64 ZnFe ₂ O ₄	650	0,36	35	10^7

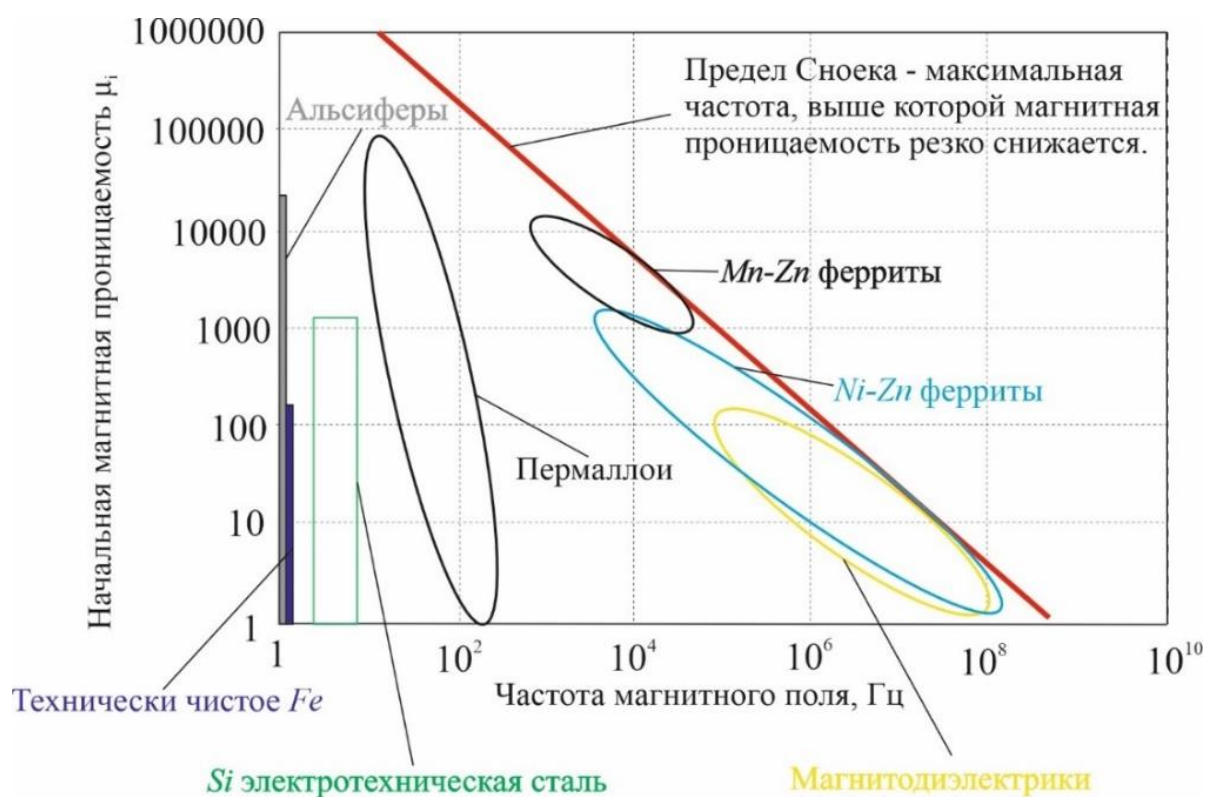


Рисунок 1.1 – Диапазоны частот перемагничивания, в которых применяются магнитомягкие материалы [5]

Одними из наиболее конкурентоспособных магнитомягких материалов являются ферриты с кристаллической структурой шпинели. Это магнитные оксиды на основе железа [6]. Этот класс материалов, предложенных в 1940-х годах [7], отличается высоким удельным электрическим сопротивлением (до 10^8 мкОм·м), что делает возможным их применение при высоких частотах перемагничивания.

В силовой электронике ферриты применяются прежде всего при изготовлении магнитопроводов импульсных трансформаторов и дросселей, дросселей фильтров подавления помех и в качестве радиопоглощающих материалов [8, 9]. Материалы такого рода должны обеспечивать высокий уровень начальной магнитной проницаемости μ_i , достаточную индукцию насыщения B_s для работы при требуемых величинах тока без преждевременного насыщения, минимальные магнитные потери P_s в рабочем диапазоне частот перемагничивания и температур, высокое удельное электрическое сопротивление ρ для подавления потерь на вихревые токи P_e в высокочастотных электромагнитных полях, низкую коэрцитивную силу H_c для снижения гистерезисной составляющей потерь P_h [10].

Марганец-цинковые ферриты представляют собой смешанные ферриты марганца и цинка со структурой кубической шпинели, которые в стехиометрическом приближении описываются общей формулой $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ [6]. Марганец-цинковые ферриты обладают самой высокой магнитной проницаемостью (до 2000–15000 в зависимости от марки) и индукцией насыщения (0,4–0,5 Тл при 25 °С) среди всех ферритов, а также низкими потерями в диапазоне частот перемагничивания 10-500 кГц. Температура Кюри большинства силовых *Mn-Zn* ферритов превышает 200 °С, что позволяет им сохранять магнитные свойства при рабочих температурах до ~120 °С и выше [8]. Сочетание отмеченных свойств делает *Mn-Zn* ферриты одними из ключевых материалов в силовой электронике, в связи с чем совершенствование их свойств является актуальной задачей. Её эффективное решение способствует повышению эффективности, уменьшению массы и

размеров изделий, расширению температурных и частотных диапазонов работы электроники.

Анализ научной литературы позволяет выделить в развитии *Mn-Zn* ферритов несколько этапов. Формирование научного представления о ферритах как о магнитомягких материалах с высоким электрическим сопротивлением, пригодных для работы в высокочастотных электромагнитных полях, приходится на 1940-е годы. Две фундаментальные идеи, соответствующие этому периоду, заложили основу для всего последующего развития *Mn-Zn* ферритов. Первая – двухподрешеточная модель ферримангнитных материалов, предложенная в работе *L. Néel* [11]. Теория Нееля позволила рассматривать шпинельные ферриты как совокупность *A*- и *B*-подрешёток, в которой намагниченность определяется разностью их магнитных моментов. В соответствии с этой теорией магнитные характеристики ферритов стали напрямую связывать с катионным распределением и суперобменными взаимодействиями, что создало основу для интерпретации влияния химического состава и технологических режимов синтеза ферритов на их магнитные свойства.

Вторая значимая идея этого периода – частотные ограничения магнитной проницаемости. *J. L. Snoek* в статье [12] показал частотную дисперсию значений μ и рост на высоких частотах перемагничивания мнимой компоненты магнитной проницаемости μ'' , связанной с увеличением магнитных потерь. Для силовых *Mn-Zn* ферритов работы *J. L. Snoek* имеют фундаментальное значение, так как показывают неизбежность снижения максимальной рабочей частоты перемагничивания при увеличении магнитной проницаемости.

В работе *J. Smit, H. P. J. Wijn* [6] систематизирована связь технологических режимов синтеза с кристаллическим и химическим строением ферритов. Это исследование подчеркивает, что магнитные свойства ферритов определяются их химическим составом и зёрненной структурой. Дальнейший вклад в исследования влияния физико-химических параметров

исходных порошков и режимов спекания смесей на формирование зёрненной структуры ферритов внесли работы Б. Е. Левина, С. С. Горелика, Л. М. Летюка [13, 14].

T. Akashi показал, что структурное состояние границ зёрен играет ключевую роль в формировании свойств ферритов [15]. Позднее идеи о формировании зернограницных слоёв на основе примесей SiO_2 и CaO подтвердили *P. E. C. Franken*, *W. T. Stacy* [16], исследовавшие тонкую структуру ферритов методами просвечивающей электронной микроскопии и Оже-спектроскопии. Таким образом, отчетливо формируется направление исследований, направленное на повышение электрического сопротивления и снижение магнитных потерь посредством модификации границ зёрен *Mn-Zn* ферритов. Основным направлением работ в этой области является исследование влияния добавок и режимов спекания на состояние границ зёрен [17–21].

Рост частот перемагничивания и температуры эксплуатации силовой электроники определяет особенности развития магнитомягких материалов. Необходимость создания силовых ферритов с низким уровнем потерь при высоких (до нескольких МГц) частотах электромагнитного поля подчеркнута в обзорах *A. M. Leary* [22], *D. Stoppels* [23], *P. Thakur* [24].

В последние десятилетия наряду с развитием подходов, основанных на модификации границ зёрен, прослеживается ещё одна устойчивая тенденция – рост числа работ, посвящённых химическому синтезу порошков *Mn-Zn* ферритов из растворов солей (методы осаждения, растворного горения, гидротермальный синтез и другие). Обзоры последних лет показывают, что интерес к данным методам обусловлен возможностью точного управления стехиометрией, дисперсностью и химической однородностью и, как следствие, функциональными свойствами порошков ферритов [24, 25].

При этом в значительной части исследований объектами остаются сами порошки (часто нано- и микрокристаллические) и их магнитные свойства, тогда как получение спечённых объёмных магнитопроводов для силовой

электроники из химически синтезированных порошков рассматривается существенно реже (рисунок 1.2). В то же время отдельные работы отражают потенциал методов химического синтеза для получения плотной *Mn-Zn* ферритовой керамики с высоким уровнем свойств [26, 27]. Однако в литературе недостаточно полно освещены связи «свойства порошков ферритообразующих оксидов → особенности формирования фазового состава, формы и размера частиц порошков феррита → формирование микроструктуры при спекании → магнитные свойства ферритовых сердечников».

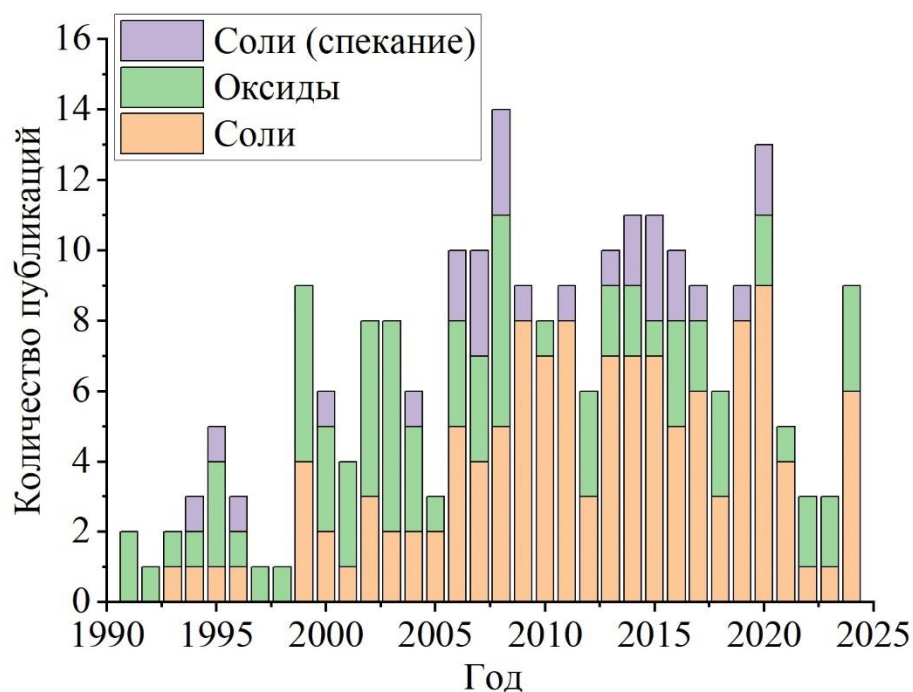


Рисунок 1.2 – Типы сырья, отраженные в публикациях по *Mn-Zn* ферритам с 1990 по 2025 г.

Перспективы развития силовой электроники связаны с ростом значений токов и повышением рабочих частот перемагничивания, которые становятся технологически доступными благодаря широкозонным полупроводникам (*SiC* и *GaN*), что ведёт к дальнейшему снижению габаритов пассивных компонентов и одновременно ужесточает требования к магнитным материалам по уровню потерь при повышенных частотах электромагнитного

поля и значениях температуры [28, 29]. В этих условиях ожидаемо возрастают требования к способности *Mn-Zn* ферритов сохранять низкие потери вплоть до единиц мегагерц при температуре ~ 100 °C и выше.

Несмотря на то, что значительная часть научных исследований в области *Mn-Zn* ферритов была проведена во второй половине 20 века, растущие требования электронной промышленности делают необходимым поиск новых технических решений по повышению эксплуатационных характеристик этих материалов. На современном этапе развития *Mn-Zn* ферритов с низким уровнем магнитных потерь критически важными являются комплексные исследования влияния исходных порошков с заданными свойствами, в том числе полученных методами химического синтеза, и микродобавок на формирование зёрненной структуры материала.

1.2 Состав и структурные параметры, определяющие магнитные свойства *Mn-Zn* ферритов

Mn-Zn ферриты относятся к химическим соединениям со структурой шпинели, в которых катионы Zn^{2+} преимущественно занимают тетраэдрические (A) позиции, а катионы Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{2+} распределяются между тетраэдрическими (A) и октаэдрическими (B) позициями. В соответствии с моделью ферримагнетизма Нееля [11] магнитный момент химического соединения с кристаллической решеткой типа шпинели складывается из разности магнитных моментов B и A подрешеток. Согласно теории, сформулированной в работах P. W. Anderson [30] и J. B. Goodenough [31], возникновение магнитного момента в оксидных ферримагнетиках связано с суперобменным взаимодействием между магнитными катионами через анион кислорода (Me-O-Me). При этом сила взаимодействия зависит не только от магнитного момента катионов, но и от их расположения в подрешётках. Так, введение Zn^{2+} снижает магнитную анизотропию и магнитострикцию (катион Zn^{2+} замещает магнитные катионы Fe^{3+} в A подрешетке, увеличивая долю катиона Fe^{3+} и, соответственно, магнитный

момент B подрешетки), что до определённого предела повышает индукцию насыщения B_s и магнитную проницаемость материала [32]. Таким образом, элементный состав $Mn-Zn$ феррита, включая катионы основных составляющих, легирующих добавок и примесей – это ключевой фактор, определяющий как структурно нечувствительные (индукция насыщения B_s , температура Кюри T_C), так и структурно чувствительные (магнитная проницаемость, магнитные потери) свойства.

Кроме того, важным кристаллохимическим параметром в $Mn-Zn$ ферритах является концентрация катионов Fe^{2+} , поскольку электропроводность ферритов определяется перескоковым механизмом обмена электронами в системе $Fe^{2+} - Fe^{3+}$. При увеличении доли катионов Fe^{2+} электрическое сопротивление внутренних объемов зёрен падает, а магнитные потери (в особенности вихретоковые компоненты) возрастают [33, 34]. Доля катионов Fe^{2+} формируется во время спекания и охлаждения в зависимости от парциального давления кислорода (pO_2): при более низком значении pO_2 равновесие сдвигается в сторону восстановления $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$, при повышенном значении pO_2 – в сторону окисления до Fe^{3+} .

Кислородное равновесие для $Mn-Zn$ ферритов количественно анализировалось в работах *R. Morineau* [35] и *T. Tanaka* [36], где приведены зависимости равновесного парциального давления кислорода для ферритов различного химического состава. Таким образом, один и тот же температурно-временной режим при разных значениях парциального давления pO_2 способен обеспечивать различное соотношение катионов Fe^{2+}/Fe^{3+} , что делает контроль давления кислорода при спекании одним из важнейших технологических параметров для формирования свойств $Mn-Zn$ ферритов. В то же время, значительное влияние на соотношение катионов Fe^{2+}/Fe^{3+} могут оказывать добавки и примеси, катионы которых могут входить в кристаллическую решётку феррита. Так, катионы с валентностью 4^+ и выше (Ti^{4+} , Zr^{4+} , Sn^{4+} , Nb^{4+} , Ta^{5+} , Mo^{6+} и другие [37–39]) создают избыточный положительный заряд.

Компенсация этого заряда для достижения электронейтральности кристалла возможна несколькими конкурентными механизмами.

С одной стороны, может происходить восстановление Fe^{3+} , что приведёт к росту концентрации катионов Fe^{2+} и соответствующему снижению электрического сопротивления. Также возможна компенсация за счёт формирования катионных вакансий, не оказывающих непосредственного влияния на электропроводность феррита, но способных ускорить диффузию при спекании, что отразится на формировании плотности и зёрненной структуры керамики. Кроме того, значительное влияние на магнитные параметры спеченных *Mn-Zn* ферритов может оказывать содержание катиона Fe^{2+} в исходных порошковых составляющих, как это показано в работе [40] на примере фазы $\alpha-Fe_2O_3$.

1.2.1 Структурные параметры, определяющие эксплуатационные свойства *Mn-Zn* ферритов

При близком химическом составе и валентном состоянии *Mn-Zn* ферритов решающими оказываются параметры зёрненной структуры, тип пористости и состояние границ зёрен, поскольку именно они определяют характер закрепления доменных стенок и эффективность подавления вихретоковой составляющей потерь [8, 23]. Исходя из результатов как классических исследований [13, 14, 41], так и современных работ [42, 43] для получения комплекса высоких эксплуатационных свойств *Mn-Zn* ферритов необходимо одновременно контролировать несколько взаимосвязанных характеристик микроструктуры:

- средний размер зёрен и ширину распределения размеров зёрен;
- форму, размер и расположение пор;
- состояние границ зёрен.

В рамках доменной модели перемангничивания [44] рост значений μ_i и снижение параметра H_c при увеличении размеров зёрен в *Mn-Zn* ферритах в значительной степени связано с ростом вклада движения доменных стенок

внутри зёрен при уменьшении удельной площади границ [45]. При уменьшении размеров зёрен ниже критического значения (примерно 4 мкм для *Mn-Zn* ферритов) зёрна переходят в однодоменное состояние [46]. В этом состоянии отсутствуют внутризёренные доменные стенки, и процесс намагничивания происходит преимущественно за счет вращения магнитных моментов, что требует больших значений магнитных полей и, соответственно, увеличивает коэрцитивную силу (рисунок 1.3).

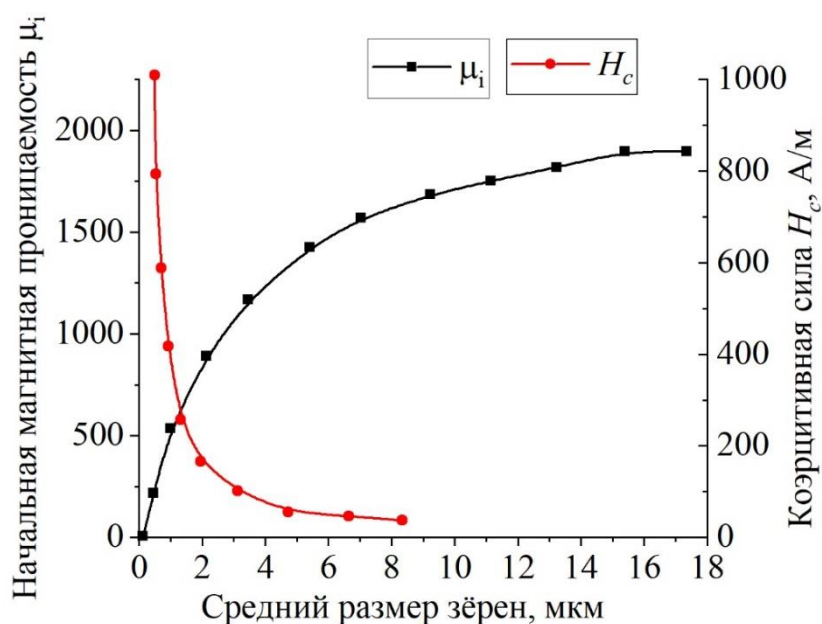


Рисунок 1.3 – Зависимость начальной магнитной проницаемости μ_i и коэрцитивной силы H_c от среднего размера зёрен феррита $Mn_{0,6}Zn_{0,35}Fe_{2,05}O_4$.

По данным работ [46, 47]

При этом для *Mn-Zn* ферритов силового назначения размер зёрен, обеспечивающий наилучший уровень свойств, принципиально зависит от частотного диапазона перемагничивания. В высокочастотном диапазоне крупнозернистый материал будет характеризоваться высоким уровнем потерь из-за значительного вклада вихревых токов, несмотря на меньшую гистерезисную составляющую [48] (рисунок 1.4). При частотах электромагнитного поля более 1 МГц существенный вклад вносят остаточные

магнитные потери. Показано [48, 49], что эта компонента потерь значительно возрастает при увеличении среднего размера зёрен *Mn-Zn* феррита.

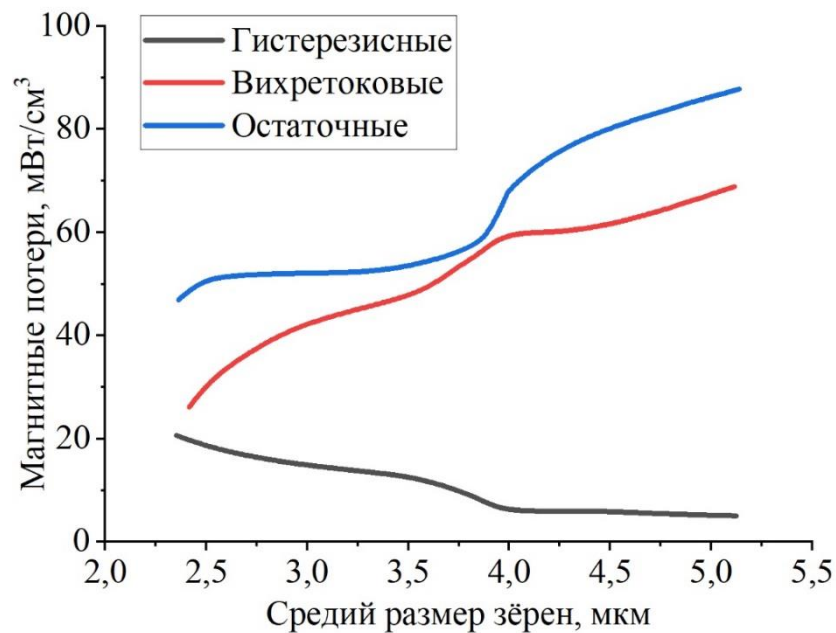


Рисунок 1.4 – Зависимость разных видов потерь от среднего размера зёрен *Mn-Zn* ферритов в поле с параметрами 25 мТл, 1 МГц, 100 °С. По данным работы [48]

Практически значимым является не только средний размер зёрен, но также ширина распределения размеров и присутствие аномально крупных зёрен. В ряде работ показано, что формирование аномально крупных зёрен существенно влияет на магнитные свойства *Mn-Zn* ферритов из-за изменения механизмов закрепления доменных стенок и характера распределения дефектов в структуре. В материалах с равномерной зёрненной структурой основными препятствиями для движения доменных стенок являются межзёренные границы, поэтому магнитная проницаемость возрастает с увеличением среднего размера зёрен. Однако при аномальном росте зёрен быстрая миграция границ часто сопровождается захватом внутризёренных пор [50]. В этом случае подвижность доменных стенок определяется расстоянием между захваченными порами, что может ограничивать рост магнитной проницаемости даже при значительном увеличении размеров зёрен. При

повышении температуры толщина доменной стенки возрастает, приводя к ослаблению закрепления доменных стенок на внутризёренных порах и формированию более выраженного вторичного максимума магнитной проницаемости [51–53] (рисунок 1.5).

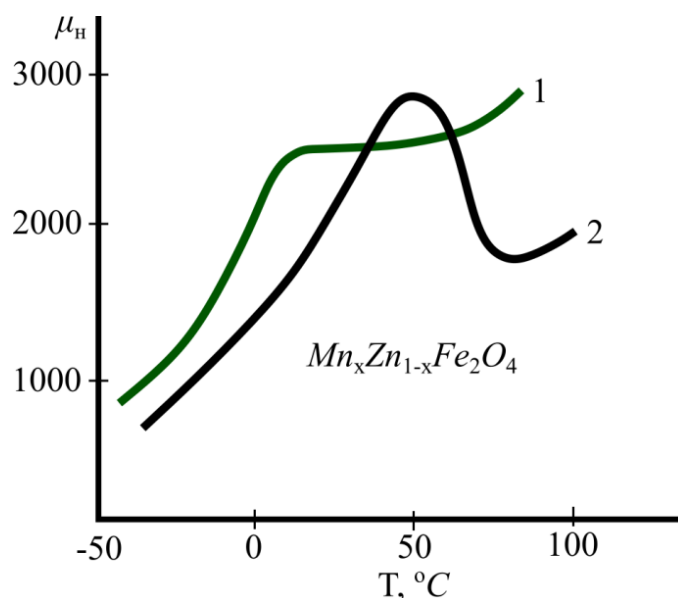


Рисунок 1.5 – Зависимость магнитной проницаемости *Mn-Zn* ферритов от температуры (1 – равномерная зёрненная структура, 2 – ферриты с аномально крупными зёрнами). По данным работы [54]

Аномальный рост зёрен часто сопровождается увеличением общей пористости и является причиной снижения индукции насыщения [50]. Кроме того, формирование аномально крупных зёрен может привести к снижению электрического сопротивления *Mn-Zn* феррита вследствие уменьшения доли границ зёрен, что приводит к росту вихретоковых потерь и ограничивает возможности применения материала при высоких частотах перемагничивания [55].

Поры являются одними из важнейших элементов структуры *Mn-Zn* ферритов. Дефекты этого типа создают размагничивающие поля и выступают центрами закрепления доменных стенок, что приводит к уменьшению магнитной проницаемости, увеличению коэрцитивной силы и гистерезисной составляющей магнитных потерь. Наиболее критична внутризёрненная

пористость, поскольку она снижает подвижность доменных стенок внутри зёрен, то есть ограничивает механизм, обеспечивающий высокий уровень значений μ_i ферритов.

В работе *G. Jain* [56] показано, что в *Mn-Zn* феррите показатель μ_i возрастает, а коэрцитивная сила уменьшается с увеличением расстояния между внутризёренными порами, что интерпретируется через модель закрепления доменных стенок порами. Снижение магнитных характеристик при взаимодействии доменных стенок с порами связано с затратами энергии на преодоление закрепляющей силы, действующей как «сила трения», и на изменение размеров доменной стенки при переходе между закрепленными положениями внутри зерна феррита [57] (рисунок 1.6). Характер распределения пор (на границах или внутри зёрен) и их размеры определяются конкуренцией процессов удаления пор и роста зерна в процессе спекания. При ускоренной миграции границ, например, в процессе вторичной рекристаллизации возможен захват пор внутри зёрен [58, 59].

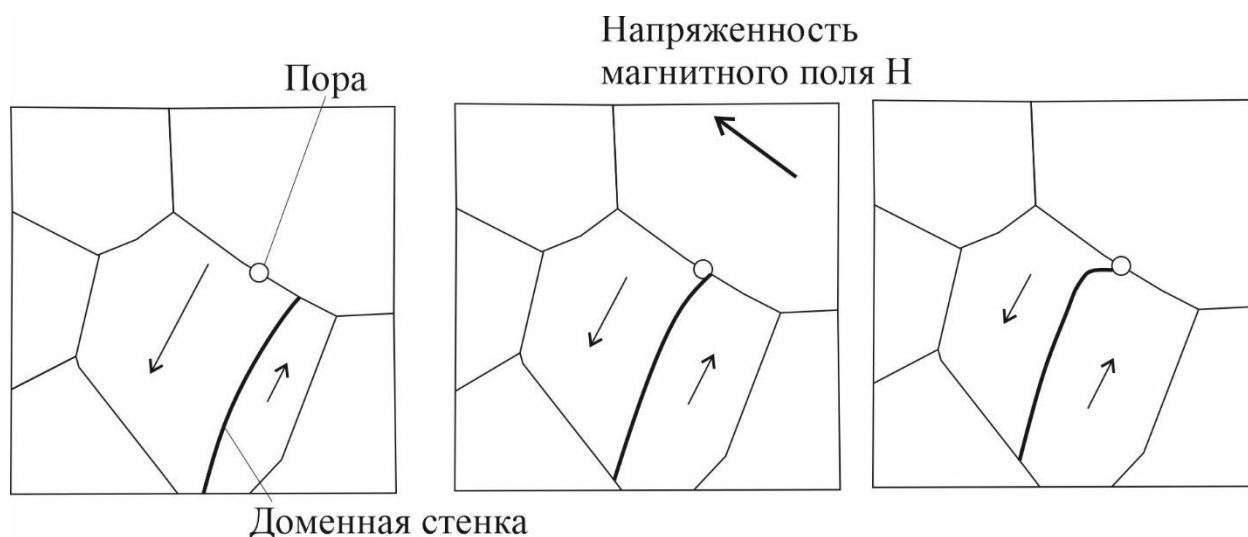


Рисунок 1.6 – Схема закрепления границ доменов на порах. По данным работы [60]

Поликристаллические *Mn-Zn* ферриты с точки зрения электропроводности неоднородны. Тело зерна обладает повышенной проводимостью, что связано с реализацией прыжкового механизма переноса

электронов между катионами Fe^{2+} - Fe^{3+} . В этом механизме могут участвовать также катионы Mn^{2+} и Mn^{3+} [6]. Известно [61], что одновременное присутствие катионов типа Fe^{2+} и Fe^{3+} в В-позициях шпинели и увеличение температуры снижают электрическое сопротивление *Mn-Zn* ферритов. В свою очередь, границы зёрен характеризуются повышенным сопротивлением из-за скопления дефектов (вакансии, поры) и сегрегации примесных и легирующих составляющих.

С. G. Koops [62] предложил рассматривать поликристаллические диэлектрики, такие как ферриты, в виде системы зёрен, разделённых зернограницными прослойками с высоким удельным электрическим сопротивлением. Такое представление основано на модели межфазной поляризации Максвелла – Вагнера, согласно которой в неоднородном материале, состоящем из областей с различной электропроводностью, заряд накапливается на границах раздела таких областей – вблизи границ зёрен. Отмеченное строение определяет распределение электрических токов, индуцированных в материале в процессе перемагничивания. Для подавления вихреговой составляющей магнитных потерь при повышенных частотах перемагничивания необходимо формировать высокоомные границы зёрен, которые электрически разобщают отдельные зёрна и тем самым ограничивают циркуляцию индуцированных вихревых токов в объёме феррита [17].

При близком химическом составе *Mn-Zn* ферритов магнитные характеристики (μ_i , B_s , H_c , P_h) в основном определяются тем, **насколько микроструктура облегчает или, наоборот, ограничивает намагничивание материала**. В силовых *Mn-Zn* ферритах основной вклад в намагничивание вносит смещение доменных стенок [42]. Это позволяет объяснять влияние таких микроструктурных параметров, как размер зёрен, распределение размеров зёрен, размер и расположение пор через их влияние на подвижность доменных стенок [57]. В свою очередь магнитные потери при высоких частотах перемагничивания определяются такими характеристиками, как размер и проводимость зёрен, свойства зернограницных слоёв.

1.3 Роль технологических факторов в получении *Mn-Zn* ферритов с высоким уровнем магнитных свойств

Технологические процессы получения *Mn-Zn* ферритовых сердечников включают множество этапов. На каждом этапе параметры продукта зависят не только от режимов конкретной технологической операции, но и в значительной степени определяются свойствами материала, полученными на предыдущих стадиях обработки, а также характеристиками исходных составляющих. Так, зёрнистая структура спеченного сердечника, формирующегося при спекании, сильно зависит от формы и размера частиц исходных порошков, режимов их смешивания, промежуточного отжига, помола, распределения пор, которое, в свою очередь, задаётся на стадиях грануляции и прессования. Таким образом, для получения *Mn-Zn* ферритов с заданным уровнем свойств необходимо согласовывать все этапы технологического процесса, учитывая при этом свойства исходных порошковых составляющих [10, 14, 23].

1.3.1 Влияние способа получения исходных порошковых составляющих на структуру и свойства *Mn-Zn* ферритов

Как правило, *Mn-Zn* ферриты получают смешиванием исходных оксидов с последующим формообразованием заготовки и ее спеканием. В качестве исходных составляющих применяются порошки оксидов $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ZnO и различное марганецсодержащее сырьё. Образование фазы феррита протекает в процессе предварительного отжига порошковых смесей при 900-1000 °C или непосредственно при спекании заготовок. Широкое распространение метода смешивания оксидов связано с низкой стоимостью и относительной простотой технологического процесса [32]. В то же время смешивание порошков оксидов в шаровых мельницах не позволяет достичь высокого уровня химической однородности и дисперсности порошков. Это может приводить к различию в локальной реакционной способности порошков, неравномерному

формированию фазы шпинели, градиенту химического состава в материале после спекания, что снижает магнитные свойства *Mn-Zn* феррита [8, 63, 64].

Сложность получения химически однородной смеси оксидов подчеркнута *J. P. Auradon* с соавторами. В работе [65] исследовано влияние времени смешивания исходных оксидов в вибрационной мельнице на гомогенность их распределения по объему. Методом электронно-зондового микроанализа установлено, что наибольшая однородность распределения железа и марганца достигается после 12 часов обработки. В то же время распределение цинка становится наилучшим через 4-6 часов помола и далее снижается, вероятно, из-за развития процессов агломерации. При этом распределение железа через 12 часов близко к полностью гомогенному, а степень гомогенности марганца близка к 70 % (рисунок 1.7). Показатель μ_i непрерывно возрастает с увеличением времени помола, но параметр μ_Q показывает наименьшие магнитные потери через 4 часа помола. Распределение кальция становится однородным через 8 часов обработки.

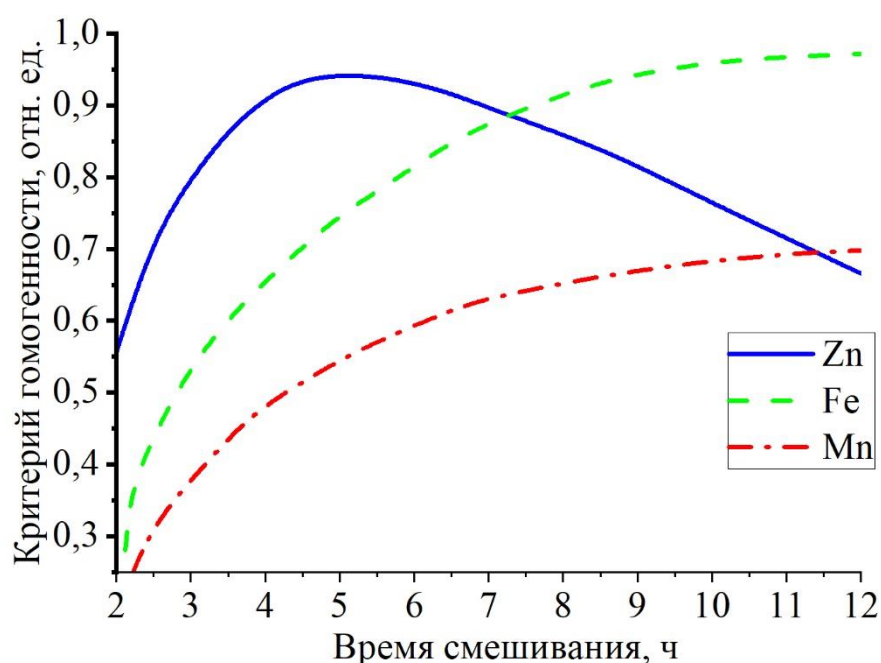


Рисунок 1.7 – Влияние времени помола на равномерность распределения Fe, Mn, Zn в порошковой смеси (по данным работы [65])

В последнее время в научных работах активно применяют методы синтеза ферритов из растворов солей [66, 67], среди которых наиболее распространены золь-гель [24, 68], химическое осаждение [69, 70] и гидротермальный синтез [71]. К преимуществам данных методов относят возможность контролируемого получения нано- и микропорошков с заданной морфологией. В работах [72, 73] показано, что золь-гель синтез позволяет получать порошки с высокой долей фазы феррита. Перемешивание катионов составляющих феррита в растворе позволяет добиться высокого уровня химической однородности синтезированных порошков [74].

В серии работ *A. Makino, Y. Yamamoto* [75–78] показано, что гидротермальный синтез высокодисперсных порошков *Mn-Zn* ферритов позволяет получать спеченную керамику с относительной плотностью выше 99,8 % от теоретической и размером зёрен менее 5 мкм при более низкой температуре спекания, чем в обычном процессе. При дальнейшем снижении размеров зёрен менее 3 мкм магнитная проницаемость в области повышенных частот перемангничивания оставалась сопоставимой с коммерческими материалами, тогда как механическая прочность возрастала. Таким образом, химически синтезированный порошок позволяет реализовать сочетание двух труднсовместимых для оксидной технологии свойств – высокой плотности и мелкозернистой структуры. Формирование такого комплекса характеристик позволило значительно снизить магнитные потери при частоте перемангничивания в диапазоне 0,5-1 МГц по сравнению с *Mn-Zn* ферритами, полученными методом смешивания оксидов.

Применение метода гидротермального синтеза для получения высокодисперсного химически гомогенного порошка феррита позволило снизить магнитные потери за счет формирования мелкозернистой структуры *Mn-Zn* феррита [79]. В работе [80] было показано, что при использовании высокодисперсных порошков, полученных цитрат-нитратным прекурсорным методом, размер зёрен спеченных *Mn-Zn-In* ферритов значительно снижается

по сравнению с материалами, полученными механическим смешиванием оксидов. При снижении размеров зёрен повышается электрическое сопротивление, снижается магнитная проницаемость и тангенс диэлектрических потерь.

M. Rozman, M. Drofenik [63] порошки *Mn-Zn* феррита получали методом гидротермального синтеза из растворов нитратов. При спекании спрессованных образцов из этих порошков уровень относительной плотности 95 % от теоретической достигается уже при температуре 700-800 °С, что связано с высокой активностью нанопорошков. Увеличение скорости нагрева при спекании не влияет на конечную плотность материала, но повышает температуру начала усадки. Авторы полагают, что из-за высокой активности нанопорошка скорость нагрева оказывает значительное влияние на кинетику процесса спекания. Так, при снижении скорости нагрева от 15 до 1 °С/мин увеличивается средний размер зёрен.

Применение порошков, полученных методами мокрой химии, при спекании *Mn-Zn* ферритов может иметь технологические ограничения. Так, в работе [63] показано, что высокодисперсные порошки, полученные гидротермальным синтезом, склонны к образованию агрегатов при сушке и прокатке, что приводит к формированию устойчивой межагрегатной пористости и разбросу свойств после прессования и спекания. Крупные межагрегатные поры препятствуют получению высокой плотности в спеченных *Mn-Zn* ферритах [81]. Дополнительные ограничения при использовании химически синтезированных порошков могут быть связаны с неконтролируемым изменением химического состава, а также значительной зависимостью свойств спеченной керамики от режимов синтеза порошков, как показано в исследованиях *I. Szczygiel, K. Winiarska* [82–84].

Основные преимущества и недостатки методов получения порошковых смесей для *Mn-Zn* ферритов представлены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Способы получения порошковых смесей для производства *Mn-Zn* ферритов

Способ получения	Преимущества	Недостатки
Смешивание оксидов	Низкая стоимость, применение в массовом производстве [32]	Недостаточный уровень однородности порошковых смесей [8, 63, 64]; Загрязнение порошков продуктами изнашивания мелющих тел, барабанов
Химический синтез	Получение высокодисперсных химически гомогенных порошков [74]; возможность получения <i>Mn-Zn</i> ферритов с высокой плотностью при низкой температуре спекания [75–78]	Высокая стоимость [24]; сложность применения в массовом производстве [24]; чувствительность свойств порошков к параметрам синтеза [82–84]

Таким образом, химический синтез можно рассматривать как эффективный способ управления свойствами исходных порошковых составляющих при получении *Mn-Zn* ферритов. Далее будет показано, что параметры исходных порошков являются важнейшим технологическим фактором, который определяет изменения, происходящие с материалом на всех этапах технологического процесса, конечную структуру и свойства ферритов.

1.3.2 Роль термической обработки порошковых смесей в формировании структуры и свойств спеченных ферритов

Термическая обработка порошковых смесей ферритообразующих составляющих, называемая в отечественной научной литературе ферритизацией, является важной стадией технологического процесса получения *Mn-Zn* ферритов [10, 85, 86]. Ферритизация предназначена для частичного или полного формирования соединения типа $MeFe_2O_4$ в порошке

перед спеканием. Исследование *T. Yamaguchi* [87] о влиянии температуры прокалики на параметры порошка и структуру спекенного *Mn-Zn* феррита показывает, что термическая обработка выше температуры рекристаллизации ($1150\text{ }^{\circ}\text{C}$) снижает скорость миграции границ зёрен и способствует получению мелкозернистой керамики. В то же время автор работы показывает, что размер зёрен, склонность к вторичной рекристаллизации и формированию внутризёренной пористости связаны не только с температурой прокалики порошка, но и длительностью помола, который определяет ширину распределения размеров частиц порошка.

В работе *C. A. Stergiou и V. Zaspalis* [88] подробно исследовано влияние температуры ферритизации ($700\text{--}1100\text{ }^{\circ}\text{C}$) на дисперсность порошков, формирование фазового состава и структуру ферритов, полученных из смеси $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$, ZnO (рисунок 1.8).

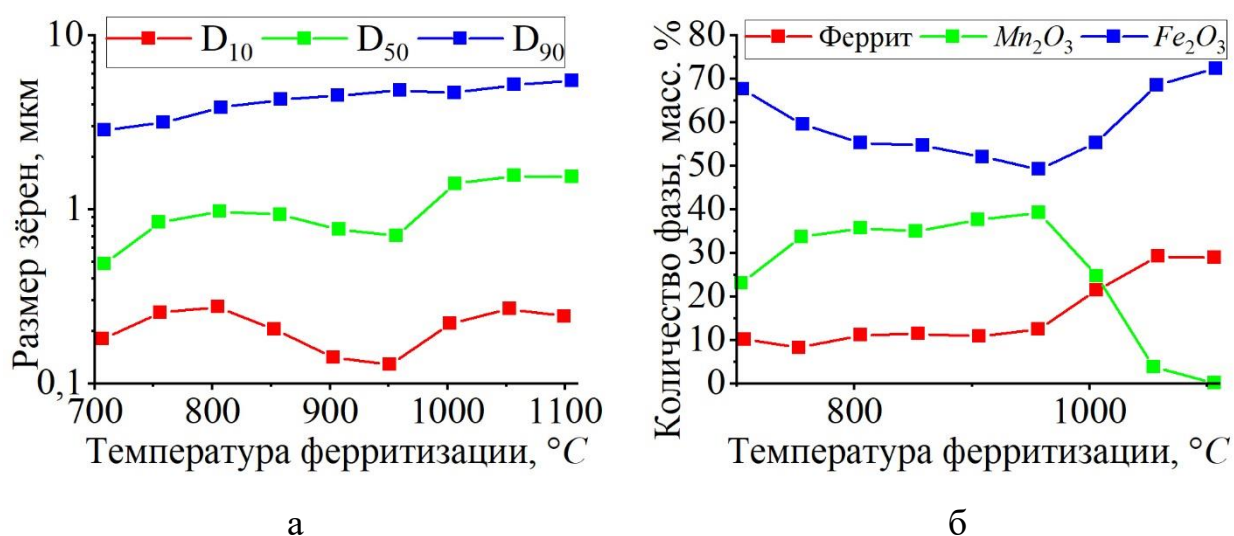


Рисунок 1.8 – Зависимость размера частиц (а) и фазового состава (б) от температуры ферритизации порошковой смеси $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$, ZnO [88]

При повышении температуры предварительной ферритизации в интервале $700\text{--}850\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдалось увеличение плотности материала и среднего размера зёрен спекённой керамики, рост магнитной проницаемости и индукции насыщения при одновременном снижении пористости и магнитных потерь. Вместе с тем дальнейшее повышение температуры до

1050 °C приводило к аномальному росту зёрен и ухудшению магнитных свойств спеченных *Mn-Zn* ферритов. Такие изменения авторы связывают с ускоренным ростом цинксодержащих фаз. При 1100 °C эта тенденция ослабевала вследствие испарения цинка в процессе ферритизации порошковой смеси. Следует отметить, что преобразования фазового состава сопровождались изменениями фракционного состава порошка: минимум параметров D_{10} и D_{50} при 950 °C совпадал с максимальным содержанием α - Mn_2O_3 , что указывает на тесную связь фазовых превращений с морфологией частиц.

Кроме того, ферритизация влияет не только на морфологические свойства порошковых смесей, но также может определять механизм спекания ферритов. При низкой температуре спекания или отсутствии этапа предварительной прокали порошковых смесей возможно одновременное протекание химических реакций формирования шпинели и процессов уплотнения материала. *M. N. Rahaman* и *L. C. De Jonghe* [89] показали, что при спекании соединения $ZnFe_2O_4$ из смеси порошков ZnO и α - Fe_2O_3 усадка материала начинается при значительно меньших температурах, чем в случае использования однофазного порошка, полученного при полной ферритизации смеси.

F. J. C. M. Toolenaar и *M. T. J. Van Lierop-Verhees* показали [90], что при спекании смесей исходных составляющих $MnFe_2O_4$, не подвергавшихся ферритизации, реакция образования шпинели сопровождается эффектом объемного расширения образца, увеличением размера и количества пор. Предварительная прокалка устраняла эти явления независимо от степени превращения. Даже в случае, когда после ферритизации на воздухе шпинель ещё не была образована и смесь состояла в основном из фаз α - Fe_2O_3 и α - Mn_2O_3 , плотность материала после спекания была выше, чем без ферритизации.

В то же время в работах [91, 92] по *Mn-Zn* ферритам установлено, что частичная ферритизация, в отличие от полного формирования шпинели в порошке или спекания исходных порошков без прокали, позволяет сохранить

более высокую реакционную способность порошка, меньший размер частиц и повышенную удельную площадь поверхности. Вследствие этого при спекании формируется более однородная, мелкозернистая структура с меньшими значениями пористости и магнитных потерь. При этом в работе *K. Song* и *J. Park* [92] дополнительно показано, что оптимизация степени ферритизации и помола порошка позволяет не только уменьшить потери, но также снизить температуру спекания, сохранив магнитные свойства *Mn-Zn* феррита.

Анализ литературных данных показал, что на стадии ферритизации одновременно задаются фазовый состав, дисперсность, реакционная способность порошковых смесей и, следовательно, их поведение при спекании *Mn-Zn* ферритов. Степень ферритизации определяет, будет ли процесс уплотнения протекать преимущественно после завершения фазообразования либо совместно с ним, а также склонность ко вторичной рекристаллизации и формированию внутризеренной пористости. Следует отметить, что поведение порошка при ферритизации и последующем спекании в значительной степени определяются способом его получения и, соответственно, свойствами. Как отмечалось ранее, оксидные порошки и продукты синтеза методами мокрой химии могут значительно отличаться по фазовому составу, дисперсности, поведению при спекании. Можно ожидать, что именно на стадии ферритизации эти различия будут наиболее существенно влиять на последовательность фазовых превращений, морфологию порошка и его спекание.

1.3.3 Влияние этапов смешивания и помола порошков на свойства спеченных *Mn-Zn* ферритов

Промышленная технология получения ферритовых материалов включает этап помола порошковых смесей после ферритизации с целью разрушения агрегатов частиц, образовавшихся при термической обработке [57]. В литературе отражен достаточно широкий разброс данных об изменении

свойств порошков в процессе помола и их влиянии на структуру и свойства спеченных ферритов.

С одной стороны, в значительной части исследований показано, что уменьшение размеров частиц в результате увеличения длительности помола или применения высокоэнергетических методов (вибрационные, планетарные мельницы) улучшает структуру *Mn-Zn* ферритовой керамики. Так, в работах В. Н. Анциферова [93] показано, что длительный помол сопровождается увеличением плотности спеченных материалов. *V. Tsakaloudi* с соавторами [94] отмечают, что увеличение продолжительности обработки порошков в шаровой мельнице способствует уменьшению магнитных потерь *Mn-Zn* ферритового сердечника.

В работе [81] показано, что увеличение длительности помола исходных порошков ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, MnCO_3 , ZnO) способствует дезагрегации, приводящей к росту насыпной плотности порошка, механической прочности и магнитной проницаемости спеченных ферритов, снижению магнитных потерь. Улучшение свойств достигается за счет гомогенизации порошка и повышения активности исходных оксидов при спекании.

Измельчение частиц порошка исходных составляющих может способствовать повышению свойств ферритов. Так, авторы работы [95] проводили предварительный помол порошка $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, применяемого для спекания *Mg-Zn* ферритов. Дезагрегация и увеличение активности сырья позволили повысить плотность и магнитную проницаемость спеченных ферритов, снизить магнитные потери. Авторы утверждают, что повышение активности соединения $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ позволяет снизить температуру образования шпинели и разделить этапы синтеза фазы феррита и усадки при спекании, что приводит к улучшению параметров микроструктуры и свойств феррита.

В то же время в ряде работ показано, что при увеличении времени помола порошка феррита после ферритизации существует критический размер частицы, выше которого процесс измельчения оказывает негативное влияние на микроструктуру и свойства материала. Так, *L. Wang* с соавторами [96]

показали, что первоначальное измельчение частиц снижает магнитные потери, повышает плотность материала и магнитную проницаемость. Однако при достижении критической величины (1,21 мкм при помоле 252 минуты в планетарной мельнице) происходит аномальный рост зёрен, сопровождающийся ростом магнитных потерь и снижением параметра μ_i (рисунок 1.9). Эффекты аномального роста зёрен и снижения размеров зёрен мелкозернистой матрицы при достижении критического времени помола отражены также в работе [97].

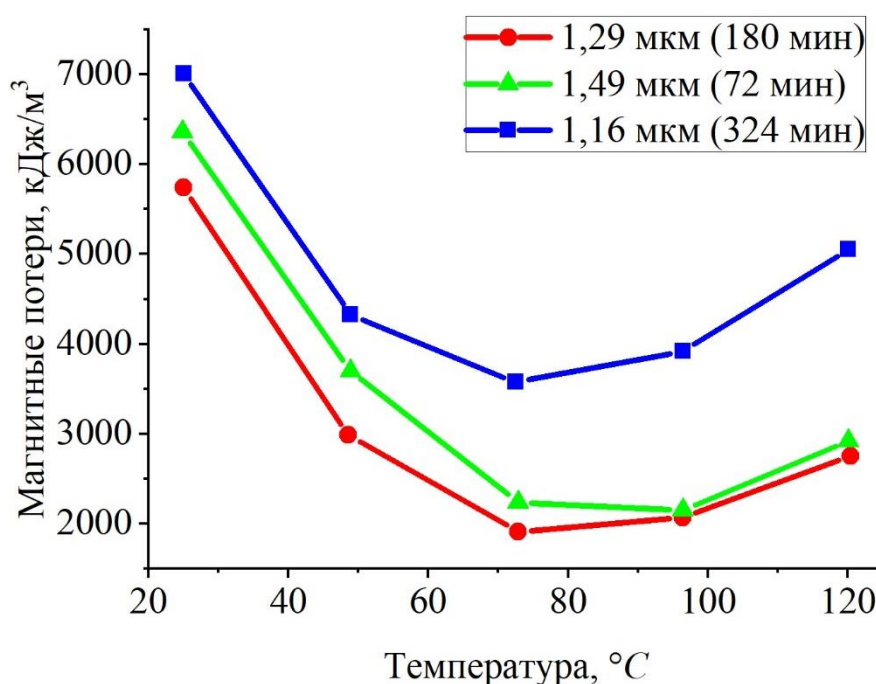


Рисунок 1.9 – Зависимость магнитных потерь Mn-Zn ферритов от размера частиц порошков (полученных при разной длительности помола) [96]

Связь изменения свойств порошка в процессе помола с формированием микроструктуры и свойств *Mn-Zn* феррита изучена *G. R. Chol.* В работе [41] показано, что с увеличением времени помола снижался размер частиц, увеличивалась удельная площадь поверхности и ширина распределения размеров частиц. Это привело к формированию аномально крупных зёрен и уменьшению среднего размера зёрен мелкозернистой матрицы, что сопровождалось ростом магнитных потерь *Mn-Zn* ферритовых сердечников.

Вероятность того, что зерно будет испытывать аномальный рост возрастает при увеличении количества контактов с соседними зёрнами меньшего размера и увеличении отношения диаметра d_1 этого зерна к диаметру соседних зёрен меньшего размера d_2 (рисунок 1.10). В свою очередь, эти параметры возрастают с увеличением ширины распределения зёрен по размерам. С величиной среднего размера зёрен они связаны слабо.

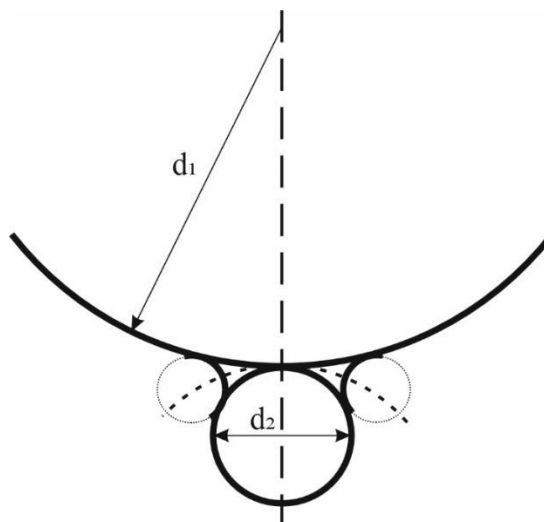


Рисунок 1.10 – Механизм роста аномально крупных зёрен по данным работы [41]

В работе [98] роль фракционного состава порошка в формировании структуры керамики исследована моделированием методом фазового поля. Скорость уплотнения и значения плотности спеченной керамики обратно пропорциональны ширине распределения размеров частиц порошка. При спекании порошка широкого фракционного состава мелкие частицы быстро поглощаются крупными, что уменьшает размер зон аннигиляции вакансий (количество и общую площадь контактов между зёрнами) и снижает скорость уплотнения. Таким образом, показано, что широкий фракционный состав способствует снижению температуры начала миграции границ зёрен, приводит к уменьшению среднего размера зёрен и плотности спеченной керамики.

Анализ исследований, представленных в научной литературе, свидетельствует о том, что помол порошковых смесей является одной из

ключевых стадий технологии получения *Mn-Zn* ферритов, поскольку на этом этапе в значительной степени формируются свойства порошка, определяющие последующее развитие спекания. Характер изменения степени дезагрегации, среднего размера частиц, удельной площади поверхности и ширины распределения частиц по размерам непосредственно влияет на кинетику уплотнения, условия миграции границ зёрен и вероятность развития аномально крупных зёрен, а следовательно — на плотность, зёренную структуру, магнитную проницаемость и магнитные потери спечённых сердечников. При этом по литературным данным эффект помола неоднозначен.

При недостаточной длительности обработки порошок сохраняет высокий уровень агрегации и низкую реакционную способность. В то же время чрезмерный помол может приводить к уширению фракционного состава, формированию аномально крупных зёрен, внутризёренной пористости, снижению плотности. Широкий разброс результатов, представленных в литературе, может быть связан с различным состоянием исходных порошковых составляющих, использованных в работах. Следовательно, влияние помола на свойства феррита определяется не только режимом самой механической обработки, но также исходным состоянием порошкового сырья.

1.3.4 Особенности спекания *Mn-Zn* ферритов, определяющие их микроструктуру и свойства

Спекание является завершающей стадией технологии *Mn-Zn* ферритов. Этот этап определяет плотность керамики, зёренную структуру, тип и распределение пористости, а также химическое и морфологическое состояние границ зёрен, от которых зависят магнитные свойства сердечников. Для силовых *Mn-Zn* ферритов значение этой стадии особенно велико. Свойства полученных материалов определяются характером компромисса между ростом зёрен, формированием высокоомных межзёренных прослоек и

сохранением требуемого катионного и кислородного состояния феррита [10, 17, 99].

Вместе с тем процесс спекания *Mn-Zn* ферритов осложняется рядом особенностей, которые делают его чувствительным к свойствам исходных порошков и их изменению в процессе ферритизации и помола. Одной из главных технологических проблем спекания *Mn-Zn* ферритов является сохранение однофазной шпинели, которая распадается на воздухе при температуре менее $\sim 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ вследствие окисления катионов Mn^{2+} [10]. Процесс окисления, который в упрощенном виде может быть описан как $\text{Mn}^{2+} - e \rightarrow \text{Mn}^{3+}$, связан с обменом электронами между катионами железа и марганца (рисунок 1.11).

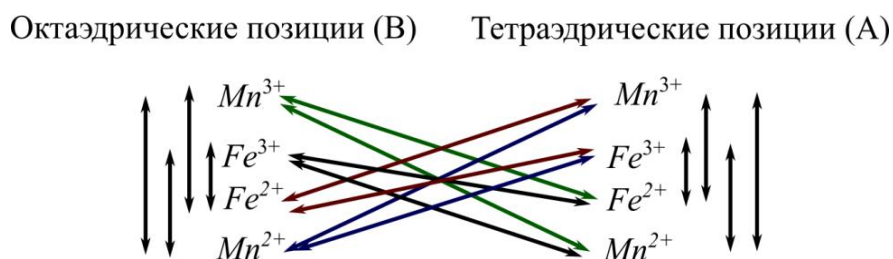


Рисунок 1.11 – Переходы электронов в марганцевом феррите (согласно работе [54])

Для получения однофазных *Mn-Zn* ферритов было разработано множество режимов охлаждения с контролируемым парциальным давлением кислорода $p\text{O}_2$, которые позволяют избежать окисления или диссоциации ферритов различного химического состава [29, 36, 100–103]. Следует отметить также летучесть ионов *Zn* при температуре спекания *Mn-Zn* ферритов. Авторами работы [104] отмечается, что испарение цинка при спекании приводит к увеличению магнитных потерь в 4 раза.

В то же время литературные данные свидетельствуют о том, что для *Mn-Zn* ферритов давление кислорода при охлаждении, обеспечивающее высокий уровень свойств, зависит от состояния порошка после ферритизации и помола. Так, в работе [92] было показано, что уменьшение степени ферритизации и

увеличение дисперсности порошка требуют меньших значений температуры и парциального давления кислорода для получения *Mn-Zn* феррита с низким уровнем магнитных потерь. Важный вывод сделали *V. T. Zaspalis* с соавторами [19], показавшие, что парциальное давление кислорода определяет диффузию примесей при спекании *Mn-Zn* ферритов. Таким образом, подбор режимов спекания позволяет использовать сырьё с большей концентрацией примесей и при этом получать материал с приемлемым уровнем свойств. Кроме того, *P. Sainamthip* и *V. R. W. Amarakoon* показали [105], что величина потерь *Zn* при спекании *Mn-Zn* ферритов определяется не только температурой и параметром pO_2 , но также размером зёрен и геометрией образцов.

Анализ литературных данных показывает, что дисперсность порошков *Mn-Zn* ферритов является одним из факторов, определяющих условия последующего спекания, требуемые для получения высокого уровня свойств ферритов. В работе *G. R. Chol* [41] установлено, что критическая ширина распределения частиц порошка по размерам после помола, при достижении которой начинается аномальный рост зёрен, снижается при увеличении температуры спекания, времени выдержки и давления кислорода, которое способствует интенсивной диффузии.

В исследовании, опубликованном *N. Kang* с соавторами [106], показано, что при увеличении времени помола размер частиц *Mn-Zn* ферритового порошка уменьшался от $\sim 2,1$ до $\sim 1,0$ мкм, а удельная площадь $S_{уд}$ поверхности возрастала от 0,55 до 3,21 м²/г. При этом для порошков с большими значениями удельной поверхности $S_{уд}$ спекание при температурах выше 1300 °С приводило к аномальному росту зёрен и увеличению магнитных потерь, тогда как для менее дисперсных порошков эти режимы не вызывали явно выраженного ухудшения свойств (рисунок 1.12, а). Кроме того, авторы работы показали, что, управляя дисперсностью порошков, можно снижать температуру спекания, обеспечивающую высокий уровень плотности ферритовой керамики (рисунок 1.12, б).

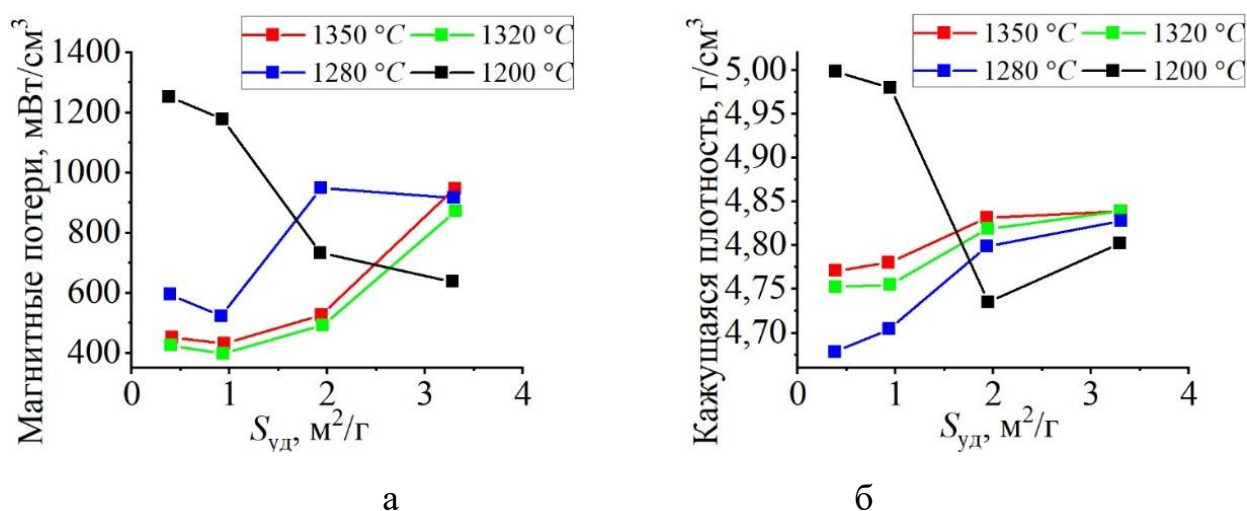


Рисунок 1.12 – Зависимость магнитных потерь (а) и кажущейся плотности (б) *Mn-Zn* ферритов от температуры спекания и дисперсности порошка [106]

Аналогичный вывод следует из работ *Т. Аоуата* и соавторов [107], показавших, что получение высокодисперсного *Mn-Zn* ферритового порошка методом помола химически осажденного порошка позволяет значительно снизить температуру спекания. Однофазные ферриты с относительной плотностью более 98 % были получены спеканием в атмосфере азота уже при 900 °C. Аналогично, в работе [108] были получены *Mn-Zn* ферриты с относительно высоким уровнем плотности (4,82 г/см³) спеканием в азоте при температуре 880 °C компактов, полученных из химически осажденных нанопорошков.

В то же время в работах, авторы которых использовали порошковые смеси оксидов [38, 101, 103, 109, 110], высокие показатели плотности (~ 95 % относительно теоретической) и магнитных свойств различных *Mn-Zn* ферритов были получены спеканием при значительно более высоких температурах (1250–1325 °C).

Анализ литературных данных позволяет сделать вывод о том, что режим спекания *Mn-Zn* ферритов определяется не только химическим составом материала. Температурно-временные параметры и парциальное давление кислорода по-разному влияют на структуру и свойства спеченных сердечников в зависимости от среднего размера и ширины распределения

размеров частиц порошка, удельной площади поверхности, содержания примесей. В свою очередь, перечисленные параметры задаются свойствами исходных порошковых составляющих, а затем изменяются в процессе смешивания, ферритизации и помола. В связи с этим актуальной задачей является изучение влияния способа получения и свойств исходных порошков на свойства смесей на всех этапах технологического процесса с целью получения *Mn-Zn* ферритовой керамики с высоким уровнем показателей.

1.4 Влияние свойств марганецсодержащей составляющей на формирование порошковых смесей и спеченных *Mn-Zn* ферритов

Ранее было отмечено, что основными исходными составляющими для производства *Mn-Zn* ферритов являются порошки $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ZnO и различное марганецсодержащее сырьё, среди которого наиболее распространены коммерческие порошки MnCO_3 , MnO , $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$ [8, 111]. Следует отметить, что железо-, марганец- и цинксодержащие порошки неэквивалентны между собой с точки зрения влияния их свойств на характер фазовых превращений, дисперсность порошковых смесей, формирование структуры и свойств ферритовой керамики.

Содержание оксида железа в большинстве промышленных марок феррита превышает 70 масс. % [57], поэтому он имеет наибольший потенциал влияния на свойства *Mn-Zn* феррита. В настоящее время уже достаточно подробно изучены основные параметры железосодержащего сырья, определяющие его влияние на фазообразование, структуру и свойства керамики. Анализ реакционной способности, удельной площади поверхности, среднего размера и распределения частиц по размерам, содержания примесей [90, 112–116], а также валентного состояния железа [40]. *S. Urek* и *M. Drofenik* [117] показали, что реакционная способность порошка $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ влияет на склонность к внутризёрненной пористости и аномальному росту зёрен *Mn-Zn* феррита.

Установлено, что порошок $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ после предварительной прокалики сдерживает миграцию границ зёрен феррита при спекании до температуры его растворения в шпинели. В работе [113] установлено, что увеличение удельной площади поверхности и сужение распределения размеров частиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ снижают температуру образования ZnFe_2O_4 , повышает плотность компактов и спечённых Mn-Zn ферритов, обеспечивает равномерную зёрненную структуру, высокий уровень начальной магнитной проницаемости и снижение потерь на магнитный гистерезис.

Авторы работы [65] исследовали влияние удельной площади поверхности порошка $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на формирование феррита. Было установлено, что увеличение значения $S_{\text{уд}}$ оксида железа приводит к снижению температуры начала синтеза шпинели, однако выше 1100°C скорость формирования ферритов с высоким значением $S_{\text{уд}}$ снижается из-за спекания порошков в крупные частицы. Кроме того, авторы показали, что порошок со сферической формой частиц обеспечивает более высокую концентрацию шпинели, по сравнению с оксидом железа, состоящим из частиц осколочной формы (рисунок 1.13).

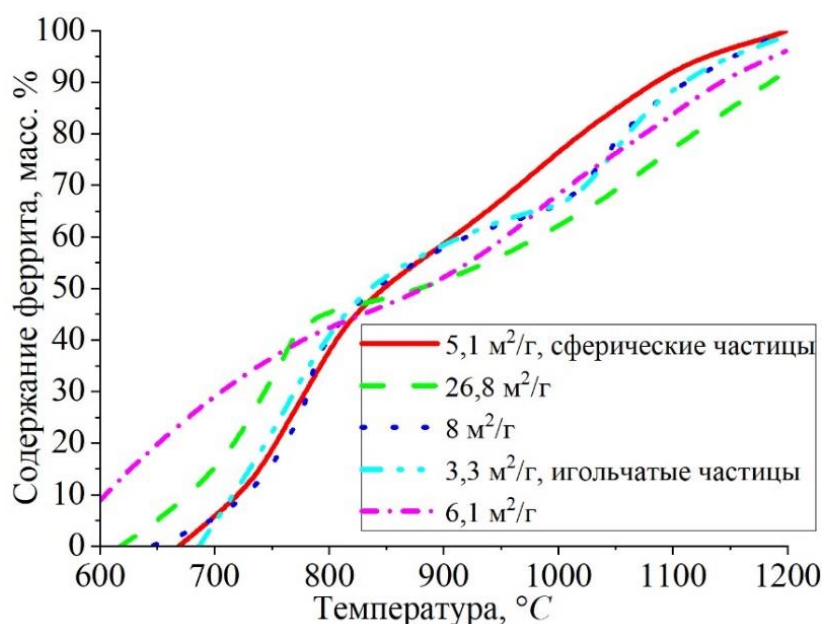


Рисунок 1.13 – Влияние дисперсности и формы частиц порошка $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на формирование Mn-Zn феррита (по данным работы [65])

В работах [91, 92] показано, что добавление части высокодисперсного порошка $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в смесь исходных составляющих после неполной ферритизации позволяет снизить температуру спекания, получить мелкозернистый *Mn-Zn* феррит с высокой плотностью и низкими магнитными потерями. В работе *S. Natansohn, D. H. Baird* [118] *Mn-Zn* ферриты получали из различных коммерчески доступных порошков $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Авторы зафиксировали явную зависимость плотности и магнитной проницаемости от формы и размера частиц оксида железа. Установлено, что применение порошков с частицами игольчатой формы значительно снижает начальную магнитную проницаемость *Mn-Zn* ферритов без заметного изменения зёрненной структуры материала. Таким образом, влияние морфологических и химических параметров порошка $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на структуру и свойства *Mn-Zn* ферритов достаточно подробно изучено в литературе.

В литературе представлено небольшое количество работ, посвященных связи структуры и свойств *Mn-Zn* ферритов со свойствами исходного порошка оксида цинка. Чаще роль соединения *ZnO* описывается **косвенно** – через образование цинксодержащих промежуточных фаз (таких как ZnMn_2O_4 в работе *C. Akira, K. Osamu* [119]), через испарение цинка при спекании [105, 120], а также через гомогенность распределения в порошковой смеси [64]. В перечисленных исследованиях цинкосодержащий исходный порошок выступает не как самостоятельный объект изучения, а как один из составляющих порошковой смеси, чувствительный к изменению параметров технологического процесса. Это связано с коммерческой доступностью высокодисперсных порошков оксида цинка с низким содержанием примесей, свойства которых удовлетворяют требованиям производства ферритов [10, 32, 81, 121]. Кроме того, в литературе не упоминаются значимые полиморфные превращения фазы *ZnO* или изменения валентности ионов цинка в процессе ферритизации или спекания, которые могут оказывать значительное влияние на формирование *Mn-Zn* ферритов.

В то же время исходные марганецсодержащие составляющие имеют особую значимость в технологии получения *Mn-Zn* ферритов. Это связано со сложным характером фазовых превращений в системе *Fe-Mn-O*, большим количеством химических форм, которые используются для введения марганецсодержащей составляющей ($MnCO_3$, MnO , $\alpha-Mn_2O_3$ и $\alpha-Mn_3O_4$), относительно высокой концентрацией примесей по сравнению с оксидами железа и цинка. Кроме того, влияние марганецсодержащих исходных составляющих на структуру и свойства *Mn-Zn* ферритов изучено менее подробно, по сравнению с железосодержащими.

1.4.1 Влияние фазового состава и дисперсности марганецсодержащих порошков на структуру и свойства *Mn-Zn* ферритов

С термодинамической точки зрения влияние марганецсодержащего сырья на ферритизацию и последующее спекание *Mn-Zn* ферритов во многом определяется тем, что в системе *Mn-O* образуется несколько оксидных фаз, устойчивость которых в значительной степени зависит от температуры, парциального давления кислорода и предыстории получения порошка. Ю. Д. Третьяков [111] показал, что система *Mn-O* имеет большое количество валентных состояний марганца и полиморфных превращений оксидов, областей нестехиометрии и широких интервалов метастабильности. В связи с этим возможно большое количество различных фазовых превращений при формировании феррита из разных типов марганецсодержащего сырья.

Особая роль соединения $MnCO_3$ связана с его разложением в процессе нагрева. При этом формируется высокодисперсный реакционно-активный оксид марганца, влияющий на характер развития фазовых превращений в порошковой смеси. Кроме того, при разложении карбоната вследствие выделения газа формируется пористость, которая может влиять на плотность спеченной ферритовой керамики.

Ю. Д. Третьяков отмечает возможность взаимных переходов в системе оксидов MnO , MnO_2 , $\alpha-Mn_2O_3$, $\alpha-Mn_3O_4$ в зависимости от парциального давления кислорода при ферритизации и спекании, а также от дисперсности и количества дефектов в частицах исходных порошков. Автор подчеркивает, что в порошковых смесях оксида марганца и железа возможно формирование твёрдых растворов на основе фаз $\alpha-Mn_2O_3$, $\alpha-Mn_3O_4$, $\alpha-Fe_2O_3$, $\alpha-Fe_3O_4$ в широком диапазоне концентраций. Причём температуры начала формирования фаз зависят в том числе от типа марганецсодержащего сырья.

Более современные литературные данные показывают, что форма вводимой в порошковую смесь марганецсодержащей составляющей для получения $Mn-Zn$ ферритов оказывает значительное влияние на фазообразование и, как следствие, на структуру и свойства конечного материала.

В работе *C. Akira, K. Osamu* [119] для получения $Mn-Zn$ ферритов были использованы различные порошки, содержащие марганец – MnO_2 , $MnCO_3$, $\alpha-Mn_2O_3$ и $\alpha-Mn_3O_4$. Авторы показали, что при использовании оксида MnO_2 образование манганата цинка $ZnMn_2O_4$ начинается уже на ранней стадии нагрева, в интервале примерно 580–650 °C, а дальнейшее формирование стехиометрического $Mn-Zn$ феррита протекает через взаимодействие промежуточных фаз $ZnMn_2O_4$, $ZnFe_2O_4$ и остаточного $\alpha-Fe_2O_3$. При этом установлено, что $\alpha-Mn_3O_4$ обладает меньшей реакционной способностью по отношению к образованию $ZnMn_2O_4$, чем фазы MnO_2 , $MnCO_3$ и $\alpha-Mn_2O_3$. Поэтому в случае применения оксида $\alpha-Mn_2O_3$ в первую очередь формируется соединение $ZnFe_2O_4$. При дальнейшем нагреве он взаимодействует с остаточной фазой $\alpha-Mn_3O_4$ и приводит к образованию $Mn-Zn$ феррита. Тем самым было показано, что форма марганецсодержащей составляющей определяет, как последовательность твёрдофазных реакций, так и температурный интервал появления промежуточных фаз при формировании $Mn-Zn$ феррита.

В работе *D. Makovec* с соавторами [122] было изучено влияние фазового состояния оксида марганца на формирование фаз при гидротермальном синтезе *Mn-Zn* ферритовых порошков из оксидов. Авторы сравнивали смеси, содержащие порошки $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$ и MnO , и установили, что состав образующихся шпинельных продуктов, а также соотношение ферритной и манганатной фаз определяются прежде всего степенью окисления марганца во время обработки. Количество сформированного феррита возрастало при увеличении содержания двухвалентного марганца в исходных порошках.

Следующая работа той же группы авторов [64] посвящена спеканию порошков *Mn-Zn* ферритов, полученных с применением разных оксидов марганца гидротермальным синтезом. Показано, что порошок, полученный из фазы $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$, обладал наибольшей удельной поверхностью, наименьшей концентрацией фазы шпинели и наибольшей химической неоднородностью вследствие агломерации частиц фаз с высоким содержанием марганца.

Было установлено, что агломерация *Mn*-обогащённых частиц становится причиной формирования крупных пор по механизму Киркендалла в процессе реакций формирования феррита, что снижает плотность и повышает пористость спеченной керамики. Таким образом, высокая удельная поверхность порошка оксида марганца не обеспечивала преимуществ при спекании, поскольку положительный эффект высокой реакционной способности нивелируется его химической неоднородностью и агломерацией *Mn*-обогащённых частиц.

С другой стороны, в работе *F. J. C. M. Toolenaar* и *M. T. J. Van Lierop-Verhees* [90] методом дилатометрии установлено, что уменьшение размеров частиц порошка MnCO_3 с 80 до 16 мкм снижает температуру начала усадки смеси MnCO_3 и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на 50-100 °C. В работе [65] также показано, что увеличение удельной площади поверхности порошка оксида марганца снижает температуру начала растворения фазы $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ в феррите цинка ZnFe_2O_4 (рисунок 1.14).

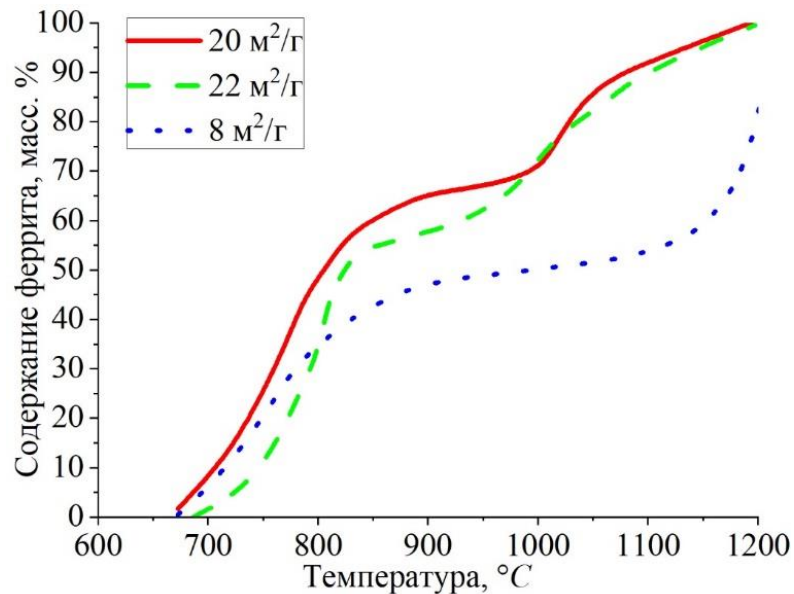


Рисунок 1.14 – Влияние дисперсности и формы частиц порошка α - Mn_2O_3 на формирование Mn - Zn феррита (по данным работы [65])

1.4.2 Содержание примесей в марганецсодержащих порошках, применяемых при изготовлении Mn - Zn ферритов

Одной из важных характеристик исходных порошковых материалов для изготовления Mn - Zn ферритов является содержание примесей. На основании анализа литературных данных можно сделать вывод о том, что марганецсодержащее сырьё часто вносит основной вклад в содержание критичных для Mn - Zn феррита примесей. Так, в работе [90] использованы различные типы коммерческих порошков $MnCO_3$ и α - Fe_2O_3 . Показано, что карбонат марганца в среднем содержит на порядок большую концентрацию Ca и Na . Используемый в работе [91] порошок гидроксида γ - $MnOOH$ отличается высокой концентрацией примеси MgO (0,209 масс. %). Присутствие Na , K , Si и Ca как основных примесей в оксиде марганца отмечалось в работе [114]. Высокая концентрация Ca (0,5 масс. %), Ba (0,1 масс. %) и других примесей в соединении MnO_2 показана в работе [123]. Во многих современных исследованиях без указания конкретного содержания примесей отмечено, что марганецсодержащие порошки имеют наименьшую чистоту [124–127].

Обзор нормативной документации показывает, что в соединении $MnCO_3$ с классом чистоты «ч.д.а.», наиболее распространённом в отечественном производстве ферритов [10, 32], содержится до 0,3 масс. % Ca ; 0,06 масс. % Na и K , а содержание Si и Al не нормируется [128]. В то же время оксид железа для ферритов марки ММ2 содержит не более 0,01 масс. % Ca ; 0,01 масс. % Na и K ; 0,015 масс. % Al ; 0,01 масс. % Si [129].

Концентрация Ca , Na , K в порошке ZnO чистоты «ч.д.а.» менее 0,01 масс. % [121]. Таким образом, показано, что порошки оксидов и карбонатов марганца, применяемые в производстве $Mn-Zn$ ферритов, часто являются основными источниками таких вредных примесей, как Na , K , Al , Ba , которые вызывают аномальный рост зёрен и значительно снижают эксплуатационные свойства ферритов [10, 130]. Кроме того, эти порошки зачастую содержат значительное количество примесей Ca и Si , неконтролируемое введение которых может стать причиной формирования легкоплавких соединений на границах зёрен, что, согласно данным исследований [15, 130, 131], приводит ко вторичной рекристаллизации и формированию внутризёренной пористости.

1.4.3 Химический синтез порошков оксидов марганца

Согласно проведенному анализу литературных данных, марганецсодержащее сырьё влияет на формирование $Mn-Zn$ феррита одновременно по нескольким взаимосвязанным направлениям: через фазовый состав исходного оксида, форму, размер и степень агломерации частиц порошка, а также через содержание примесей. Вследствие этого при использовании коммерчески доступных порошков оксидов и карбонатов марганца с высоким содержанием примесей разделение вклада дисперсно-морфологических характеристик марганецсодержащих порошков и вклада примесей затруднено.

В связи с этим актуальной задачей является синтез порошков оксидов марганца с минимальной концентрацией примесей. Это позволит целенаправленно изменять характеристики порошка для получения *Mn-Zn* ферритов с высоким уровнем свойств. Анализ нормативной документации показал, что содержание примесей в коммерчески доступных порошках сульфатов, хлоридов и нитратов марганца значительно ниже по сравнению с оксидами и карбонатами (таблица 1.3).

Таблица 1.3 – Концентрация примесей в коммерчески доступных порошках соединений марганца [128, 132–135]

Соединение марганца	Содержание примесей, не более				
	Na, масс. %	Ca, масс. %	K, масс. %	Na+K, масс. %	Ca+Na, масс. %
<i>MnSO₄·4H₂O</i> ГОСТ 435-77 «ч.д.а.»	-	-	-	-	0,03
<i>MnCl₂·4H₂O</i> ГОСТ 612-75 «ч.д.а.»	-	0,005	-	0,006	-
<i>Mn(NO₃)₂</i> ТУ 6-09-5409-88 «ч»	0,01	0,02	0,01	-	-
<i>MnO₂</i> ГОСТ 4470-79 «ч.д.а.»	-	0,35	-	0,15	-
<i>MnCO₃</i> ГОСТ 7205-77 «ч.д.а.»	-	0,3	-	0,06	-

Таким образом, актуальным является получение высокочистых марганецсодержащих порошков с заданными морфологическими параметрами методами химического синтеза из высокочистых солей марганца. В современной литературе для получения оксидов и карбонатов марганца наиболее широко применяются методы осаждения из растворов, золь-гель и гидротермальный синтез [24, 74, 136, 137] (таблица 1.4).

Гидротермальный синтез позволяет получать кристаллические порошки из водных растворов при повышенной температуре и давлении [138]. Благодаря возможности контролируемо получать порошки с анизотропной морфологией и высокой кристалличностью данный метод активно применяется при лабораторном синтезе ферритов [79, 122, 139, 140] и оксидов марганца [141, 142].

Таблица 1.4 – Методы химического синтеза марганецсодержащих порошков

Метод синтеза	Преимущества	Недостатки
Гидротермальный	Высокая кристалличность; контролируемый фазовый состав и морфология продуктов синтеза [141, 142]	Применение дорогостоящей аппаратуры; длительность процесса [24]
Золь-гель	Высокий уровень химической гомогенности; возможность снизить температуру формирования целевой фазы [143]	Необходимость применения больших объемов органических веществ; большой объем токсичных газообразных отходов; сложность масштабирования [144–146]
Осаждение из раствора	Низкая стоимость; высокая чистота продуктов синтеза [147–150]	Склонность продуктов к агломерации и агрегации; сложность контроля фазового и химического состава продуктов [151, 152]

В исследовании [146] показано, что в зависимости от времени выдержки и температуры гидротермального синтеза формируются порошки оксида марганца (4) различных полиморфных модификаций и с разной формой частиц. *Y. Chen* с соавторами установили [153], что гидротермальный синтез при 160 °C в течение 16 ч с использованием $KMnO_4$ и поверхностно-активного

вещества приводит к формированию монокристаллических наностержней фазы $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ длиной до 1 мкм. Гидротермальный метод позволяет сформировать микросферы MnCO_3 , которые при термической обработке образуют фазу $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ с сохранением морфологии предшественника.

С точки зрения фундаментального материаловедения преимущества гидротермального синтеза заключаются в возможности получать порошки с заданным фазовым составом и морфологией. В то же время данный метод имеет ряд ограничений. Он требует применения дорогостоящей аппаратуры для поддержания высокого давления и температуры, а также сравнительно длительных выдержек, что повышает стоимость его применения в массовом производстве порошковых материалов [24].

К преимуществам золь-гель методов относится высокий уровень химической гомогенности продуктов, получаемых при сгорании гелей. Кроме того, применение этого метода синтеза часто позволяет снизить температуру формирования целевой фазы [143]. Золь-гель синтез позволяет получать высокодисперсные однофазные порошки различных полиморфных модификаций оксида марганца [144–146]. К недостаткам золь-гель синтеза можно отнести необходимость использования большого количества органических веществ – кислот, спиртов, полиолов, комплексообразователей и в ряде случаев нитрат-топливных смесей. Это приводит к интенсивному выделению газообразных токсичных отходов в процессе синтеза, что накладывает ограничения на возможность массового производства порошковых материалов. Кроме того, применение большого количества вспомогательных веществ для синтеза требует тщательного подбора режимов для полного удаления примесных ионов из синтезированных порошков.

Химическое осаждение из раствора – один из самых методологически простых способов синтеза чистых высокодисперсных порошков, который широко применяется для оксидов марганца [149]. Многие исследователи отмечают, что низкая стоимость, низкая токсичность побочных продуктов

реакций, делает возможным проведение синтеза при комнатной температуре и атмосферном давлении и определяет целесообразность массового производства порошков методом осаждения [24, 147, 148].

Следует отметить, что осаждение с многократной промывкой осадков позволяет свести к минимуму содержание растворимых примесей и получать продукты высокой чистоты [150]. Это особенно важно для разделения влияния морфологии исходных порошков и примесей на структуру *Mn-Zn* ферритов. В то же время исследователи отмечают, что свойства продуктов осаждения чувствительны к параметрам синтеза [148, 154, 155].

Осаждённые порошки часто склонны к агломерации и агрегации после термической обработки. Возможны также отклонения фазового состава, локальные неоднородности химического состава и распределения частиц по размерам [151, 152]. В связи с этим актуальной задачей является исследование режимов осаждения, позволяющих получать порошки оксидов марганца с контролируемым фазовым составом и морфологическими характеристиками.

1.4.4 Влияние параметров процесса осаждения из раствора на фазовый состав и свойства порошков оксидов марганца

Обзор технической литературы показывает, что на фазовый состав и свойства осаждённых продуктов влияют тип и концентрация соли марганца [148, 154], тип и концентрация осадителя [155, 156], значение *pH* среды [157], температура и скорость осаждения [148, 154, 158], интенсивность перемешивания, длительность старения осадков [154, 159], условия промывки, а также температура и атмосфера последующей прокали [155]. Авторы работы [157] показали, что при осаждении из растворов *MnSO*₄ изменение значения *pH* среды приводит к образованию разных продуктов. При значении *pH* 9 осаждается фаза α -*Mn*₃*O*₄, при *pH* 10 – смесь α -*Mn*₃*O*₄ и γ -*Mn*₂*O*₃, а при *pH* 13 – фаза γ -*Mn*₂*O*₃. Аналогично смена типа осадителя (*Na*₂*CO*₃, *K*₂*CO*₃,

NH_4HCO_3) приводит к формированию различной морфологии промежуточных продуктов и различиям в свойствах $\alpha-Mn_2O_3$ после прокалки [156].

В рамках диссертационной работы рассмотрены наиболее существенные параметры процесса осаждения: концентрация соли марганца, скорость введения осадителя, продолжительность старения суспензии, способ отмывки осаждённого продукта и температура прокалки. Выделение указанных параметров обусловлено тем, что они позволяют варьировать свойства порошка без замены природы прекурсора и осадителя. Это исключает влияние посторонних примесных химических элементов. Кроме того, каждый из них соответствует определённой стадии формирования порошка – от зародышеобразования до формирования конечной оксидной фазы и морфологии частиц.

Концентрация исходного раствора соли марганца является одним из ключевых факторов, так как она определяет уровень пересыщения раствора, а через него – соотношение скоростей зародышеобразования (нуклеации) и роста частиц. На примере осаждения из раствора нитрата марганца раствором аммиака Q. Zhao и соавторы показали [155, 160], что морфология и удельная поверхность полученного после прокалки оксида марганца зависят как от концентрации прекурсора, так и от объёмного соотношения раствора соли и осадителя NH_4OH .

При меньшей концентрации соли $Mn(NO_3)_2$ и большем избытке водного раствора аммиака формировались более тонкие пластинчатые выделения фазы $\beta-MnOOH$. Такая форма соответствует наибольшей удельной поверхности частиц (рисунок 1.15). С увеличением концентрации соли возрастает толщина пластин, соответственно снижается удельная поверхность. При нагреве до 500 °C морфология пластин сохраняется, однако при 900 °C они превращаются в сильно спекшиеся частицы с огранкой, по форме близкой к сферической. Авторы работы [148] показали, что при осаждении карбоната марганца максимальная удельная площадь поверхности достигается при наименьшей

концентрации ионов Mn^{2+} в исходном растворе. Это связано с низкой скоростью агломерации осадков в разбавленном растворе.

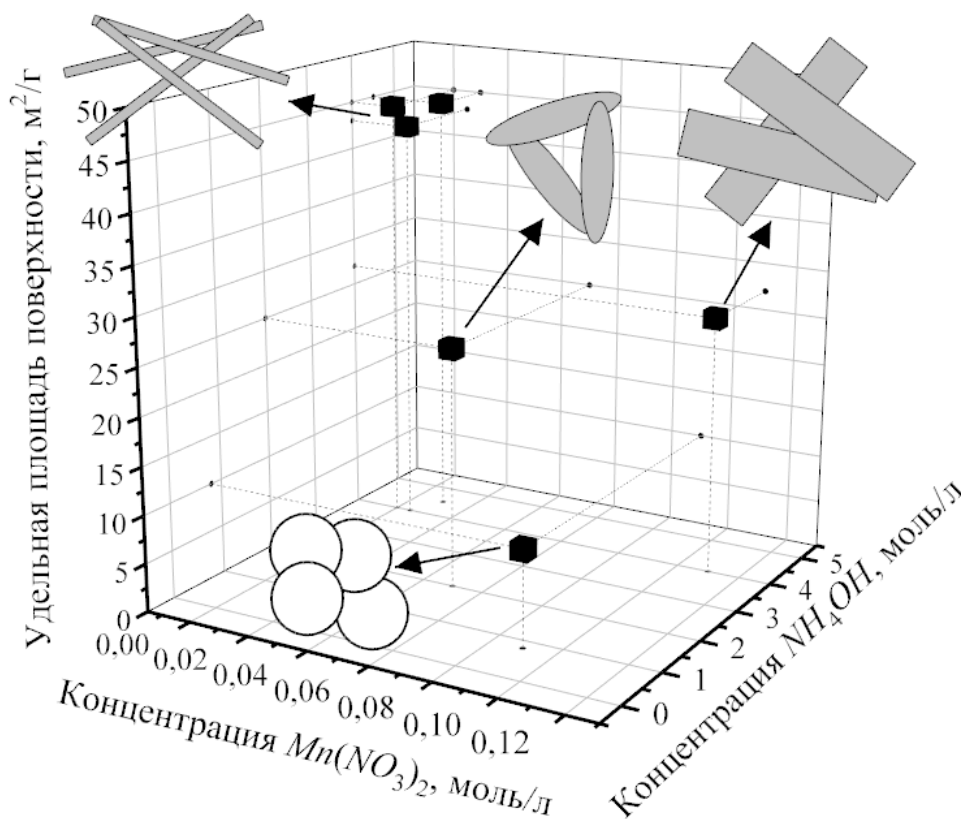


Рисунок 1.15 – Зависимость формы и удельной площади поверхности частиц осадков от концентрации соли $Mn(NO_3)_2$ и осадителя $NH_4(OH)$. По данным работы [160]

Скорость введения осадителя определяет локальный градиент значений pH и степень пересыщения в объёме реакционной смеси, а значит – характер зародышеобразования и агломерации частиц. Влияние скорости введения осадителя на формирование порошков оксидов марганца наглядно показано в работах Z. W. Chen, J. K. L. Lai и C. H. Shek с соавторами [158, 161, 162], посвящённых химическому осаждению из раствора $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ в присутствии H_2O_2 , $NaOH$ и поверхностно-активного вещества.

Авторы установили, что изменение скорости капельного введения раствора $NaOH$ приводит к формированию различной морфологии продукта. При очень медленном введении осадителя (около 30 капель/мин) образуются

наночастицы фазы $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$ размером $\sim 10 - 30$ нм, при промежуточной скорости (около 60 капель/мин) – нанофрактальные структуры, а при быстром введении (около 120 капель/мин) – наностержни диаметром 10 – 30 нм и длиной от сотен нанометров до нескольких микрометров. Связывают это с тем, что скорость введения щёлочи определяет локальную интенсивность химической реакции и условия роста зародышей. При медленном введении поверхностно-активное вещество успевает формировать стабилизирующую оболочку вокруг мелких частиц и препятствует их агломерации, тогда как при быстром введении щелочи NaOH условия формирования такой оболочки ухудшаются и становится возможным направленный рост анизотропных частиц.

Продолжительность старения суспензии после осаждения определяет степень протекания процессов кристаллизации и агломерации осадков. Для оксидов и гидроксидов марганца время старения может существенно влиять на фазовое состояние осадка ещё до термической обработки. В работе *M. Ristić* и соавторов показано [163], что в процессе старения в растворе происходит превращение $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$ в $\gamma\text{-MnOOH}$ в результате окисления ионов Mn^{2+} . При этом изменяется морфология осадка – наночастицы превращаются в стержни. Установлено [159], что увеличение времени старения в растворе частиц, осажденных из растворов нитратов меди и марганца карбонатом натрия, приводит к росту и агломерации осадков. После прокалки при $500\text{ }^\circ\text{C}$ осадки с большим временем старения имеют более правильную кристаллическую форму, а размер частиц возрастает.

Отмывка осаждённого продукта является одной из наиболее важных, но относительно мало исследованных в литературе стадий получения оксидов марганца. В процессе осаждения происходит удаление растворимых примесей из маточного раствора и одновременно изменяется морфология частиц осадков. В работе [164], связанной с осаждением карбоната марганца, показано, что введение этанола в водный раствор при осаждении и последующая обработка спиртом существенно меняют морфологию частиц.

Этанол задерживает агломерацию частиц, способствует формированию более однородной морфологии и позволяет получать наноразмерные порошки с высокой удельной площадью поверхности и формой, сохраняющейся после прокали. Аналогичные результаты показаны на примере осаждения других типов оксидов [165–167].

Термическая обработка осадков после промывки является завершающей стадией процесса получения порошков методом осаждения из раствора. Во многих исследованиях показано, что температура прокали определяет фазовый состав [168], форму и размер частиц порошков [159]. При этом в зависимости от условий прокали морфология осадков, заданная на предыдущих стадиях процесса, может частично сохраняться, либо изменяться [160]. Таким образом, для получения порошков с заданным фазовым составом, формой и размером частиц необходимо подбирать соответствующие режимы термической обработки осадков.

1.5 Роль микродобавок в формировании структуры и свойств силовых *Mn-Zn* ферритов

Ранее в диссертационной работе было отмечено, что эксплуатационные характеристики *Mn-Zn* ферритовой керамики для силовой электроники определяются не только химическим составом, но и структурными характеристиками, такими как размер и распределение размеров зёрен, пористость, свойства межзёренных границ. В свою очередь, структура ферритов формируется на всех этапах технологического процесса изготовления материала и в значительной степени зависит от свойств исходных порошковых составляющих.

Анализ роли марганецсодержащих порошков показал, что они определяют не только морфологические параметры порошковой смеси и её реакционную способность, но часто являются значимым источником примесей, таких как *Ca*, *Na*, *K*, *Al* и *Si*. Следует отметить, что многие примеси в сырье часто рассматриваются как целенаправленно вводимые микродобавки,

позволяющие контролируемо влиять на структуру и свойства *Mn-Zn* ферритов. В частности, фазы *CaO* и *SiO₂* являются одними из основных добавок в силовых ферритах, снижающих высокочастотные потери, что обуславливает их широкое применение в исследованиях [15, 17, 21, 38]. В связи с этим для получения *Mn-Zn* ферритов с высоким уровнем свойств необходимо совместное рассмотрение влияния примесного состава исходного порошкового сырья и действия целенаправленно вводимых добавок.

Не менее важно, что влияние добавок и конечная структура керамики в значительной степени определяются морфологическими характеристиками порошковых смесей. Так, в работе [131] авторы исследуют микроструктуру и свойства ферритов с разным размером частиц порошка и концентрацией добавок *CaO* и *SiO₂*. Установлено, что добавки *CaO* и *SiO₂* не приводят ко вторичной рекристаллизации при размере частиц порошка феррита более 1,3 мкм. Однако при этом формируются ферриты с высокой пористостью. При содержании добавок более 1400 *ppm* уменьшение размера частиц порошка приводит к аномальному росту зёрен.

Определены оптимальная концентрация добавок (1000 *ppm*) и размер частиц порошка (1 мкм), которые обеспечивают минимальный уровень магнитных потерь *Mn-Zn* феррита [131]. Ранее в диссертационной работе было отмечено, что размер и форма частиц порошков на разных этапах получения ферритовой керамики в значительной степени определяются свойствами исходного марганецсодержащего сырья. Таким образом, актуальной задачей является исследование совместного действия добавок и исходных порошковых составляющих на формирование структуры и свойств *Mn-Zn* ферритов.

1.5.1 Влияние добавок, образующих жидкую фазу при спекании, на структуру и свойства *Mn-Zn* ферритов

Добавки, образующие при спекании жидкую межзёренную фазу, представляют особый интерес в технологии получения *Mn-Zn* ферритов. Такие

добавки, как правило, позволяют заметно снизить температуру уплотнения и начала роста зёрен за счет ускоренного массопереноса. Вместе с тем, согласно литературным данным, такие жидкофазные добавки не входят в единый класс по механизму действия. В определенных случаях решающим оказывается появление низковязкой межзёренной жидкости, ускоряющей диффузионный перенос атомов и рост зёрен. В других случаях увеличение интенсивности диффузии объясняется совместным действием малого количества жидкой фазы, частичным растворением катионов добавки в шпинели и частичной сегрегацией катионов добавки на границах зёрен.

В работе *H. Shokrollahi* [169], посвящённой легкоплавким оксидам в *Mn-Zn* ферритах, показано, что соединение Bi_2O_3 ускоряет диффузию преимущественно за счёт образования жидкой фазы. При этом по мнению автора отмеченной работы в случае добавки оксида ванадия V_2O_5 реализуется комплексный механизм. Из-за низкой температуры плавления оксида ванадия ($670\text{ }^{\circ}\text{C}$) формируется жидкая фаза. В то же время возможно растворение части катионов V^{5+} в кристаллической решетке феррита, что вызывает формирование дополнительных катионных вакансий. Кроме того, сегрегация катионов ванадия на границах зёрен может снижать концентрацию других примесей. Все эти механизмы совместно ускоряют миграцию границ зёрен и подвижность пор. Аналогичный комплексный механизм ускорения роста зёрен *Mn-Zn* феррита, включающий жидкофазное спекание и растворение в кристаллической решетке матрицы, предложен авторами работы [50] для добавки *CuO*.

При использовании оксидов Bi_2O_3 и V_2O_5 , как и большинства добавок, формирующих жидкую фазу, характерна скачкообразная зависимость параметров структуры и свойств от содержания добавки. В узком диапазоне малых концентраций жидкофазные добавки ускоряют собирательную рекристаллизацию, повышают плотность и магнитную проницаемость *Mn-Zn* ферритов. При этом выше определённой концентрации добавки они провоцируют аномальный рост зёрен, что приводит к увеличению

внутризеренной пористости, сопровождающейся снижением магнитной проницаемости и ростом магнитных потерь [123, 170].

Для решения проблемы аномального роста зёрен при жидкофазном спекании необходимо точно подбирать диапазоны концентраций вводимых добавок и технологические режимы получения керамики. Таким образом, за счет применения низкотемпературного спекания при 990 °C и введения жидкофазной добавки $LiBO_2$ авторами работы [171] был получен мелкозернистый $Mn-Zn$ феррит со средним размером зёрен 2,8 мкм, относительно высокой плотностью (4,82 г/см³) и низким уровнем магнитных потерь при частоте электромагнитного поля 1 МГц.

В работе [172] представлен другой подход к управлению зеренной структурой ферритов, полученных методом жидкофазного спекания. Авторы работы использовали порошки легкоплавких оксидов V_2O_5 и Al_2O_3 , подавляющих рост зёрен за счет сегрегации на их границах. Такой подход позволил ускорить собирательную рекристаллизацию при низкой температуре спекания 990 °C и при этом избежать аномального роста зёрен $Mn-Zn$ ферритов.

Таким образом, добавки, формирующие жидкую фазу при спекании, следует рассматривать как способ получения $Mn-Zn$ ферритов с высокой плотностью при низких температурах спекания. В то же время их применение требует тщательного подбора концентраций и режимов спекания и связано с высокой вероятностью аномального роста зёрен. При этом сами $Mn-Zn$ ферриты склонны к аномальному росту зёрен как под действием примесей, так и при использовании высокодисперсных порошков, что сопровождается увеличением пористости, коэрцитивной силы и магнитных потерь [96]. Поэтому для материалов, получаемых из коммерчески доступного марганецсодержащего сырья с повышенным содержанием примесей и уже предрасположенных к ускоренной миграции границ зёрен, жидкофазные добавки повышают риск вторичной рекристаллизации, усиливают

чувствительность зёрненной структуры к химическому составу и режимам спекания.

1.5.2 Добавки, растворяющиеся в *Mn-Zn* феррите

В отличие от добавок, действие которых реализуется, главным образом, через сегрегацию на границах зёрен или образование зернограницной жидкой фазы, существует группа добавок, для которых основной эффект связывают с частичным вхождением катионов в кристаллическую решётку *Mn-Zn* феррита. Для таких добавок характерно сохранение однофазного строения материала, а изменение свойств феррита связано с изменением температуры Кюри, температурных зависимостей и абсолютных величин констант магнитокристаллической анизотропии K_1 и магнитострикции λ_s , электропроводности тела зёрен и изменением концентрации дефектов кристаллической решетки.

Вместе с тем граница между объёмным и зернограницным механизмами для многих добавок не является жёсткой. Для одних и тех же добавок при малых содержаниях возможно образование твёрдых растворов, а при превышении предела растворимости – сегрегация на границах зёрен или образование вторых фаз. В связи с этим их целесообразно рассматривать в качестве добавок с ограниченной растворимостью, зависящей от концентрации и режима спекания [173]. Для *Mn-Zn* ферритов к наиболее изученным представителям этой группы относятся TiO_2 , SnO_2 , CoO или Co_3O_4 , MgO , NiO [38, 124, 174–176].

Наиболее системно механизм действия растворимых добавок рассмотрен применительно к соединению TiO_2 . *D. W. Johnson* с соавторами [177] показали, что введение катионов Ti^{4+} увеличивает содержание катионных вакансий и катионов Fe^{2+} и положение фазовой границы шпинели, причём в зависимости от условий термообработки число вакансий на один ион Ti^{4+} варьируется в диапазоне от 0 до 0,3. Более поздние исследования *Mn-Zn* ферритов [178, 179] показали, что введенная в малых концентрациях фаза TiO_2

образует пары $Ti^{4+} - Fe^{2+}$. При этом уменьшается вероятность обмена электронами между катионами Fe^{2+} и Fe^{3+} , возрастает удельное электрическое сопротивление и снижаются вихретоковые магнитные потери.

Ограниченная растворимость оксида TiO_2 в феррите зафиксирована авторами работы [180]. Показано, что при содержании $\sim 3000 \text{ ppm}$ TiO_2 формируется мелкозернистая монокристаллическая структура $Mn-Zn$ феррита, которая позволяет получить низкий уровень магнитных потерь (415 кВт/м^3 при 10 МГц). При дальнейшем увеличении содержания TiO_2 начинается выделение титансодержащей составляющей на границах зёрен и проявляются признаки аномального роста отдельных зёрен.

В работе B. Sun и соавторов [179] установлено, что влияние вводимого в смесь оксида TiO_2 на зёрнистую структуру и магнитные свойства $Mn-Zn$ ферритов зависит от дисперсности порошка добавки. Концентрация, при которой достигаются наибольшая магнитная проницаемость и наименьшие потери для наночастиц TiO_2 ниже, по сравнению с частицами макрометровых размеров. В исследовании [175] показано, что катион Ti^{4+} препятствует диффузии и упорядочению катионов Co^{2+} . Это, в свою очередь, предотвращает рост магнитной анизотропии и деградации магнитных характеристик со временем в $Mn-Zn$ ферритах с добавкой катионов Co^{2+} .

Формирование дополнительных катионов Fe^{2+} и снижение магнитной анизотропии показано и для ферритов с добавкой SnO_2 [124]. Результатом их действия является рост магнитной проницаемости материала и снижение магнитных потерь. В работах [181, 182] сообщается о возможности применения оксида SnO_2 для получения ферритов с широкой температурной стабильностью потерь. Это также обусловлено изменением температурной зависимости магнитной анизотропии, связанной с формированием катионов Fe^{2+} при вхождении Sn^{4+} в кристаллическую решетку феррита. Аналогичный механизм действия при растворении в $Mn-Zn$ феррите был известен и при введении в смеси добавок типа CoO , Co_2O_3 , Co_3O_4 [174, 183].

Влияние добавок MgO и NiO в литературе изучено менее подробно. При этом общий механизм их действия исследователи связывают с вхождением катионов Mg^{2+} , Ni^{2+} в октаэдрическую подрешетку $Mn-Zn$ феррита [29, 184]. Подбор соответствующих концентраций добавок и режимов спекания позволяет повысить электрическое сопротивление и индукцию насыщения ферритов, а также снизить уровень магнитных потерь.

Анализ литературных данных показал, что добавки, растворимые в кристаллической решетке $Mn-Zn$ ферритов, применяются в основном с целью оптимизации температурных зависимостей магнитных свойств. Кроме того, для многих видов таких добавок показана ограниченная растворимость, что может привести к локальной сегрегации на границах и аномальному росту зёрен. В большинстве современных работ по силовым $Mn-Zn$ ферритам растворимые добавки применяют в составе комплекса [27, 171, 183], в который входят добавки, предназначенные для целенаправленного снижения вихретоковых магнитных потерь путем повышения удельного электрического сопротивления границ зёрен.

1.5.3 Добавки, концентрирующиеся на границах зёрен $Mn-Zn$ ферритов

Добавки, катионы которых концентрируются вдоль зёренных границ или образуют частицы второй фазы на границах зёрен $Mn-Zn$ феррита, применяются, в первую очередь, для получения мелкозернистой структуры и снижения потерь на вихревые токи за счёт увеличения удельного электрического сопротивления. В работе *H. Takechi* и соавторов [185] изучено влияние малых концентраций (100 ppm) добавок двадцати одного вида с различной температурой плавления и ионными радиусами. Показано, что добавки с высокой температурой плавления эффективно подавляют миграцию границ зёрен и позволяют получать ферриты с мелкозернистой структурой. При этом добавки с ионным радиусом, близким к иону Fe^{3+} , обеспечивали повышение начальной магнитной проницаемости, низкий уровень магнитных потерь при частоте 100 кГц.

Среди множества зернограницных добавок наиболее подробно изучены системы CaO-SiO_2 . В работе *T. Akashi* [15] показано, что совместное введение оксидов CaO и SiO_2 позволяет получить мелкозернистую структуру и высокое удельное сопротивление ферритов за счёт формирования высокоомных фаз на границах зёрен. В то же время *T. Akashi* подчеркивает высокий уровень чувствительности микроструктуры ферритов к концентрации оксидов CaO и SiO_2 . При избытке второго из-за образования легкоплавких соединений формируются аномально крупные зёрна.

Критическая концентрация SiO_2 составляет $\sim 200 \text{ ppm}$ и меняется в зависимости от содержания CaO . Так, *G. Jeong* и *S. Kim* показали [55], что для начала вторичной рекристаллизации достаточно 110 ppm SiO_2 при 800 ppm CaO . Позднее сегрегация фаз CaO и SiO_2 на границах зёрен была доказана в работе [186]. В работе *S. Che* с соавторами [187] показано, что в процессе спекания при нагреве выше 1000°C кальций растворяется и равномерно распределяется в Mn-Zn феррите. Выделение этого элемента на границах зёрен начинается на этапе охлаждения материала, причем особенно активно при температурах менее 1100°C .

Влияние CaO на зёрненную структуру определяется не только его концентрацией и количеством SiO_2 , но также температурой спекания. В работе *Y. Cai* и соавторов [188] показано, что при температуре спекания ниже 1277°C добавка CaO подавляет миграцию границ зёрен, а при большей температуре формирует жидкую фазу, что способствует ускоренному росту зёрен.

Методами просвечивающей электронной микроскопии и анализа спектров импеданса зафиксировано высокое электрическое сопротивление зернограницных слоёв, обогащённых кальцием и кремнием [17]. Связанное с этим значительное снижение магнитных потерь в Mn-Zn ферритах отражено в большом количестве исследований [38, 189]. В то же время показано, что добавка CaO значительно снижает магнитную проницаемость Mn-Zn ферритов. Связано это с уменьшением среднего размера зёрен и усилением

закрепления доменных стенок на границах зёрен [15, 21]. Аналогичное влияние введение фазы CaO оказывает на плотность ферритов.

При введении в феррит оксида Nb_2O_5 на границах зёрен Mn-Zn феррита обнаруживаются катионы Nb^{5+} . По данным *H. Inaba* с соавторами [190], ниобий концентрируется на границах зёрен, формирует высокоомный межзёренный слой и снижает магнитные потери примерно на 10 % в зоне частот ниже 200 кГц. Однако при этом снижается магнитная проницаемость материала. В последующей работе этой группы авторов [191] показано, что сегрегация катионов Nb^{5+} на границах зёрен также препятствует растворению катионов Ca^{2+} в кристаллической решетке феррита. Это, в свою очередь, повышает электрическое сопротивление границ зёрен, снижает вихрековые и остаточные магнитные потери.

Позднее, анализируя спектры импеданса, было доказано, что введение Nb_2O_5 сопровождается повышением сопротивления именно межзёренных областей Mn-Zn феррита [192]. Методом просвечивающей электронной микроскопии в режиме *EDX* сегрегация Nb на границах зёрен Mn-Zn феррита была зафиксирована в работе [17]. В то же время *V. T. Zaspalis* с соавторами [193] выявили склонность ниобия к сегрегации в тройных стыках границ зёрен, особенно при введении более 200 ppm порошка Nb_2O_5 . Такой характер структурных преобразований приводит к неравномерному закреплению границ зёрен при спекании и проявлению вторичной рекристаллизации, что сопровождается снижением удельного сопротивления и увеличением магнитных потерь.

К числу зернограницных добавок можно отнести также оксид ZrO_2 , который по данным ряда работ [194–196] формирует на границах зёрен фазу $t\text{-ZrO}_2$. В то же время, в отличие от фаз CaO , SiO_2 , Nb_2O_5 , на границах зёрен исследователи наблюдали не непрерывные аморфные слои, а дискретные наноразмерные частицы диоксида циркония. При этом в литературе не сформировано единое мнение о растворимости катионов Zr^{4+} в Mn-Zn феррите. Часть исследователей утверждает, что растворимость циркония в феррите

полностью отсутствует. *Y. Lin* с соавторами [194] подтверждают этот тезис сохранением неизменного параметра кристаллической решетки в *Mn-Zn* феррите с содержанием добавки ZrO_2 до 15 масс. % после 20 ч выдержки при 1400 °C.

В то же время в других работах увеличение электрического сопротивления, магнитной проницаемости, индукции насыщения, размера зёрен и плотности ферритов в результате введения добавки ZrO_2 объясняют растворением катионов Zr^{4+} в шпинели [39, 130, 195, 197]. Авторы работы [197] подтверждают эффект растворения катионов Zr^{4+} непрерывным ростом параметра решетки феррита с увеличением концентрации ZrO_2 . В литературе не сформировано единого представления и о влиянии этой добавки на формирование зёрненной структуры ферритов.

Авторы работы [194] утверждают, что введение фазы ZrO_2 не сдерживает рост зёрен вплоть до 5 масс. %. В исследовании [198] на примере *Ni-Zn* ферритов и в [39] на примере *Mn-Zn* ферритов также не зафиксировано влияние диоксида циркония на зёрненную структуру. При этом показано [195], что в диапазоне 200-400 ppm фаза ZrO_2 сдерживает рост зёрен феррита, однако при увеличении концентрации добавки это влияние снижается. Непрерывное увеличение размеров зёрен при введении ZrO_2 показано в работе *L. Li* и соавторов [197].

В то же время результаты исследований, свидетельствующие об увеличении магнитной проницаемости и удельного электрического сопротивления и снижении магнитных потерь при введении малых концентраций ZrO_2 , позволяют рассматривать эту добавку как эффективный способ комплексного повышения магнитных свойств силовых *Mn-Zn* ферритов. Температура плавления фазы ZrO_2 значительно превышает температуру спекания *Mn-Zn* ферритов.

В литературе не найдены данные о формировании легкоплавких фаз на основе циркония с основными и примесными составляющими *Mn-Zn* ферритов [199–203]. В связи с этим добавка ZrO_2 не должна способствовать

неконтролируемому жидкофазному спеканию, что часто приводит к аномальному росту зёрен, как это показано во многих исследованиях на примере как классических жидкофазных добавок (Bi_2O_3 , V_2O_5 [123, 170]), так и схожих по механизму действия $CaO-SiO_2$ [15, 130, 131]. Так, согласно данным *M. Yan, D. Johnson* [130], исследовавших влияние большого количества добавок с разными механизмами действия, диоксид циркония является одной из немногих составляющих, которая не провоцирует рост аномально крупных зёрен (рисунок 1.16).

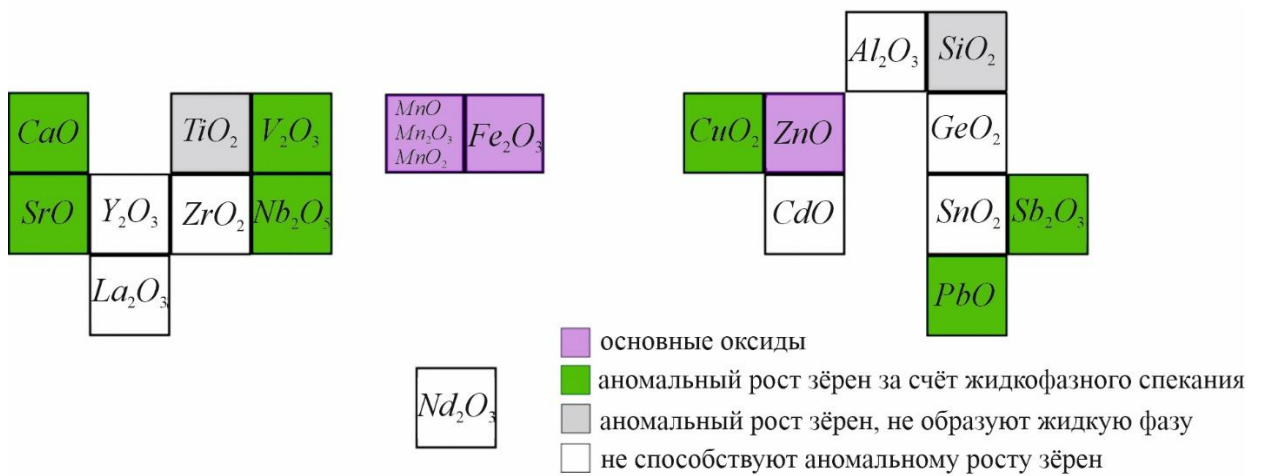


Рисунок 1.16 – Влияние добавок на формирование аномально крупных зёрен в *Mn-Zn* ферритах [130]

На рисунках 1.17 – 1.18 показано влияние добавок различных классов веществ на начальную магнитную проницаемость и магнитные потери *Mn-Zn* ферритов (расшифровки обозначений приведены в таблицах 1.5, 1.6).

Из представленных зависимостей можно сделать вывод о том, что для большинства добавок максимальная магнитная проницаемость и минимальные магнитные потери достигаются при различных концентрациях веществ. То есть введение добавок не всегда позволяет достичь комплексного повышения свойств ферритовой керамики, что зачастую связано с формированием таких дефектов структуры, как аномально крупные зёрна и внутризёрненная пористость.

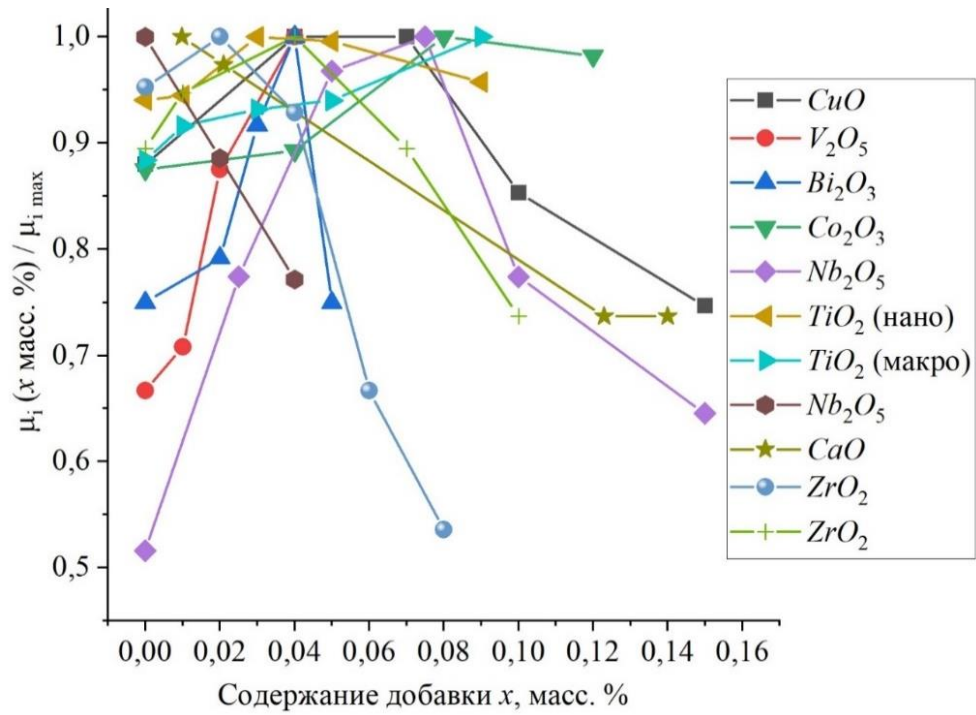


Рисунок 1.17 – Влияние содержания добавок на относительную начальную магнитную проницаемость μ_i (относительно наибольшего значения в серии образцов)

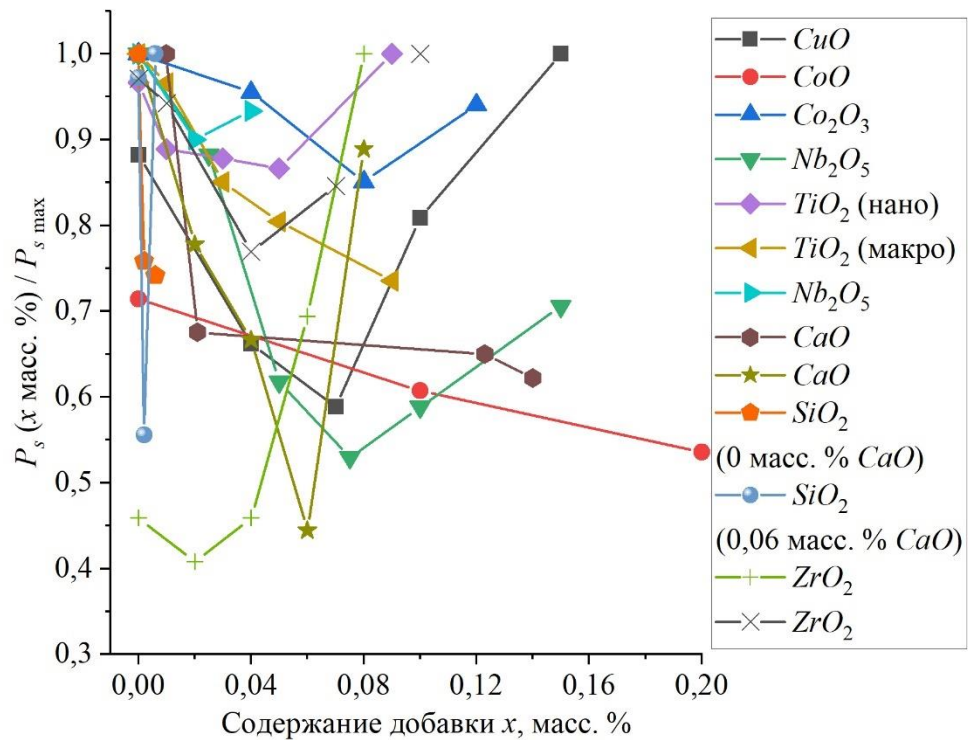


Рисунок 1.18 – Влияние содержания добавок на магнитные потери P_s (относительно наибольшего значения в серии образцов)

Таблица 1.5 – Расшифровка обозначений на рисунке 1.17

Обозначение	Добавка	Примечание	Источник
	CuO		[50]
	V_2O_5		[123]
	Bi_2O_3		[53]
	Co_2O_3		[176]
	Nb_2O_5		[178]
	TiO_2 (нано)	Частицы порошка TiO_2 нанометровых размеров	[179]
	TiO_2 (макро)	Частицы порошка TiO_2 макрометровых размеров	[179]
	Nb_2O_5		[193]
	CaO		[21]
	ZrO_2		[195]
	ZrO_2		[197]

Таблица 1.6 – Расшифровка обозначений на рисунке 1.18

Обозначение	Добавка	Примечание	Источник
	CuO		[50]
	CoO		[174]
	Co_2O_3		[176]
	Nb_2O_5		[178]
	TiO_2 (нано)	Частицы порошка TiO_2 нанометровых размеров	[179]
	TiO_2 (макро)	Частицы порошка TiO_2 макрометровых размеров	[179]
	Nb_2O_5		[193]
	CaO		[21]
	CaO		[55]
	SiO_2 (0 масс. % CaO)	В материал не вводилась добавка CaO	[55]
	SiO_2 (0,06 масс. % CaO)	В материал вводилась 0,06 масс. % CaO	[55]
	ZrO_2		[195]
	ZrO_2		[197]

Подобные дефекты особенно часто проявляются в системах с добавками, инициирующими жидкофазное спекание (V_2O_5 , Bi_2O_3 , CuO и другие). Наиболее эффективными для снижения магнитных потерь являются добавки, изменяющие состояние границ зёрен. В то же время в такой распространённой системе как $CaO-SiO_2$ наблюдается значительное взаимное влияние материалов. Комплексное повышение свойств наблюдается в узком диапазоне концентраций SiO_2 . Это связано с возможностью формирования легкоплавких фаз в системе $CaO-SiO_2$ с $Mn-Zn$ ферритом, что вызывает аномальный рост зёрен и значительное снижение магнитных свойств. Технологическое ограничение применения этих добавок часто связано с высокой концентрацией примесей Ca , Si в марганецсодержащем сырье.

Следует отметить, что, в отличие от наиболее близкой по влиянию на свойства и механизму действия добавки CaO , диоксид циркония не содержится в коммерчески доступных солях, карбонатах и оксидах марганца. Это позволяет более точно контролировать концентрацию и распределение добавок. На основании анализа графиков, представленных на рисунках 1.17 – 1.18, можно отметить, что области минимальных магнитных потерь и высокой начальной магнитной проницаемости для $Mn-Zn$ ферритов с добавкой ZrO_2 в значительной степени перекрываются. Это делает актуальным применение диоксида циркония для комплексного повышения свойств ферритов. Кроме того, отмеченное ранее подавление роста зёрен частицами ZrO_2 и его инертность по отношению к основным элементам и примесям сырья для $Mn-Zn$ ферритов свидетельствует о перспективности применения этой добавки в ферритах, полученных из дешевого марганецсодержащего сырья с повышенной концентрацией примесей.

Выводы по разделу 1

Проведенный в диссертационной работе анализ литературных данных показал, что $Mn-Zn$ ферриты широко востребованы в производстве изделий силовой электроники. В связи с ростом рабочих частот переманичивания и

значений токов в электронике актуальной является задача по комплексному повышению свойств *Mn-Zn* ферритов. Анализ зависимостей функциональных свойств и характеристик микроструктуры ферритов от их химического состава и режимов технологического процесса позволил выделить перспективные направления разработки *Mn-Zn* ферритов с высоким уровнем свойств.

1. Целью технологического процесса производства силовых *Mn-Zn* ферритов с низким уровнем высокочастотных потерь является получение материалов с минимальным размером зёрен, обеспечивающим требуемый уровень магнитной проницаемости, равномерным распределением зёрен по размерам, минимальным количеством внутризёренных пор, высоким электрическим сопротивлением границ зёрен.

2. Свойства исходных порошков, используемых в технологическом процессе, определяют фазовый состав, дисперсность, реакционную способность, степень агрегации и наличие примесей в материалах на всех этапах изготовления ферритов. Таким образом, свойства порошкового сырья определяют зёренную структуру, пористость, состояние границ зёрен, а, следовательно, и магнитные свойства *Mn-Zn* ферритов.

3. Марганецсодержащее сырьё оказывает сложное влияние на структуру и свойства *Mn-Zn* ферритов, что объясняется сочетанием множества технологических факторов, в том числе большим количеством химических форм, разнообразием полиморфных модификаций оксидов, нестабильностью валентного состояния катионов марганца при спекании и относительно высоким содержанием примесей. Влияние марганецсодержащего сырья на структуру и свойства ферритов по сравнению с железосодержащим изучено в меньшей степени.

4. Применяемые в технологии ферритов порошки оксидов и карбонатов марганца отличаются высокой концентрацией примесей *Ca*, *Si*, *Na* и *K*, которые могут являться причиной аномального роста зёрен и снижения магнитных характеристик *Mn-Zn* ферритов. Разброс литературных данных не позволяет однозначно оценить влияние морфологических характеристик и

концентрации примесей в марганецсодержащем сырье на структуру и свойства ферритов.

5. В последние десятилетия существенно возросло количество работ по химическому синтезу порошков *Mn-Zn* ферритов, позволяющему получать материалы с низким содержанием примесей, контролируемой формой и размером частиц. При производстве *Mn-Zn* ферритов целесообразно применять методы осаждения частиц из растворов. В значительной части выполненных работ объектами исследований являлись сами порошки и их магнитные характеристики. В связи с этим актуальной прикладной и научной задачей является изучение особенностей формирования зёрненной структуры и магнитных свойств *Mn-Zn* ферритов в зависимости от морфологических характеристик порошков оксидов марганца, полученных осаждением из раствора.

6. С целью формирования требуемой микроструктуры и повышения магнитных свойств *Mn-Zn* ферритов применяют микродобавки различных материалов. Основные механизмы их действия связаны с формированием жидкой фазы при спекании, изменением магнитных и электрических характеристик при растворении в кристаллической решетке феррита и с изменением состояния границ зёрен.

7. К числу наиболее перспективных с позиции комплексного повышения свойств *Mn-Zn* ферритов относятся модифицирующие добавки, позволяющие одновременно ограничивать рост зёрен, увеличивать их электрическое сопротивление, а также препятствовать развитию процесса вторичной рекристаллизации. Среди известных модификаторов, не провоцирующих аномальный рост зёрен феррита, перечисленным требованиям удовлетворяет оксид ZrO_2 . Разброс данных, содержащихся в литературных источниках, не позволяет однозначно оценить влияние диоксида циркония на структуру и свойства *Mn-Zn* ферритов, а также предсказать его взаимодействие с примесями, присутствующими в исходном порошковом сырье.

2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Во втором разделе диссертационной работы описаны исходные материалы, используемые для получения экспериментальных образцов. Представлены режимы химического синтеза порошков оксидов марганца, методы анализа свойств порошков. Описана технология получения *Mn-Zn* ферритовых сердечников с использованием коммерческих и синтезированных порошков, а также методы анализа микроструктуры и свойств.

2.1 Материалы, используемые для проведения исследований

В качестве исходных материалов использовали порошки $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ марки ММ-2 квалификации «ч» по ТУ 2611-022-05761270-2002, ZnO квалификации «х.ч.» по ГОСТ 10262-73, MnCO_3 квалификации «ч» по ГОСТ 7205-77. Для химического синтеза марганецсодержащих порошков применяли сульфат марганца $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ квалификации «ч.д.а.» по ГОСТ 435-77. Получение марганецсодержащего сырья из порошка $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ проводили методами осаждения и золь-гель синтеза. Для получения *Mn-Zn* ферритов с добавками CaO и ZrO_2 в суспензии на этапе помола ферритизированных смесей вводили порошки CaCO_3 квалификации «ч.д.а.» и $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ квалификации «х.ч.».

Содержание примесей в исходных порошках было определено методом атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) на установке с дуговым разрядом Гранд-Экспресс (ВМК-Оптоэлектроника). Анализируемые порошковые пробы смешивали с 90 масс. % буферного порошка для компенсации матричных эффектов. Буферный порошок готовили методом смешивания порошков графита и карбоната лития Li_2CO_3 в сочетании, обеспечивающем 5 масс. % лития в буферном порошке. Количественный анализ примесей (таблица 2.1) проводили методом градуировочных графиков, полученных с

использованием стандартных образцов микропримесей ГСО 8487-2003 (комплект СОГ-37) и ГСО 10777-2016 (комплект СОГ-30).

Таблица 2.1 – Результаты элементного анализа исходных порошков методом АЭС

Порошок	Ca, ppm	Ba, ppm	Si, ppm	Al, ppm
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0	150	100	70
ZnO	0	0	130	30
MnCO_3 (в пересчете на эквивалентное количество MnO)	920	700	110	30
$\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (в пересчете на эквивалентное количество MnO)	110	0	100	10

2.2 Получение экспериментальных материалов

Первый этап экспериментальных исследований в диссертационной работе заключался в изучении влияния режимов осаждения из раствора на фазовый состав и морфологию марганецсодержащих порошков. Порошок $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ растворяли в дистиллированной воде (до концентрации 0,008 - 0,6 моль/л) и при постоянном перемешивании вводили перистальтическим насосом 25 %-ный водный раствор аммиака до достижения pH 10. Скорость введения осадителя варьировали в диапазоне 3,9 - 600 мл/мин.

Полученный осадок подвергали старению в растворе в течение 16 часов при комнатной температуре. После старения осадок отделяли декантацией и промывали 10-кратным объемом дистиллированной воды. Для этого осадок выливали в воронку Бюхнера с фильтром из фильтровальной бумаги марки ФС-III по ГОСТ 12026-76. Воронку помещали в горлышко колбы Бунзена, подключённой к водоструйному насосу для создания пониженного давления и ускорения фильтрации осадка. Также получали серию материалов с дополнительной окончательной промывкой изопропиловым спиртом

(отношение объемов вода и спирта составляло 16:1). Осадок после промывки высушивали при 160 °C в сушильном шкафу VD 23 (*Binder*) и проводили прокалку при 600 - 1000 °C на воздухе в камерной печи СНОЛ 7.2/1100.

Методом дифракции рентгеновского излучения выявляли фазовый состав порошков после сушки и прокалки. Удельную площадь поверхности порошков определяли методом адсорбции-десорбции азота на установке *Sorbi-MS* (МЕТА). Образцы перед измерениями дегазировали в измерительной установке при температуре 200 °C в течение 30 минут. Для наглядного представления зависимости удельной площади поверхности осадков от режимов осаждения были построены контурные карты с цветовой заливкой в программном пакете *Matplotlib*. Переход от набора экспериментальных точек к непрерывному двумерному полю осуществлен методом триангуляции.

Для получения оксида марганца методом золь-гель синтеза порошок $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ растворяли в дистиллированной воде до концентрации 0,5 моль/л, добавляли лимонную кислоту и 25 %-ный водный раствор аммиака до достижения *pH* 7. Полученный раствор высушивали при 100 °C и получали порошок, который прокачивали при 600 °C для протекания реакции синтеза оксида марганца. Полученный порошок прокачивали при 1000 °C в течение 2 ч на воздухе.

На втором этапе экспериментальных исследований изучали влияние фазового состава и морфологии марганецсодержащих порошков на протекание фазовых превращений и дисперсность порошковых смесей в процессе ферритизации. Смеси порошков $\alpha-Fe_2O_3$, ZnO и марганецсодержащей составляющей получали диспергированием в шаровой мельнице и сублимационной сушкой суспензий. В качестве марганецсодержащей составляющей использовали порошок карбоната марганца $MnCO_3$, порошки $\alpha-Mn_2O_3$ с удельной площадью поверхности 1,1 - 14,3 м²/г, полученные осаждением из раствора и прокалкой, а также с использованием золь-гель синтеза и прокалки при 1000 °C порошка $\alpha-Mn_3O_4$.

Ферритизацию полученных порошковых смесей проводили в камерной печи в воздушной среде с выдержкой при 400 - 1000 °С в течение 2 часов и закалкой на воздухе при комнатной температуре для предотвращения распада метастабильных фаз. С целью анализа распада фазы феррита при медленном охлаждении на воздухе отдельную серию порошковых смесей ферритизировали при 1000 °С и охлаждали с печью. Определяли фазовый состав и удельную площадь поверхности порошковых смесей после термической обработки.

Технологический процесс получения спечённых *Mn-Zn* ферритовых сердечников включал следующие этапы: получение порошковых смесей исходных составляющих, ферритизация, измельчение порошков после ферритизации, гранулирование, формообразование, спекание.

2.2.1 Получение порошковых смесей и их ферритизация

Для получения смесей готовили 50 %-ную водную суспензию из марганецсодержащего порошка, α - Fe_2O_3 , ZnO . Исходные порошки смешивали в соотношении, необходимом для получения ферритов состава Fe_2O_3 54,5 мол. %, ZnO 11,65 мол. %, MnO 33,85 мол. %. В качестве диспергатора вводили 50 %-ный водный раствор двухзамещённого цитрата аммония в количестве 4 масс. %. Порошки смешивали в шаровой мельнице МШЛ-1П (Промстроймаш) со скоростью вращения барабана 90 об/мин в течение 5 часов с применением мелющих тел из стали ШХ15 (шариков диаметром 8 мм). Для оценки влияния материала мелющих тел на формирование структуры и свойств ферритовой керамики была получена серия образцов с применением мелющих тел из ZrO_2 диаметром 3 мм. Данные эксперименты описаны в разделе 4.3 диссертационной работы. Суспензии высушивали методом сублимации на установке *Scientz 10 ND* при давлении 5 Па с подогревом среды до 65 °С.

Ферритизацию порошковых смесей проводили в тиглях из оксида алюминия Al_2O_3 в камерной печи СНОЛ 7.2/1100 в воздушной среде.

Осуществляли нагрев материала со скоростью 5 °С/мин, выдержку при 1000 °С в течение 2 часов, охлаждение с печью.

2.2.2 Измельчение порошков после ферритизации

Из порошковых смесей после ферритизации готовили 50 %-ные суспензии с дистиллированной водой. В качестве диспергатора вводили 50 %-ный водный раствор двухзамещённого цитрата аммония в количестве 4 масс. %. В порошковую смесь перед помолом вводили добавки порошков CaCO_3 для серий образцов, описанных в разделе 4.2 диссертационной работы, и $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ для серий образцов, описанных в разделе 4.3. Помол порошков проводили в шаровой мельнице со скоростью вращения барабана 90 об/мин в течение 5 часов с применением мелющих тел из стали ШХ15 диаметром 8 мм. Для оценки влияния материала мелющих тел на формирование структуры и свойств ферритовой керамики получена серия образцов с применением мелющих тел из ZrO_2 диаметром 3 мм. Данные эксперименты описаны в разделе 4.3 диссертационной работы.

2.2.3 Гранулирование и прессование порошков

С целью формирования гранул для повышения технологических свойств порошков при формообразовании в суспензии после помола вводили 1 масс. % поливинилового спирта (в форме 10 %-ного водного раствора) в качестве связующего и 1 масс. % полиэтиленгликоля (ПЭГ-400) в качестве пластификатора. Грануляцию проводили методом выпаривания дисперсионной среды при температуре не более 110 °С. Сухую массу после выпаривания влаги измельчали в керамической ступке. Методом просеивания на системе вибросит Вибропривод ВПС (Вибротехник) получали гранулы размером 100 - 250 мкм. Для обеспечения требуемого уровня пластичности гранул порошок насыщали влагой в эксикаторе в течение 1 суток до достижения влажности $1,5 \pm 0,2$ %. Влажность определяли с использованием анализатора Эвлас-2М. Навеску пробы высушивали при температуре 110 °С.

Значение влажности определяли по значениям массы навески до и после высушивания.

Формообразование проводили методом одноосного прессования на универсальной испытательной установке *Instron 3369* при давлении 100 МПа. Получали кольцевые образцы с внешним диаметром 24,2 мм, внутренним диаметром 12 мм и высотой 4,7 мм.

2.2.4 Спекание

Предварительную термическую обработку компактов с целью выжигания органических добавок проводили в камерной печи СНОЛ 7.2/1100 в воздушной среде со скоростью нагрева и охлаждения 5 °С/мин, с выдержками в течение 1 часа при 100 °С, 250 °С, 350 °С, 450 °С.

Спекание компактов проводили в трубчатой вакуумной печи ПТ-1700 (*MufLab*). Скорость нагрева и охлаждения при всех режимах спекания составляла 5 °С/мин. Выдержку проводили при 1200 - 1340 °С в течение 3-6 часов. Образцы охлаждали в среде с контролируемым давлением воздуха для предотвращения распада фазы шпинели вследствие окисления. Давление контролировали вакуумметром Мерадат-ВИТ19ИТ2 таким образом, чтобы обеспечить соответствие парциального давления кислорода pO_2 в камере печи соотношению 2.1 [100]:

$$\log (pO_2) = C + (-14500/T) \quad (2.1)$$

где T – температура в К;

C – коэффициент, значение которого в зависимости от режима охлаждения составляло 7 или 7,38.

Серию образцов для анализа микроструктуры, описанной в разделе 4.2 диссертационной работы, получали спеканием в воздушной среде в камерной печи ЭКПС-10 при температуре 1200 - 1300 °С с выдержкой 3 - 6 часов. Для предотвращения распада шпинели охлаждение проводили на воздухе при комнатной температуре.

2.3 Рентгенофазовый анализ

Дифракционные картины образцов получали на θ - θ дифрактометре *POWDIX 600 (Adwin)* с использованием $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ -излучения (напряжение 40 кВ, ток 15 мА). Съемку порошковых образцов проводили в геометрии на отражение без монохроматизации падающего и отраженного излучения с вращением кюветы с анализируемым образцом со скоростью 30 об/мин. Дифракционные картины регистрировались в непрерывном режиме с шагом $2\theta = 0,01^\circ$ и скоростью сканирования $0,01^\circ/\text{сек}$.

Также получали дифракционные картины с использованием источника синхротронного излучения в режиме на просвет на ускорительном комплексе ВЭПП-4 (ИЯФ СО РАН). Длина волны составляла 0,0178 нм. Размер пучка составлял 200×200 мкм. Для регистрации дифракционных картин использовался плоский детектор *Mar354s* с размером пикселя 100×100 мкм и диаметром области сканирования 345 мм. Полученные дифракционные картины были приведены к линейной форме путем азимутального интегрирования с использованием программного обеспечения *PyFAI (Fast Azimuthal Integration)*.

Идентификацию фаз анализируемых образцов проводили с использованием базы данных *ICDD PDF4+*. Количественный фазовый состав порошков определяли методом полнопрофильного анализа по Ритвельду с использованием программного обеспечения *Maud 2.9993* [204].

2.4 Измерение кажущейся плотности и открытой пористости

Кажущуюся плотность и открытую пористость керамики определяли в соответствии с ГОСТ 2409-2014 [205] с использованием аналитических весов *Vibra HT224RCE* с комплектом оснастки для гидростатического взвешивания. Предварительно взвешивали сухие образцы на воздухе, затем с целью заполнения открытых пор проводили кипячение образцов в воде в течение 1 часа. Далее определяли массу образцов, насыщенных влагой.

Кажущуюся плотность рассчитывали по формуле 2.2:

$$\rho_{\text{каж}} = \frac{m_{\text{с}}}{m_{\text{н}} - m_{\text{в}}} \text{ г/см}^3, \quad (2.2)$$

где $m_{\text{с}}$ – масса сухого образца, г;

$m_{\text{н}}$ – масса образца, насыщенного жидкостью и измеренного на воздухе, г;

$m_{\text{в}}$ – масса образца, насыщенного жидкостью и измеренного в воде, г.

Для определения относительной плотности, которая является отношением кажущейся плотности к плотности бездефектного монокристалла исследуемого вещества, использовали уравнение 2.3:

$$\rho_{\text{относ}} = \frac{\rho_{\text{каж}}}{\rho_{\text{теор}}} \cdot 100 \%, \quad (2.3)$$

где $\rho_{\text{каж}}$ – кажущаяся плотность образца, г/см³;

$\rho_{\text{теор}}$ – теоретическая плотность исследуемого материала, г/см³.

Теоретическую плотность *Mn-Zn* ферритов исследуемого состава определяли по литературным данным.

Открытую пористость рассчитывали по уравнению 2.4:

$$P_o = \frac{m_{\text{н}} - m_{\text{с}}}{m_{\text{н}} - m_{\text{в}}} \cdot 100 \% \quad (2.4).$$

2.5 Исследование микроструктуры

Зёрненную структуру спечённых экспериментальных образцов исследовали на шлифах. Образцы для подготовки шлифов вырезались из спечённых кольцевых сердечников на станке *Minitom*, обеспечивающем возможность малодеформационного резания металлов и керамик. На установке *Buehler Automet Pro* проводили шлифование на алмазных кругах с размером частиц абразива 120 и 60 мкм, полирование на алмазных суспензиях с размером частиц 9, 6, 3 мкм. Для выявления зёрненной структуры проводили травление образцов концентрированной плавиковой кислотой.

2.5.1 Оптическая и растровая электронная микроскопия

Структурные исследования шлифов экспериментальных материалов проводили на световом микроскопе *Carl Zeiss Axio Observer Z1m*. На

полученных изображениях определяли средний размер и распределение размеров зёрен мелкозернистой матрицы, объемную долю и средний размер аномально крупных зёрен с использованием программного обеспечения *DLgram* [206]. Тонкую структуру и элементный состав локальных областей материала исследовали на растровом электронном микроскопе *Carl Zeiss EVO 50 XVP* методом энергодисперсионного микрорентгеноспектрального анализа с использованием детектора *INCA X-ACT (Oxford Instruments)*.

Анализ кристаллографической ориентации зёрен и построение гистограмм углов разориентировки проводили методом дифракции обратно рассеянных электронов с использованием растрового электронного микроскопа *Carl Zeiss Sigma 300* с приставкой для анализа картин дифракции обратно рассеянных электронов *Oxford Instruments HKL Channel 5*. Поверхностный слой материала, деформированный в процессе механического полирования, предварительно удаляли ионным пучком на установке *Technoorg Linda SEMPRep2*.

Тонкую структуру порошков оксидов марганца после осаждения из раствора и прокалки исследовали на растровом электронном микроскопе *Carl Zeiss Merlin*. С использованием установки для нанесения покрытий *NSC DSCR (ИНСКАН)* на исследуемые порошки напыляли слой золота.

2.5.2 Просвечивающая электронная микроскопия

Для анализа тонкой структуры, определения фазового состояния и химического состава зёрен и межзёренных областей феррита проводили исследования на просвечивающем электронном микроскопе *FEI Tecnai 20 G2 TWIN* с приставкой для микрорентгеноспектрального анализа. Анализировались образцы в виде тонких фольг. Для подготовки фольг на алмазном абразивном круге из образцов вырезали цилиндры диаметром 3 мм и шлифовали до толщины ~ 100 мкм. Далее на установке *Gatan Dimple Grinder 656* с использованием алмазных суспензий утоняли

центральную часть образцов до толщины ~ 20 мкм. Для получения отверстия с прозрачными для электронного пучка краями проводили ионное утонение на установке *Gatan PIPS 659*.

2.6 Измерение магнитных свойств

Для определения температурных зависимостей начальной магнитной проницаемости на спечённые кольцевые сердечники наносили изоляционное покрытие из политетрафторэтиленовой ленты и формировали обмотку из 20 витков медного кабеля ПЭТВ-2 диаметром 0,5 мм. Индуктивность L катушки измеряли с использованием LCR -метра *TH2840B (Tonghui)* при частоте перемангничивания 10 кГц. Температурные зависимости индуктивности в диапазоне 25 – 175 °С измеряли в камере тепла-холода-влажности *ERSTVAK EVCLIM KTXB-64-D*. Начальную магнитную проницаемость μ_i образцов рассчитывали по формуле 2.5:

$$\mu_i = \frac{L \frac{D+d}{2} \cdot 10^7}{4 \frac{D-d}{2} h N^2} \quad (2.5)$$

где L – индуктивность катушки, Гн;

D – наружный диаметр образца, м;

d – внутренний диаметр образца, м;

h – высота образца, м;

N – число витков обмотки.

Для построения петель гистерезиса и определения магнитных характеристик кольцевых сердечников с обмоткой использовали B - H анализатор *DX-2012SA (DEXINMAG)*. Максимальную магнитную индукцию B_m и коэрцитивную силу H_c измеряли при напряженности электромагнитного поля $H_m = 1200$ А/м и частоте перемангничивания 10 кГц. Строили зависимости магнитных потерь P_s от частоты перемангничивания f в диапазоне 50 - 500 кГц и от B_m в диапазоне значений от 25 до 400 мТл.

Разделение магнитных потерь P_s на гистерезисную P_h и вихретоковую P_e составляющие проводили методом экстраполяции к нулевой частоте [207,

208]. Графики зависимости P_s/f от f в исследованном диапазоне частот перемагничивания до 500 кГц имеют линейную форму, что свидетельствует о незначительном вкладе остаточных потерь. В связи с этим магнитные потери описываются выражением 2.6:

$$P_s = P_h + P_e = k_h f B_m^n + k_e f^2 B_m^2, \quad (2.6)$$

где k_h, k_e – коэффициенты гистерезисных и вихрековых потерь.

На линейном участке графика P_s/f от f выполняли линейную аппроксимацию и находили свободный член a , соответствующий пересечению прямой с осью ординат, и угловой коэффициент линейной функции b . Гистерезисные потери рассчитывали по формуле 2.7:

$$P_h = f a. \quad (2.7)$$

Вихрековые потери рассчитывали по формуле 2.8:

$$P_e = f^2 b. \quad (2.8)$$

2.7 Измерение температуры Кюри

Температуру Кюри T_c спечённых ферритовых образцов определяли индуктивным методом по зависимости индуктивности L от температуры с использованием LCR -метра $TH2840B$ (*Tonghui*) при частоте перемагничивания 10 кГц [209]. На кольцевые сердечники наносили электроизоляционное покрытие из политетрафторэтиленовой ленты и формировали обмотку из 20 витков медного кабеля ПЭТВ-2 диаметром 0,5 мм. На поверхности каждого образца закрепляли термопару, образец с термопарой помещали в камеру печи СНОЛ 7.2/1100. В процессе нагрева регистрировали зависимость индуктивности обмотки L от показаний термопары. Температуру Кюри определяли графическим методом по участку резкого падения индуктивности. К кривой $L(T)$ проводили две касательные – первую к линейному участку резкого спада индуктивности, вторую - к участку после завершения спада. Температуру, соответствующую точке пересечения указанных касательных, принимали за T_c .

2.8 Измерение электрического сопротивления

Для измерения электрического сопротивления образцов на торцевые поверхности кольцевых сердечников наносили серебряную пасту и проводили сушку при 80 °С. На подготовленные поверхности кольцевых сердечников накладывали полированные дисковые медные электроды с нагрузкой 20 Н. Сопротивление постоянному току измеряли с использованием *LCR*-метра *TH2840B (Tonghui)*. Удельное сопротивление ρ определяли по формуле 2.9:

$$\rho = R \cdot \frac{\pi \cdot D^2 - d^2}{4 \cdot h}, \quad (2.9)$$

где R – сопротивление постоянному току, Ом;

D – наружный диаметр образца, м;

d – внутренний диаметр образца, м;

h – высота образца, м.

3 ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И МОРФОЛОГИИ МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ ПОРОШКОВ Mn-Zn ФЕРРИТОВ

Параметры исходных порошковых компонентов вносят значительный вклад в формирование микроструктуры и свойств *Mn-Zn* керамики. В литературе достаточно подробно отражено влияние дисперсности, формы, фазового состава железосодержащих порошков, как основного и наиболее значимого компонента ферритов.

В то же время разрозненные литературные данные не позволяют сформировать единых представлений о вкладе марганецсодержащих порошков. Это связано с большим количеством возможных валентных состояний марганца, широкой номенклатурой химических форм, применяемых в производстве ферритов, возможностью взаимного растворения и образования нескольких фазовых модификаций.

Наиболее распространёнными в научной литературе способами синтеза порошков соединений марганца являются осаждение из растворов и золь-гель синтез [161]. Несмотря на то, что синтезу этих соединений посвящено большое количество исследований, к настоящему времени не сформировано общей теории, позволяющей надёжно прогнозировать морфологию и фазовый состав получаемых порошков.

Результаты исследований, представленные в третьем разделе диссертационной работы, позволяют расширить представления о влиянии режимов химического синтеза оксида марганца на его структуру, фазовый состав, а также на особенности формирования порошков ферритов, полученных из различных источников марганца.

3.1 Влияние режимов химического осаждения на удельную площадь поверхности, фазовый состав и микроструктуру марганецсодержащего сырья

В данном разделе диссертационной работы представлены результаты исследования порошков оксидов марганца, полученных прямым осаждением из водного раствора $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ 25 %-ным гидроксидом аммония. Из литературы известно [155, 161], что одними из наиболее значимых параметров, оказывающих влияние на формирование фазового состава и структуры осадков, являются концентрация соли в растворе, скорость введения осадителя, продолжительность старения, способ промывки осадков. В то же время сложность протекающих при осаждении процессов и разброс литературных данных не позволяют получать порошки с заранее заданными свойствами лишь на основе известных теоретических моделей. С целью исследования влияния режимов химического осаждения на фазовый состав и морфологию порошков оксида марганца были получены серии порошков:

- с промывкой осадков водой или водой и изопропиловым спиртом;
- с варьированием концентрации соли в растворе и скорости введения осадителя без старения осадков;
- с варьированием концентрации соли в растворе и скорости введения осадителя со старением осадков.

3.1.1 Влияние способа промывки осадков на формирование порошков оксидов марганца

На рисунке 3.1 представлены результаты исследования фазового состава порошков, полученных осаждением из 0,5 М раствора $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ со скоростью введения осадителя 0,6 л/мин, старением в течение 16 ч при 25 °С и промывкой водой (рисунок 3.1, а), а также водой и изопропиловым спиртом (отношение объемов вода/спирт = 16/1) (рисунок 3.1, б).

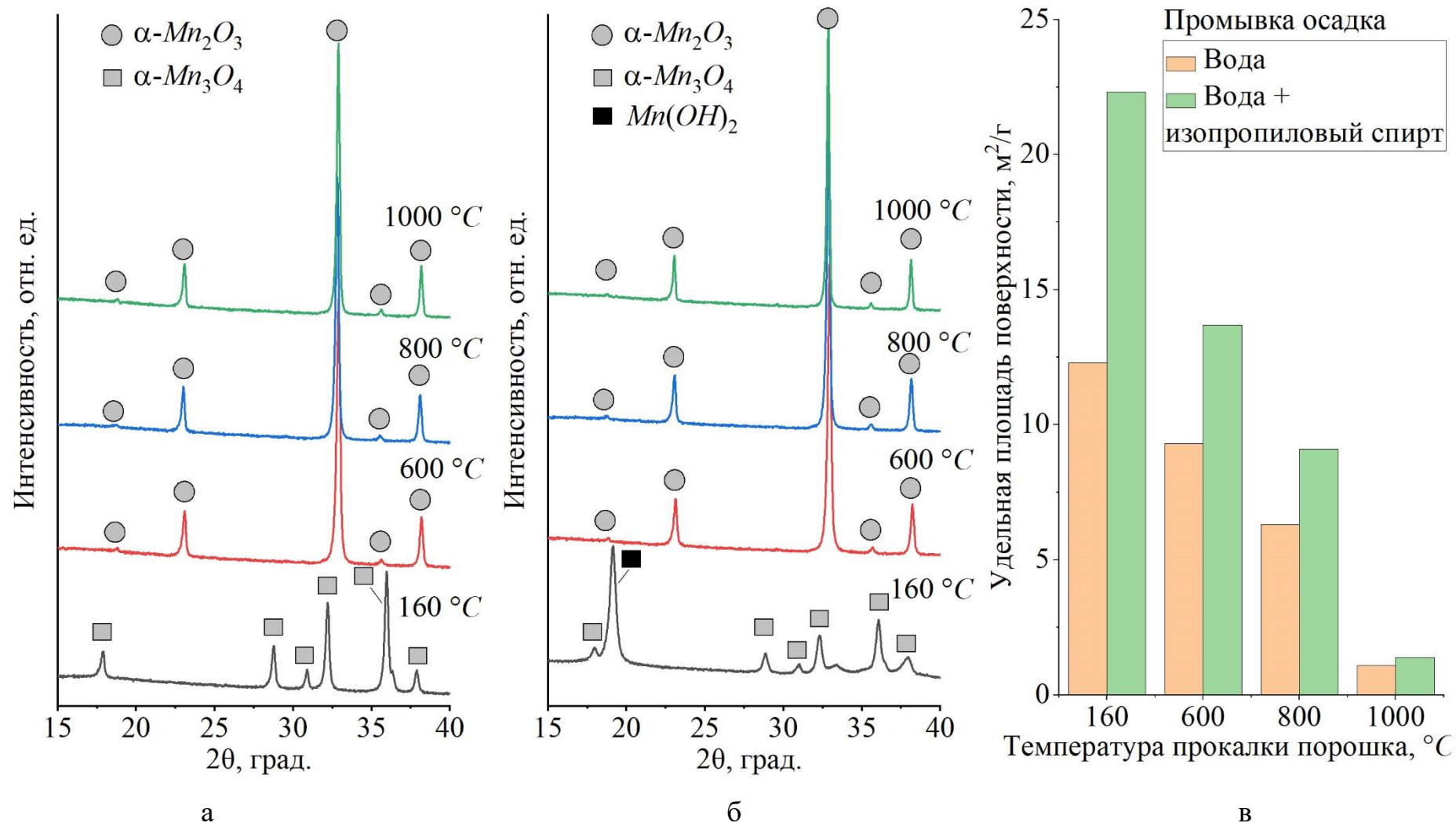


Рисунок 3.1 – Картины рентгеновской дифракции осадков после прокали, полученных промывкой водой (а) и водой и изопропиловым спиртом (б). Удельная площадь поверхности осадков (в)

При отмывке осадка водой и изопропиловым спиртом зафиксировано увеличение удельной площади поверхности порошков после сушки при 160 °C и последующей прокалки при 600 и 800 °C по сравнению с порошками, промытыми водой (рисунок 3.1, в). Наблюдаемый в диссертационной работе эффект согласуется с исследованиями других авторов. Так в работах [210] и [211], добавление этанола в водную суспензию $Mn(OH)_2$, полученную осаждением гидроксидом аммония из раствора сульфата марганца, способствовало увеличению удельной площади поверхности порошков. Y. Tang с соавторами [164] установили, что обработка этанолом предотвращает агломерацию осадков $MnCO_3$ и снижает средний размер частиц порошка после прокалки.

Согласно предложенным в работах [165–167] механизмам, обработка осадков спиртами способствует замене гидроксильных групп на поверхности частиц на этокси-группы, что препятствует построению OH^- мостиков и агломерации частиц. В результате формируются высокодисперсные порошки с высокой удельной площадью поверхности. В работе [212] методом XPS установлено, что обработка осадков гидроксида марганца спиртом замедляет процесс оляции-оксоляции, что выражается в снижении концентрации связей, характерных для оксидов, и увеличению гидроксидной составляющей в продуктах осаждения. Сохранение фазы гидроксида марганца после сушки при 160 °C при промывке осадков спиртом также зафиксировано в диссертационной работе (рисунок 3.1, б).

На рисунке 3.2 показаны участки дифрактограмм порошков после прокалки при 900 °C, полученных с использованием синхротронного излучения с длиной волны 0,267 Å. Оба порошка имеют кристаллическую решетку $\alpha-Mn_2O_3$. Способ промывки не оказал влияния на угловое положение, ширину и форму дифракционных пиков, что указывает на близкие значения

параметров кристаллической решетки, степень кристалличности, и размер областей когерентного рассеяния порошков.

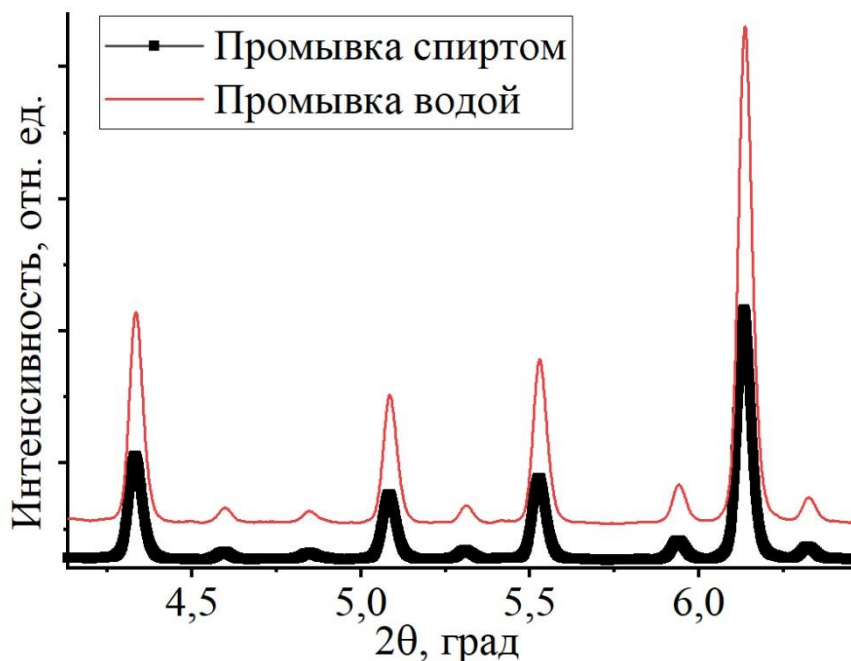


Рисунок 3.2 – Участок дифрактограммы осадков после прокалики при 900 °С, полученный с использованием синхротронного излучения

3.1.2 Влияние режимов осаждения из водных растворов $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ на формирование порошков оксидов марганца

Морфология порошков, получаемых осаждением из раствора, определяется двумя конкурирующими процессами – формированием первичных частиц осадка (нуклеацией) и их ростом. В случае преобладания первого процесса – формируются осадки с высокой удельной площадью поверхности, состоящие из мелких частиц. Из литературы известно [148, 213], что зависимость процессов нуклеации и роста частиц осадков от параметров осаждения неоднозначна. Сложный характер зависимости свойств осадков от режимов осаждения связан с протеканием многоступенчатых и зачастую развивающихся параллельно процессов, таких как формирование нерастворимых солей на основе растворенных ионов металла, переход соли в гидроксид, взаимодействие гидроксида с раствором с образованием соли

[214]. Скорость и направление этих реакций, а следовательно, фазовый состав и морфология осадков, определяются параметрами осаждения.

С целью исследования влияния концентрации раствора соли и скорости введения осадителя на фазовый состав и дисперсность осадков была проведена серия экспериментов по осаждению без старения (таблица 3.1). Для получения порошков, описанных в разделах 3.1.2 – 3.2.3 диссертационной работы, отмывку осадков производили водой и изопропиловым спиртом.

Таблица 3.1 – Режимы химического осаждения без старения осадков

Номер режима	Концентрация соли в растворе, моль/л	Скорость введения осадителя, л/мин
0	0,5	0,6
1	0,5	0,4
2	0,01	0,4
3	0,5	0,005
4	0,01	0,005
5	0,255	0,2
6	0,6	0,2
7	0,008	0,2
8	0,255	0,5
9	0,255	0,004
10	0,255	0,2
11	0,1	0,2

Картины рентгеновской дифракции порошков, полученных осаждением из раствора по режимам 1, 2, 3, 5, 9, после прокалики на воздухе при 160-1000 °С представлены на рисунках 3.3, 3.4. На основании полученных данных построены зависимости удельной площади поверхности осадков от режимов осаждения после прокалики при 600 и 800 °С (рисунок 3.5).

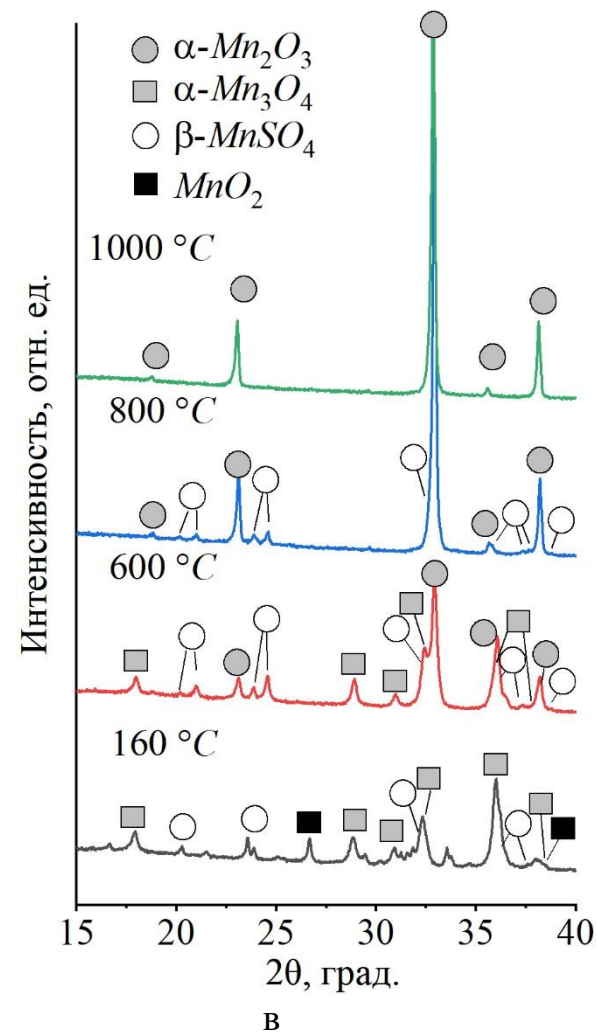
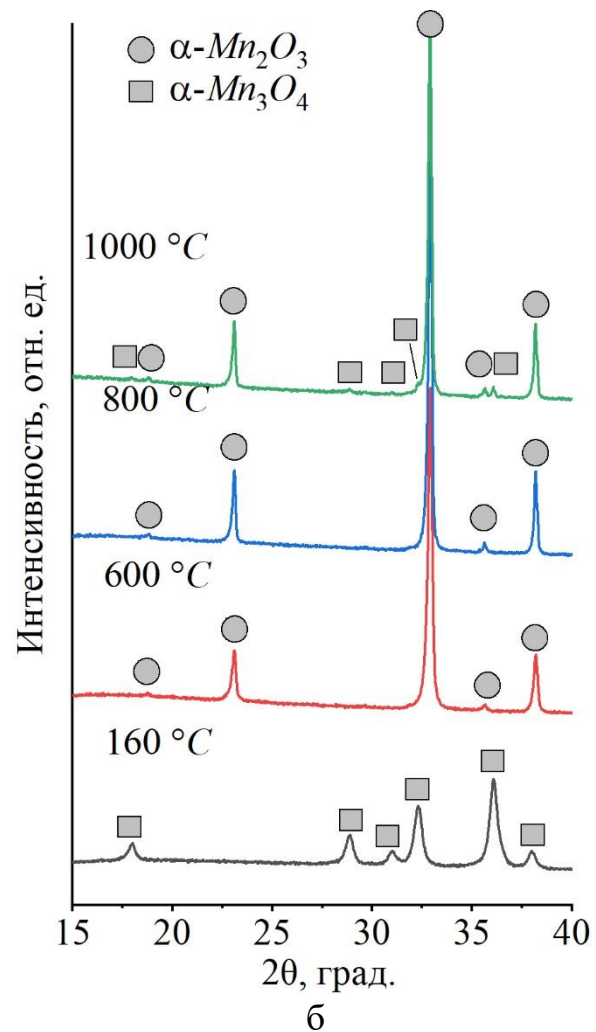
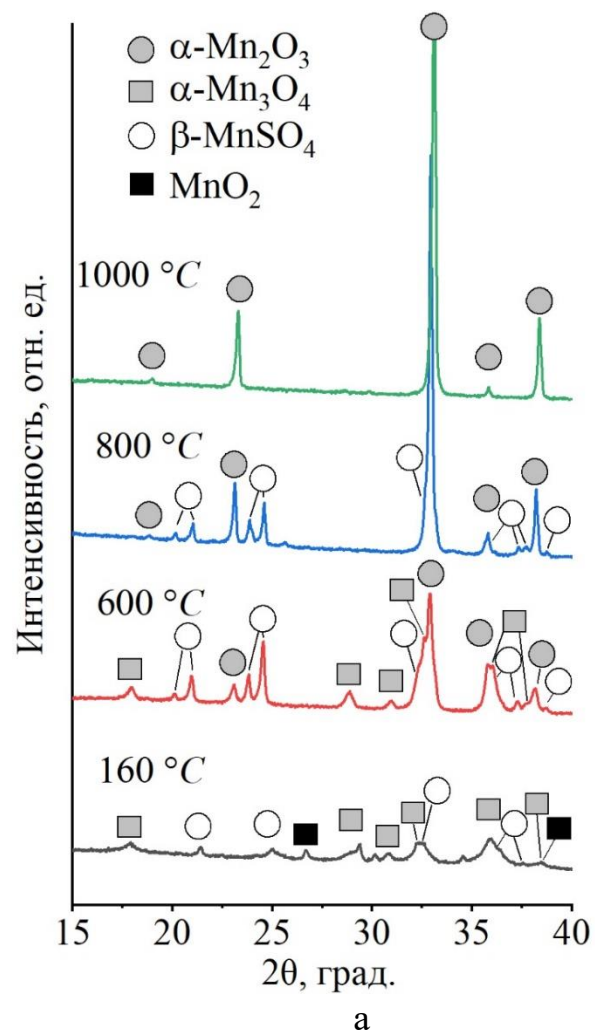
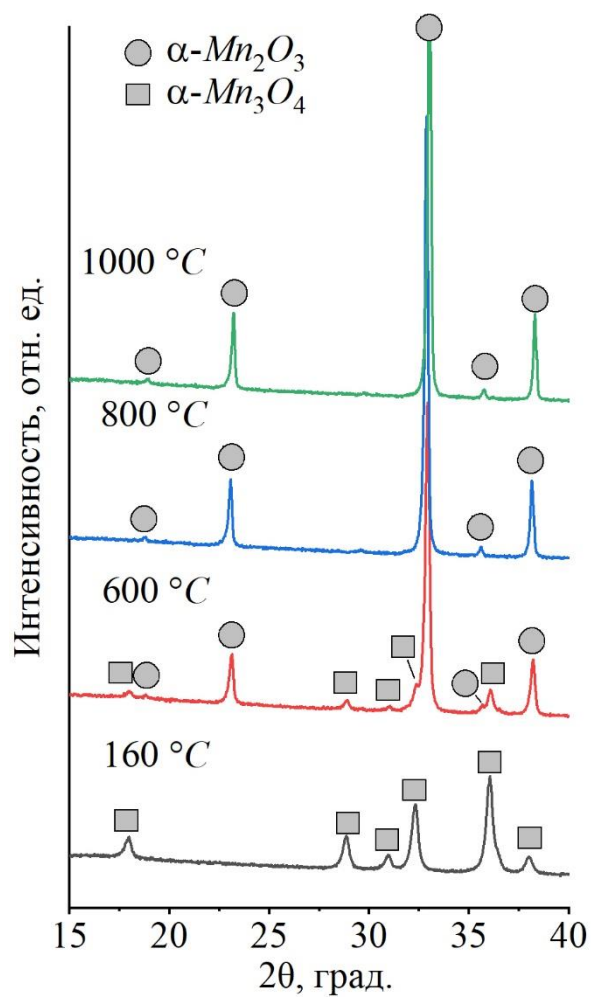
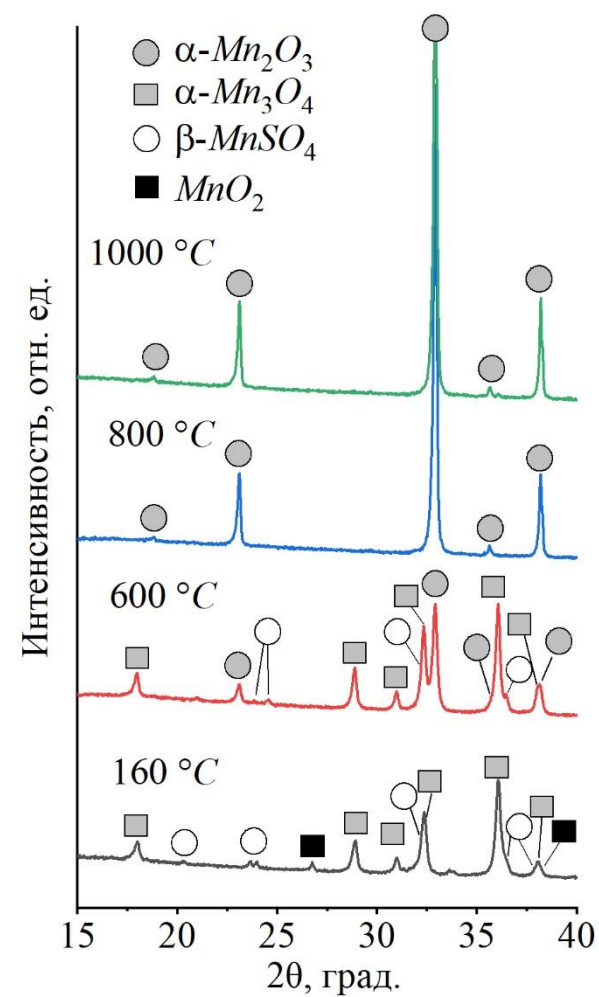


Рисунок 3.3 – Картины рентгеновской дифракции осадков после прокалки, полученных с различной концентрацией соли и скоростью введения осадителя. Режим 1 – 0,5 моль/л, 0,6 л/мин (а), режим 2 – 0,01 моль/л, 0,4 л/мин (б), режим 3 – 0,5 моль/л, 0,005 л/мин (в)

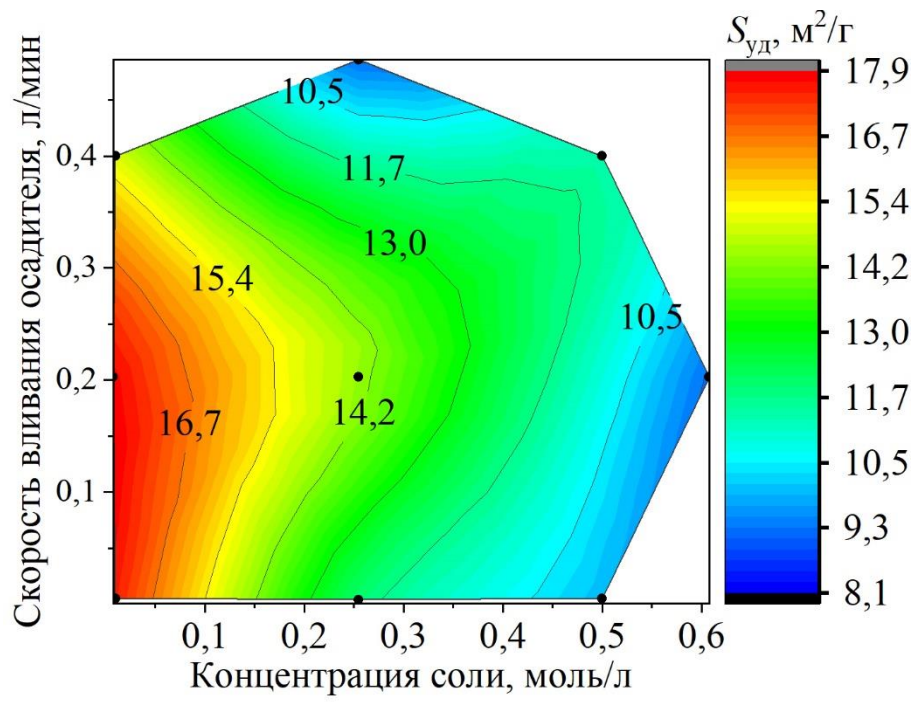


а

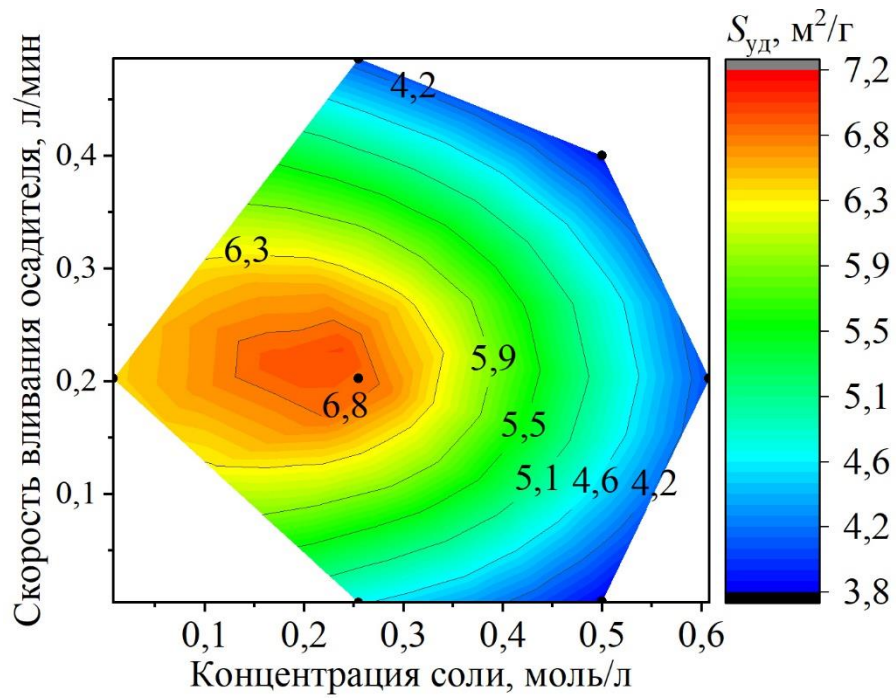


б

Рисунок 3.4 – Картины рентгеновской дифракции осадков после прокалики, полученных с различной концентрацией соли и скоростью введения осадителя. Режим 5 – 0,255 моль/л, 0,2 л/мин (а), режим 9 – 0,255 моль/л, 0,004 л/мин (б)



а



б

Рисунок 3.5 – Зависимость удельной площади поверхности осадков от скорости введения осадителя и концентрации соли после прокалки при 600 °C (а) и 800 °C (б)

Экспериментально установлено, что при наиболее высокой концентрации соли в растворе (0,5 моль/л) независимо от скорости введения осадителя (режимы 1, 3, рисунок 3.3, а, в) в составе осадка после прокалики вплоть до 800 °С сохраняется сульфат марганца, что может быть следствием неполной отмывки осадков от серы. Эти осадки имеют наименьшую удельную площадь поверхности при всех температурах. Авторы работы [215] отмечают, что в условиях высокой концентрации соли процесс коагуляции частиц протекает интенсивнее, формируются более плотные агрегаты с меньшей проницаемостью для воды, что может затруднять удаление ионов SO_4^{2-} в процессе промывки. Увеличение скорости осаждения и уплотнение осадков с ростом концентрации ионов Mn^{2+} в растворе также зафиксировано *J. Нет* в работе [216]. Из работы *D. Harvey* [217] известно, что при увеличении концентрации соли в растворе усиливается захват примесей из маточного раствора при осаждении по таким механизмам, как захват в объеме раствора и поверхностная адсорбция.

Снижение концентрации соли в растворе до 0,25 моль/л привело к более полной отмывке осадка от серы и формированию оксидов марганца без примесей сульфатной фазы после сушки и прокалики (режим 5, рисунок 3.4, а). Удельная площадь поверхность порошка при всех температурах и скоростях введения осадителя при этом увеличилась. Осадок, полученный при минимальной концентрации соли (режим 2, рисунок 3.3, б), имеет наибольшую удельную площадь поверхности при 600 °С и состоит только из оксидных фаз $\alpha-Mn_2O_3$ и $\alpha-Mn_3O_4$. При увеличении температуры прокалики до 800 °С максимум удельной площади поверхности порошка смещается в сторону большей концентрации соли 0,25 моль/л.

Результаты, полученные в диссертационной работе, согласуются с литературными данными. В работах *Q. Zhao* и соавторов [155, 160] при осаждении гидроксидом аммония из раствора нитрата марганца также зафиксировано увеличение удельной площади поверхности осадков при

снижении концентрации соли. Авторы связывают это с формированием тонких пластин фазы β - $MnOOH$. Увеличение концентрации нитрата марганца приводит к увеличению толщины пластин, формируемых при осаждении, и снижению величины $S_{уд}$ порошка.

Влияние скорости введения осадителя на удельную площадь поверхности также неоднозначно. Известные теоретические представления свидетельствуют о том, что при быстром введении осадителя формируются осадки с большим количеством дефектов и высокой удельной площадью поверхности [214]. В то же время в представленной диссертационной работе экспериментально установлено, что наибольшую дисперсность осадков обеспечивает средняя скорость введения осадителя (0,2 л/мин). Предполагается, что при низкой скорости успевает пройти агрегация частиц.

При наиболее высокой скорости введения осадителя 0,6 л/мин, когда в локальную область раствора соли попадает большой объем осадителя, центры кристаллизации новых частиц не успевают образоваться в большом количестве. Это приводит к формированию меньшего количества более крупных частиц, что сопровождается снижением удельной площади поверхности. Полученные результаты не противоречат литературным данным. Формирование агломератов частиц оксида марганца при медленном введении осадителя также зафиксировали *Z. Chen* с соавторами [161]. Различия в фазовом составе и морфологии осадков были отмечены при осаждении растворов солей железа [218].

По результатам экспериментов по химическому осаждению без старения установлено, что в осадках, полученных при высоких концентрациях соли, после прокалки формируется фаза сульфата марганца. Предполагается, что это связано с неполной отмывкой осадка от сульфат-ионов, что приводит к формированию кристаллической фазы сульфата марганца при дальнейшей прокалке осадков. Сульфат-ионы могут сохраняться в плотных слоях осадка в результате неполного завершения процессов осаждения. С целью получения

оксида марганца без примесей были проведены эксперименты по осаждению со старением осадка при 25 °C в течение 16 часов с последующей промывкой. Режимы осаждения аналогичны предыдущей серии экспериментов (таблица 3.1).

В результате химического осаждения со старением при всех режимах после сушки при 160 °C сформировалась фаза α - Mn_3O_4 , которая после прокалки при 600 °C и выше в результате окисления ионов Mn^{2+} до Mn^{3+} переходит в фазу α - Mn_2O_3 . Отсутствие гидроксидов и сульфатов марганца можно объяснить тем, что во время старения в результате оляции-оксоляции осажденные гидроксиды укрупняются и превращаются в более плотные частицы оксида марганца, согласно известному из литературы механизму [212, 219, 220]. Захваченные осадком сульфат-ионы удаляются в процессе промывки из матрицы более крупных частиц оксида.

На рисунках 3.6 - 3.7 представлены результаты изменения удельной площади поверхности после прокалки осадков, полученных со старением. Наибольшие значения удельной площади поверхности порошка α - Mn_3O_4 , полученного осаждением гидроксидом аммония из растворов сульфата марганца и последующей сушкой при 200 °C, наблюдаются в двух граничных случаях — при наименьшей 0,01 моль/л и наибольшей 0,6 моль/л исходной концентрации соли (рисунок 3.7, а).

Согласно известным из литературы закономерностям протекания процессов осаждения [160] при низкой концентрации ионов Mn^{2+} процесс осаждения развивается медленно, что приводит к ограниченной нуклеации и замедленному росту частиц. В этих условиях формируются высокодисперсные осадки слабо агрегированных частиц, характеризующиеся высокой удельной площадью поверхности.

В свою очередь, при высокой концентрации ионов Mn^{2+} наблюдается интенсивная нуклеация, приводящая к образованию большого количества центров кристаллизации. Быстрый нуклеационный этап подавляет

последующий рост отдельных частиц, что также способствует формированию мелких, зачастую пористых структур с развитой поверхностью [221].

Напротив, при промежуточных концентрациях соли в диссертационной работе наблюдалась менее выраженная нуклеация и более активный рост частиц, способствующий укрупнению агрегатов и снижению удельной площади поверхности конечного продукта. С увеличением температуры прокалики порошка до 600 и 800 °С удельная площадь поверхности снижается в результате спекания и роста частиц порошка, уменьшения дефектности поверхности (рисуно 3.7, а, б).

Характер влияния скорости введения осадителя на удельную площадь поверхности осадка аналогичен результатам предыдущих экспериментов по осаждению без старения – наиболее высокие значения достигаются при средней скорости $\sim 0,2$ л/мин.

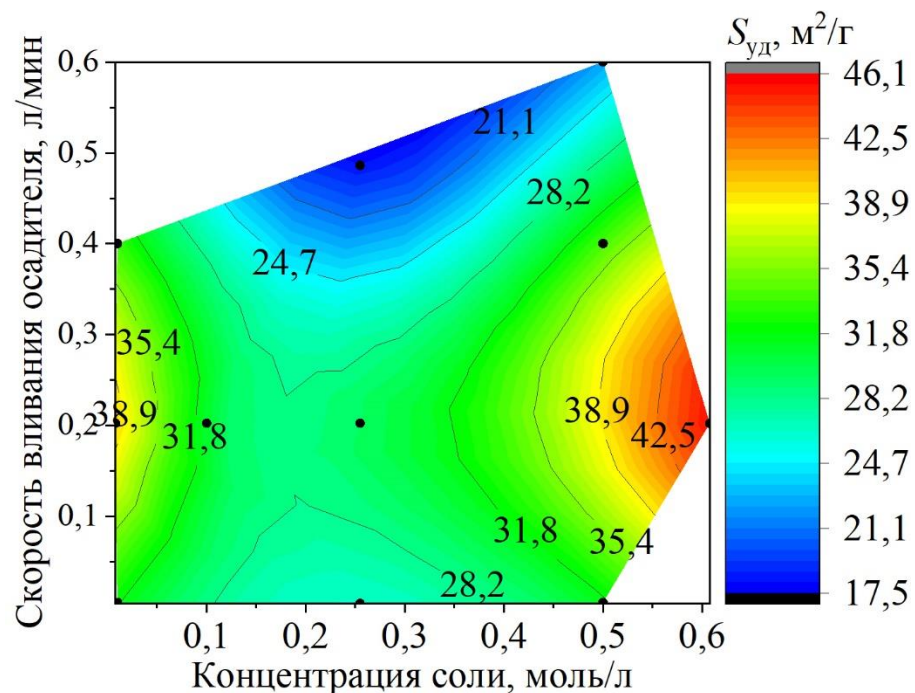
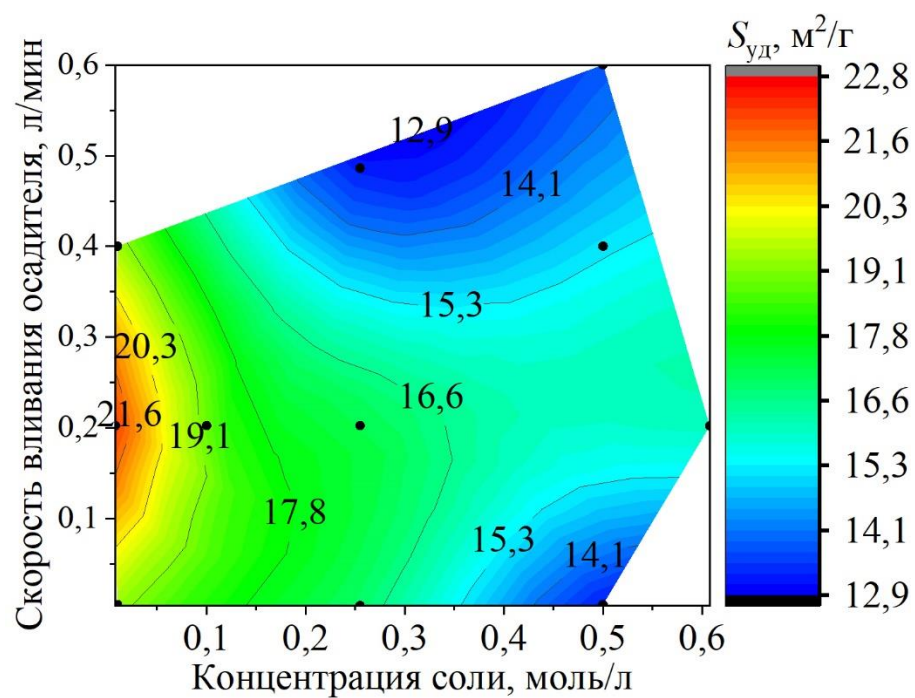
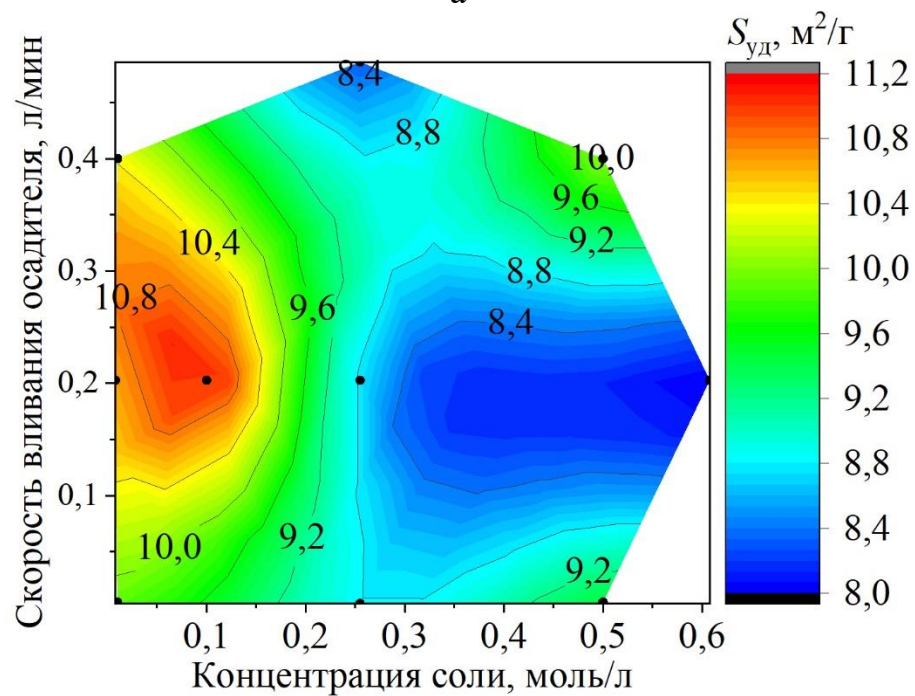


Рисунок 3.6 – Зависимость удельной площади поверхности осадка, полученного со старением, от скорости введения осадителя и концентрации соли после прокалики при 200 °С (а)



а



б

Рисунок 3.7 – Зависимость удельной площади поверхности осадка, полученного со старением, от скорости введения осадителя и концентрации соли после прокалики при 600 °C (б) и 800 °C (в)

На рисунке 3.8 показано строение частиц осадков, полученных осаждением со старением по различным режимам.

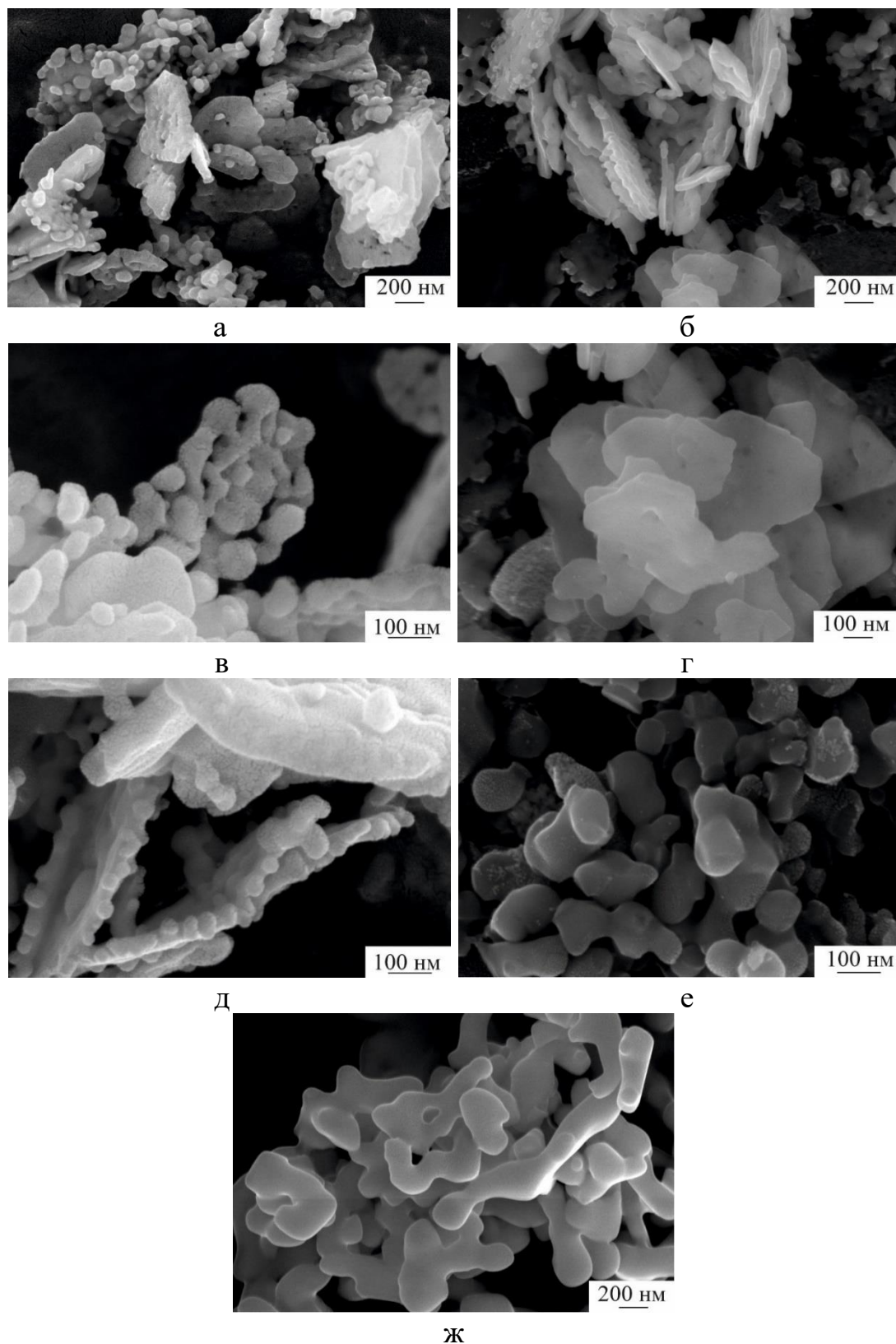


Рисунок 3.8 – Строение порошков, полученных осаждением по режиму 11 (концентрация соли 0,1 моль/л и скорость введения осадителя 0,2 л/мин) и прокалкой при 600 °С (а, в, д) и осаждением по режиму 0 (концентрация соли 0,5 моль/л и скорость введения осадителя 0,6 л/мин) и прокалкой при 650 °С (б, г, е) и 800 °С (ж)

После осаждения и прокалки при 650 °С осадок, полученный по режиму 11 (таблица 3.1), состоит из пластинчатых частиц, толщиной 50-100 нм. При более детальном исследовании пластин установлено, что они не являются монокристаллами, а состоят из более равноосных мелких частиц (рисунок 3.8, в). Исходя из того, что данный порошок состоит из 100 % α - Mn_2O_3 с кубической кристаллической решеткой, можно сделать вывод, что равноосные кристаллы относятся к этой фазе. При этом пластинчатая внешняя морфология могла быть унаследована от первично осажденных гидроксидов.

Осаждение частиц пластинчатой формы характерно для гидроксидов марганца, при этом сохранение их внешней формы с распадом монокристаллов на мелкие частицы высших оксидов при термической обработке показано во многих работах [142, 160, 222, 223]. Авторы работы [224] отмечают, что наночастицы MnO_2 унаследовали гексагональную пластинчатую морфологию от гидроксида $Mn(OH)_2$. Авторы обнаружили, что с течением времени интенсивность рефлексов $Mn(OH)_2$ на дифрактограмме снижается, а MnO_2 – возрастает. Это свидетельствует о протекании реакции окисления. В то же время по результатам просвечивающей электронной микроскопии установлено [224], что размер и форма гексагональных нанопластин практически не зависят от времени реакции и, следовательно, фазового состава. Таким образом окисление происходит с сохранением кристаллографической связи продукта и прекурсора.

На поверхности пластин наблюдаются скопления мелких равноосных частиц (рисунок 3.8, а, в, д). Одним из механизмов их формирования может быть двухстадийное осаждение. В литературе описаны случаи, когда на первых этапах осаждения происходит рост крупных частиц, и далее на её поверхности происходит вторичная нуклеация и рост мелких фаз [225, 226]. В диссертационной работе установлено, что в случае осаждения по режиму 0 (высокие концентрация соли 0,5 моль/л и скорость введения осадителя 0,6 л/мин) подобные частицы на поверхности пластин не зафиксированы. Этим можно объяснить меньшую удельную площадь поверхности данного

порошка, по сравнению с режимом 11 (концентрация соли 0,1 моль/л и скорость введения осадителя 0,2 л/мин).

Увеличение дисперсности осадков в результате вторичного осаждения мелких частиц на поверхности первичноосажденных зафиксировали авторы работы [211]. В то же время в порошке, полученном в диссертационной работе по режиму 0, присутствуют отдельные более крупные (> 100 нм) равноосные частицы, не имеющие признаков пластинчатой морфологии (рисунок 3.8, е). В результате прокалики при $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ мелкие частицы (< 100 нм) объединились в крупные агрегаты с развитыми шейками, что привело к двукратному снижению удельной площади поверхности порошков (рисунок 3.7).

3.2 Формирование фазового состава порошковых смесей, полученных из различных видов марганецсодержащих порошков, при ферритизации

С целью исследования влияния свойств марганецсодержащих порошков на формирование порошков ферритов при ферритизации были подготовлены серии порошковых смесей:

- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ZnO , коммерческий порошок MnCO_3 ;
- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ZnO , полученный золь-гель методом и прокаликой при $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ порошок $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$ с удельной площадью поверхности $4,1\text{ м}^2/\text{г}$;
- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ZnO , полученные осаждением из водного раствора сульфата марганца и прокаликой порошки $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ с удельной площадью поверхности 1,1; 5,5; 13,4; $14,3\text{ м}^2/\text{г}$.

Смеси марганецсодержащих порошков с $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и ZnO получали методом мокрого помола в шаровой мельнице. Полученную таким образом суспензию высушивали сублимационной сушкой. Ферритизацию порошковых смесей проводили на воздухе при $400 - 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ с выдержкой 2 часа и закалкой на воздухе при комнатной температуре для предотвращения распада метастабильных фаз и сохранения фазового состава при температуре выдержки.

3.2.1 Влияние удельной площади поверхности порошка $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ на формирование фазового состава и дисперсность порошковых смесей в процессе ферритизации

С использованием метода рентгенофазового анализа и адсорбции-десорбции азота были установлены зависимости фазового состава и удельной площади поверхности порошковых смесей после закалки с различных температур от дисперсности использованного порошка $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ (рисунок 3.9).

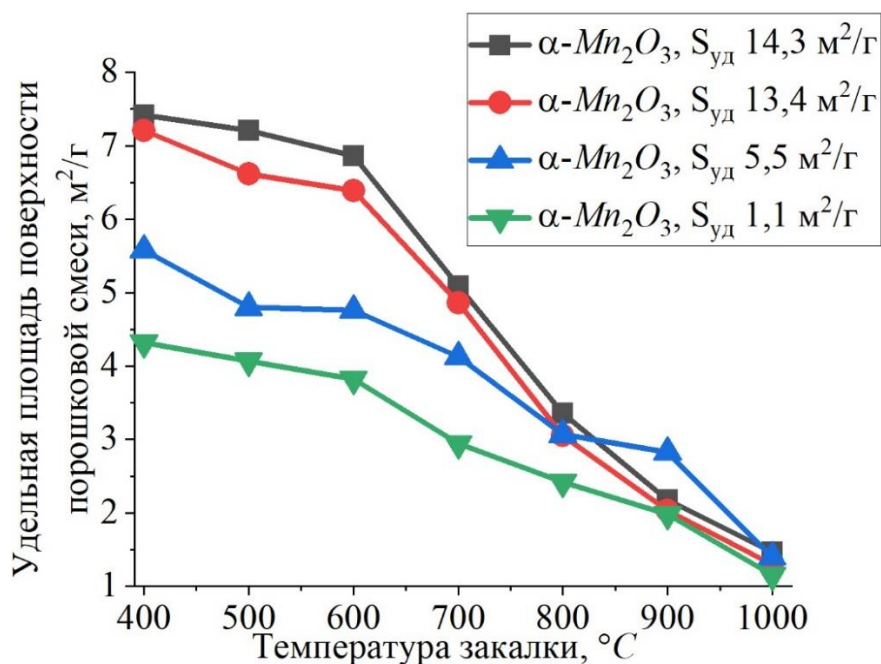


Рисунок 3.9 – Зависимость удельной площади поверхности порошковых смесей от температуры закалки

При уменьшении удельной площади поверхности исходного порошка $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ снижается величина $S_{уд}$ порошковых смесей. Ниже температуры начала формирования новых фаз (около 600-700 $^{\circ}\text{C}$) это можно объяснить снижением общей дисперсности смесей за счет вклада оксида марганца более крупной фракции. При более высоких температурах начинается формирование новых фаз и растворение предыдущих, что затрудняет оценку влияния различных параметров на удельную площадь поверхности порошковых смесей. На рисунке 3.10 показаны графики зависимости фазового состава порошковых смесей от температуры закалки.

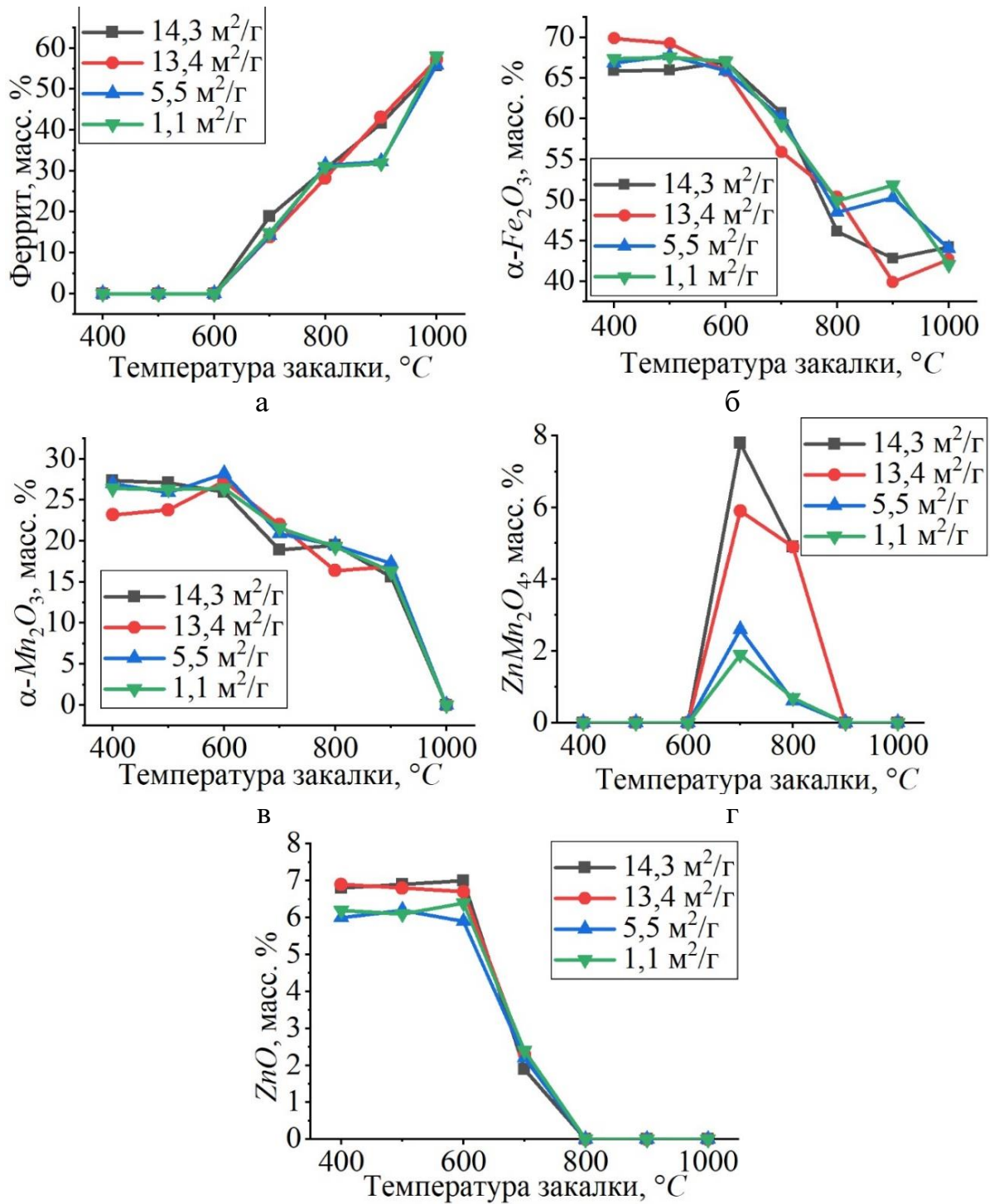


Рисунок 3.10 – Зависимость массовой доли фаз (а – феррит, б – $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, в – $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$, г- ZnMn_2O_4 , д – ZnO) от температуры заковки порошковых смесей, полученных с применением порошка $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ с удельной площадью поверхности 1,1 – 14,3 m^2/g

В диапазоне температур заковки 400-600 °C порошки состоят из исходных фаз: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$, ZnO , новые фазы не образуются. При этом в

порошковой смеси, полученной с применением оксида $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ с удельной площадью поверхности $13,4 \text{ м}^2/\text{г}$, содержание фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ уменьшилось на 4 масс. %, а фазы $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ – увеличилось на 4 масс. %. Предполагается, что это связано с формированием твердого раствора на основе фазы $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$. Образование таких твердых растворов возможно благодаря относительно близким ионным радиусам катионов Mn^{3+} и Fe^{3+} ($0,73 \text{ \AA}$ и $0,7 \text{ \AA}$), что показано в работах [227] и [228]. Кроме того, авторы работы [229] зафиксировали формирование твердого раствора $[(\text{Fe},\text{Mn})_2\text{O}_3]$ при 500°C методами дифференциального термического анализа и рентгеновской дифракции. Области существования твердых растворов в системе $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ - $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ подробно описаны [111], однако в современной научной литературе не найдены систематические данные о влиянии дисперсности порошков на кинетику их формирования.

При нагреве до 700°C во всех порошковых смесях возникли фазы феррита с кристаллической решеткой шпинели ($Fd3m$) и манганат цинка ZnMn_2O_4 ($I4_1/amd$). Количество сформированного манганата цинка тем больше, чем выше значения $S_{\text{уд}}$ порошка $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$, из которого получена порошковая смесь.

При увеличении температуры закалки от 700 до 800°C содержание фазы ZnMn_2O_4 во всех порошковых смесях снижается. Из литературы известно, что чистый манганат цинка в отсутствие примесных фаз при температурах $700\text{--}800^\circ\text{C}$ на воздухе термодинамически устойчив [230]. Поэтому снижение его концентрации не связано с распадом и выделением оксидов. Уменьшение концентрации фазы ZnMn_2O_4 предположительно обусловлено её взаимодействием с $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с образованием феррита. Подобный механизм реакции подтверждается в работе С. Akira, К. Osamu [119]. При температуре закалки 1000°C в диссертационной работе не зафиксировано значительного влияния дисперсности исходного порошка $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ на фазовый состав порошковых смесей. Это обусловлено развитием процессов спекания частиц порошка.

3.2.2 Формирование фазового состава и дисперсности порошковых смесей, полученных с применением $MnCO_3$ и $\alpha-Mn_3O_4$, в процессе ферритизации

В промышленном производстве и лабораторных исследованиях $Mn-Zn$ ферритов помимо порошков $\alpha-Mn_2O_3$ часто используются и другие источники марганца – порошки $MnCO_3$ и оксиды других валентностей [10]. В связи с этим актуальным является сравнение особенностей формирования порошковых смесей $Mn-Zn$ феррита с использованием других марганецсодержащих порошков. Это позволит оценить влияние удельной площади поверхности и фазового состава прекурсоров на структуру и свойств ферритовой керамики. Помимо химически осажденного порошка $\alpha-Mn_2O_3$, описанного в предыдущем подразделе, в диссертационной работе были получены порошковые смеси с использованием коммерческого порошка $MnCO_3$ и порошка $\alpha-Mn_3O_4$, полученного золь-гель синтезом и прокалкой при 1000 °С.

На рисунках 3.11 – 3.12 показана зависимость удельной площади поверхности порошковых смесей, полученных с использованием порошка $MnCO_3$ и золь-гель синтезированного $\alpha-Mn_3O_4$ и полученных ранее из химически осажденного порошка $\alpha-Mn_2O_3$, от температуры закалки.

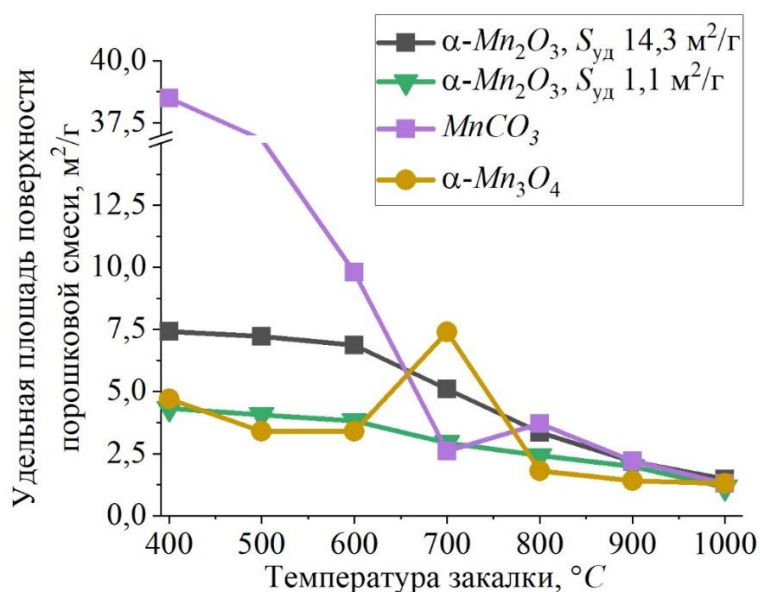


Рисунок 3.11 – Зависимость удельной площади поверхности порошковых смесей от температуры закалки

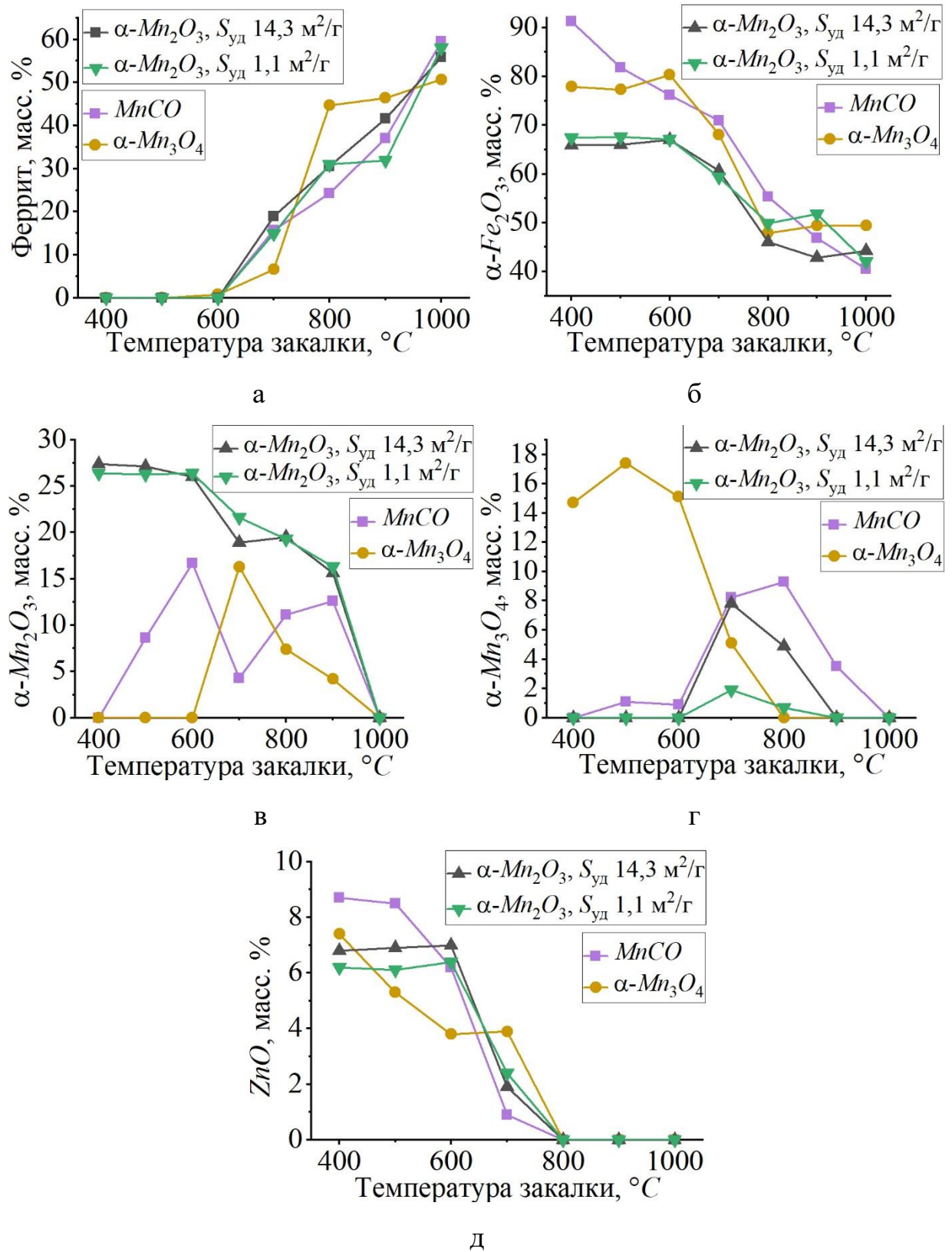


Рисунок 3.12 – Зависимость массовой доли фаз (а – феррит, б – $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, в – $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$, г – $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$, д – ZnO) от температуры закалки порошковой смеси

При использовании порошка $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$ после закалки при 400 °C удельная площадь поверхности порошковой смеси близка к значениям, полученным для смесей на основе оксида $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ с величиной $S_{\text{уд}}$ 1,1 м²/г. При увеличении температуры закалки до 600 °C удельная площадь поверхности медленно снижается в связи с развитием процессов агломерации и спеканием частиц порошка.

При нагреве данной порошковой смеси до 700 °C зафиксировано резкое увеличение значений $S_{\text{уд}}$. При этой температуре на 9 масс. % снижается концентрация тетрагональной фазы с кристаллической решеткой $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$ и формируется 16 масс. % оксида $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$. Одновременно с этим начинается активное формирование феррита (рисунок 3.12, а).

Анализ литературных источников показал, что при нагреве на воздухе фаза $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$ может превращаться в $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ с увеличением дисперсности продукта реакции [231, 232]. Так, Z. Weng с соавторами [233] наблюдали формирование пористых наночастиц фазы $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ с размером кристаллитов 20 нм в результате прокали порошка $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$ с размером кристаллитов 48 нм. В работе [234] окисление фазы $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$ до $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ с уменьшением размера частиц наблюдали в процессе прокали порошков при 700 °C. Таким образом, полученные в диссертационной работе результаты согласуются с литературными данными о закономерностях фазовых превращений оксидов марганца.

Увеличение удельной площади поверхности порошковой смеси при 700 °C, полученной с использованием порошка $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$ (рисунок 3.11) так же может быть связано с диффузионным процессом формирования феррита. Из-за разности скоростей диффузии ионов железа, марганца и цинка на границах взаимодействия фаз могут формироваться поры нанометровых размеров (эффект Киркендалла) [235]. Возможность реализации такого явления показана в работе [236] в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ при 600-700 °C, а также авторами других исследований Mn-Zn ферритов [117, 237].

Увеличение температуры закалки до 800 °C приводит к значительному снижению удельной площади поверхности в результате активного спекания и

удалении пор в порошке. Этот процесс сопровождается быстрым формированием феррита (его содержание увеличилось на 40 масс. %) и связанным с этим снижением концентрации всех остальных фаз. При 1000 °C порошковая смесь, полученная из золь-гель синтезированного порошка α - Mn_3O_4 , состоит из 49 масс. % фазы α - Fe_2O_3 и 51 масс. % феррита.

При использовании соединения $MnCO_3$ дисперсность порошковой смеси при низких температурах закалки (400-600 °C) существенно отличается от смесей, полученных с применением порошков α - Mn_2O_3 и α - Mn_3O_4 . После закалки при 400 °C смесь, полученная с применением порошка $MnCO_3$, отличается высокой удельной площадью поверхности ($\approx 40 \text{ м}^2/\text{г}$), что в 6 - 8 раз превышает значения $S_{\text{уд}}$ для смесей с оксидами марганца (рисунок 3.11). Подобный эффект связан с термическим разложением фазы $MnCO_3$ в порошковой смеси при ферритизации. В результате выделения больших объемов газа CO_2 формируется пористая структура порошка, что сопровождается значительным увеличением величины $S_{\text{уд}}$. В связи с высокой активностью порошка на данном этапе при дальнейшем увеличении температуры закалки удельная площадь поверхности резко снижается в результате активного роста частиц продуктов распада карбоната марганца и формирования фаз α - Mn_2O_3 и α - Mn_3O_4 , увеличение концентрации которых фиксируется при 500 - 600 °C (рисунок 3.12, в-г).

При увеличении температуры закалки до 700 °C снижение значений $S_{\text{уд}}$ продолжается в результате роста и спекания частиц. При этом на 13 масс. % снижается концентрация фазы α - Mn_2O_3 . Это явление можно объяснить двумя параллельно протекающими процессами:

- Начало формирования феррита. В смеси порошков ZnO , α - Fe_2O_3 , α - Mn_2O_3 происходит образование фазы с кристаллической решеткой шпинели, что выражается в снижении концентрации исходных фаз. Возможность формирования Mn - Zn феррита при 700 °C при твердофазном синтезе на воздухе подтверждается литературными данными [238, 239].

- Формирование фазы с кристаллической решеткой α - Mn_3O_4 ($I4_1/amd$) на основе ZnO и α - Mn_2O_3 . Аналогичный процесс формирования фазы

$ZnMn_2O_4$ ранее был зафиксирован для порошковых смесей, полученных с применением химически осажденного оксида марганца $\alpha-Mn_2O_3$. Так как фазы $\alpha-Mn_3O_4$ и $ZnMn_2O_4$ имеют одинаковую кристаллическую решетку, их разделение по данным рентгенофазового анализа затруднено. В связи с этим предполагается, что отмеченные на рисунке 3.12 изменения содержания фаз оксидов марганца связаны с формированием фазы с кристаллической решеткой $\alpha-Mn_3O_4$ на основе фаз $\alpha-Mn_2O_3$ и ZnO .

Повышение температуры закалки до 800 °C приводит к увеличению удельной площади поверхности порошковой смеси. Это могло стать результатом фазовых превращений, эффект которых временно компенсировал тенденцию к уплотнению и спеканию порошка при нагреве. Одновременно с формированием феррита и снижением содержания фаз $\alpha-Fe_2O_3$ и ZnO , концентрация оксида $\alpha-Mn_2O_3$ возрастает на 7 масс. %, а концентрация фазы с кристаллической решеткой $\alpha-Mn_3O_4$ меняется незначительно. Предполагается, что это связано с распадом фазы $\alpha-Mn_3O_4$ и выделением высокодисперсных частиц $\alpha-Mn_2O_3$, в результате чего повышается удельная площадь поверхности порошка.

Аналогичное снижение концентрации фазы манганата цинка с кристаллической решеткой $\alpha-Mn_3O_4$ при 800 °C экспериментально зафиксировано в разделе 3.2.1 диссертационной работы для порошковых смесей, полученных из химически осажденного оксида марганца. Зафиксированное в работе снижение содержания фазы $\alpha-Mn_3O_4$ с 9,3 до 3,5 масс. % и увеличение содержания $\alpha-Mn_2O_3$ с 11,1 до 12,6 масс. % при увеличении температуры закалки до 900 °C может быть косвенным подтверждением правильности предложенной модели распада фазы $\alpha-Mn_3O_4$.

Среди всех марганецсодержащих порошков, использованных для получения порошковых смесей, порошок $MnCO_3$ обеспечил наибольшее (60 масс. %) содержание фазы феррита в смеси после закалки при 1000 °C.

3.2.3 Эволюция фазового состава порошковых смесей при охлаждении после ферритизации

В большинстве случаев при получении *Mn-Zn* ферритов охлаждение порошков после ферритизации проводят с печью, что обусловлено конструкцией вращающихся печей, наиболее распространённых в промышленном производстве порошков [8]. В связи с этим в диссертационной работе были проведены эксперименты по медленному охлаждению порошков (с печью) после ферритизации при 1000 °С. Картины рентгеновской дифракции и фазовый состав порошковых смесей, полученных из различных марганецсодержащих порошков, после ферритизации при 1000 °С и охлаждения с печью представлены на рисунке 3.13 и в таблице 3.2.

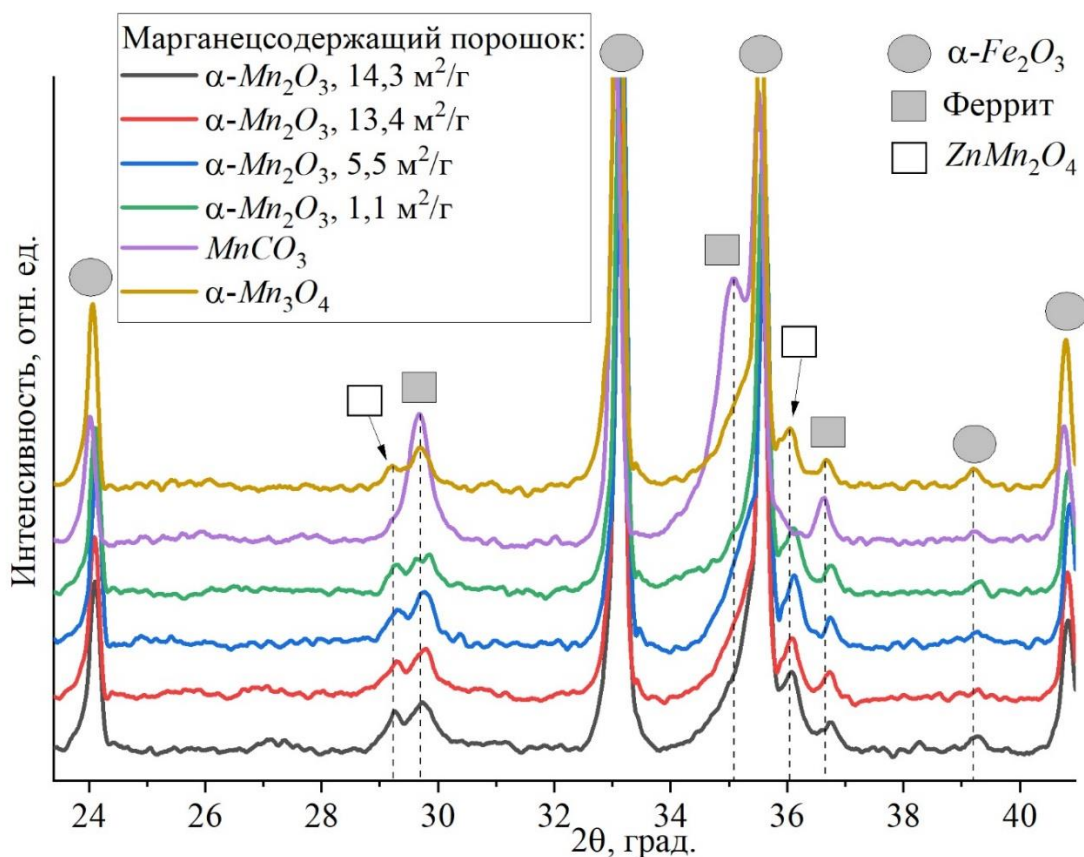


Рисунок 3.13 – Картины рентгеновской дифракции порошковых смесей после ферритизации при 1000 °С и охлаждения с печью

Установлено, что в результате медленного охлаждения на воздухе во всех порошковых смесях снижается концентрация феррита. При этом

увеличивается доля фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (таблица 3.2). Как известно из литературы [10], это происходит в результате окисления $\text{Mn}^{2+} - \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ на воздухе при температурах ниже температуры стабильности феррита марганца (1200 °C). В результате такого окисления происходит перенасыщение тетраэдрических пор катионами Mn^{3+} и они начинают заполнять октаэдрические поры, вытесняя катионы Fe^{3+} . Когда свободных октаэдрических пор не остаётся, катионы Fe^{3+} , занимающие эти положения, выходят из кристаллической решетки и формируют фазу $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [86, 240, 241].

Таблица 3.2 – Фазовый состав исследованных порошковых смесей после ферритизации при 1000 °C

Способ охлаждения	Марганецсодержащее сырьё	Феррит, масс. %	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, масс. %	ZnMn_2O_4 , масс. %
Закалка	MnCO_3	60	40	0
	$\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$, осаждение 1,1 м ² /г	58	42	0
	$\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$, осаждение 5,5 м ² /г	55,9	44	0
	$\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$, осаждение 13,4 м ² /г	57,2	42,7	0
	$\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$, осаждение 14,3 м ² /г	55,8	44,2	0
	$\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$, золь-гель	51	49	0
С печью	MnCO_3	51	49	0
	$\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$, осаждение 1,1 м ² /г	24	70	6
	$\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$, осаждение 5,5 м ² /г	20	71	8,7
	$\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$, осаждение 13,4 м ² /г	21	70	8,6
	$\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$, осаждение 14,3 м ² /г	17	73	10
	$\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$, золь-гель	8	86	6

Кроме того, в порошковых смесях, полученных из химически осажденного порошка $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ и золь-гель синтезированного порошка $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$, после медленного охлаждения наряду с увеличением содержания $\alpha\text{-}$

Fe_2O_3 в результате распада феррита произошло формирование фазы $ZnMn_2O_4$. В то же время в порошковой смеси, полученной с применением $MnCO_3$, выделения посторонних фаз не обнаружено. Этот порошок характеризуется наибольшей устойчивостью феррита при медленном охлаждении. Распад феррита при охлаждении на воздухе связан с окислением Mn^{2+} до Mn^{3+} и перенасыщением кристаллической решетки катионами Mn^{3+} . Можно предположить, что условия охлаждения этого порошка обеспечили наименьшую концентрацию Mn^{3+} в феррите. Известно, что при значительной концентрации Mn^{3+} в результате окисления феррит марганца распадается с выделением $\alpha-Mn_2O_3$ [242–246]. В условиях охлаждения от 1000 °C до комнатной температуры возможно частичное восстановление Mn^{3+} до Mn^{2+} [247], в результате чего в диссертационной работы зафиксирована фаза $ZnMn_2O_4$.

Как наибольшее количество феррита после закалки с 1000 °C, так и наименьшую интенсивность его распада при охлаждении данной смеси можно объяснить менее окислительной атмосферой в тигле, которая создается за счет выделения газов CO_2 и CO при разложении порошка $MnCO_3$. Известно [248], что при медленном отводе газа, продукты разложения фазы $MnCO_3$ могут влиять на фазовые превращения в порошке. Возможность полного завершения процесса формирования феррита марганца при 950 °C в атмосфере CO_2 и CO показана авторами работы [249].

В порошковых смесях, полученных из химически осажденных порошков $\alpha-Mn_2O_3$, отмечена зависимость фазовых превращений при охлаждении с 1000 °C от дисперсности исходного марганецсодержащего порошка. В среднем с увеличением значений $S_{уд}$ порошка $\alpha-Mn_2O_3$ содержание феррита после охлаждения снижается, а фазы $ZnMn_2O_4$ – возрастает. При этом не зафиксирована явная зависимость содержания фазы $\alpha-Fe_2O_3$ от дисперсности исходного порошка оксида марганца.

В порошковой смеси, полученной с использованием золь-гель синтезированного порошка $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$, зафиксирована наибольшая среди всех порошков интенсивность распада феррита при медленном охлаждении на воздухе после ферритизации. Анализ результатов экспериментов и литературных данных позволяет предположить, что активный распад фазы ферриты при медленном охлаждении после ферритизации связан с типом использованного марганецсодержащего порошка.

Отличительной особенностью смеси, полученной из порошка $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$ (в отличие от других источников марганца), является неодинаковая скорость формирования феррита при разных температурах. При закалке от температуры в диапазоне 400 - 700 °C образуется небольшое количество феррита (рисунок 3.12, а). На основании известных термодинамических особенностей формирования *Mn*- и *Zn*-ферритов [250] можно предположить, что при нагреве до 700 °C в образовании феррита участвуют в основном оксиды $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и *ZnO*. В диапазоне 700-800 °C наблюдается формирование большого количества феррита (около 40 масс. %), что сопровождается значительным снижением количества марганецсодержащих фаз. При более высоких температурах формирование феррита замедлено (около 5 масс. % в диапазоне 800 - 1000 °C).

Быстрое формирование феррита в порошковой смеси, полученной с применением $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$, могло сопровождаться неравномерным распределением катионов в кристаллической решётке. Такая химическая неоднородность может вызывать локальные искажения решётки и создавать области, перенасыщенные катионами определённого вида. Согласно литературным данным, подобное локальное пересыщение и химическая неоднородность являются факторами, способствующими распаду феррита при охлаждении [241, 251].

В то же время в порошковых смесях, полученных с применением порошков MnCO_3 и $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$, скорость формирования феррита в диапазоне температур закалки 600 – 1000 °C существенно не изменяется. Это может

способствовать более равномерному распределению катионов в ходе диффузионных процессов и обеспечивает меньшую степень распада феррита при охлаждении порошков, полученных в диссертационной работе. Данное предположение подтверждается работой *D. Arcos* и соавторов [252], в которой показано, что увеличение химической однородности способствует повышению термодинамической устойчивости фазы *Mn-Zn* феррита.

Выводы по разделу 3

1. Методами рентгенофазового анализа и адсорбции-десорбции азота установлено, что способ отмывки продуктов осаждения из 0,5 моль/л водного раствора соли $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ оказывает влияние на фазовый состав и дисперсность порошков. Отмывка с использованием изопропилового спирта предотвращает агломерацию частиц осадков, что приводит к увеличению их удельной площади поверхности. В отличие от продуктов осаждения, промытых водой, в случае обработки изопропиловым спиртом в составе порошков после сушки при 160 °C кроме фазы оксида $\alpha-Mn_3O_4$ зафиксирован гидроксид $Mn(OH)_2$. Прокалка порошков при 600 - 1000 °C приводит к снижению различий фазового состава и дисперсности образцов, обработанных водой и спиртом.

2. Установлено влияние концентрации водного раствора сульфата марганца на формирование фазового состава и дисперсности продуктов осаждения. Вследствие неполной отмывки осадков от сульфат-ионов при высоких концентрациях соли в растворе (0,5 моль/л) в продуктах осаждения в процессе прокалки при 800 °C формируется фаза сульфата марганца. Снижение концентрации соли в растворе до 0,25 моль/л приводит к увеличению удельной площади поверхности и формированию однофазных оксидов марганца. Наибольшая дисперсность осадков зафиксирована при осаждении из растворов с минимальной концентрацией сульфата марганца (0,01 моль/л).

3. Экспериментально зафиксирована немонотонная зависимость дисперсности и фазового состава продуктов осаждения от скорости введения осадителя (водного раствора аммиака). Однофазные порошки оксида марганца с наибольшей удельной площадью поверхности формируются при осаждении со средними скоростями введения осадителя (0,2 л/мин). С увеличением или уменьшением скорости введения осадителя дисперсность получаемых продуктов снижается. При этом формируется фаза сульфата марганца, что свидетельствует о неполной отмывке осадка от сульфат-ионов.

4. В результате развития процессов осаждения, происходящих на стадии старения осадка длительностью 16 часов, при всех технологических режимах процесса формируется однофазный оксид марганца. Порошки с наибольшей удельной площадью поверхности до 46 м²/г получены при осаждении в сочетании со старением из раствора с низкой (0,01 моль/л) и высокой (0,6 моль/л) концентрацией соли. Средняя скорость введения осадителя (0,2 л/мин) обеспечивает наибольшую дисперсность осадков.

5. На основании исследований методами адсорбции-десорбции азота, рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии и анализа литературных данных предложен механизм формирования продуктов осаждения по реакции взаимодействия гидроксида аммония с водным раствором сульфата марганца. Добавление в раствор соли гидроксида аммония приводит к формированию частиц пластинчатой формы. При низкой концентрации соли в растворе (0,1 моль/л и менее) на поверхности пластин в результате вторичного осаждения возникают равноосные частицы меньшего размера. В процессе сушки отмытых продуктов осаждения образуется оксид типа $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$ в виде частиц пластинчатой формы. Пластинчатая форма продуктов осаждения сохраняется при прокатке в условиях нагрева до 600 °С.

6. Установлены закономерности изменения удельной площади поверхности и фазового состава при закалке порошковых смесей оксидов железа и цинка с марганецсодержащим сырьём. Применение порошка MnCO_3

приводит к увеличению удельной площади поверхности при нагреве порошковой смеси до 400 - 600 °C по сравнению со смесями, полученными с применением оксидов $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$. При закалке от 800 и 700 °C в порошковых смесях, полученных с применением порошков MnCO_3 и $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$, зафиксирован локальный рост удельной площади поверхности. Это явление может быть обусловлено выделением высокодисперсных частиц $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$, происходящим при распаде фазы $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$. С увеличением удельной площади поверхности порошка $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$, использованного для получения порошковой смеси, возрастает содержание фазы ZnMn_2O_4 , формирующейся при закалке от 700 °C. Применение в качестве исходного марганецсодержащего порошка карбоната марганца MnCO_3 обеспечивает наибольшее (60 масс. %) содержание фазы феррита в смеси после быстрого охлаждения от 1000 °C.

7. На основании экспериментальных исследований и анализа литературных данных установлено, что распад феррита при медленном охлаждении на воздухе (охлаждении с печью) после ферритизации при 1000 °C смесей, полученных с применением порошков $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$, обусловлен переходом $\text{Mn}^{2+} + e^- \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ и пересыщением кристаллической решетки феррита катионами Mn^{3+} . Применение порошка MnCO_3 снижает интенсивность распада феррита и препятствует формированию фазы ZnMn_2O_4 в результате воздействия газовой среды, обусловленной разложением карбоната марганца.

4 СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СПЕЧЁННЫХ *Mn-Zn* ФЕРРИТОВЫХ СЕРДЕЧНИКОВ

В четвертом разделе диссертационной работы представлены результаты исследования структуры и физических свойств спечённых марганец-цинковых ферритов. Изучено влияние методов синтеза порошков химических соединений Mn_2O_3 и Mn_3O_4 на формирование зёрненной структуры *Mn-Zn* ферритов при спекании. Особое внимание уделялось роли фазового и элементного состава, удельной площади поверхности марганецсодержащих порошков. Детально изучено влияние микродобавки ZrO_2 на формирование микроструктуры и магнитных свойств *Mn-Zn* ферритовых сердечников, а также взаимодействие микродобавок с примесями, содержащимися в высокочистых порошках $\alpha-Fe_2O_3$, ZnO и оксидах марганца.

4.1 Влияние условий синтеза марганецсодержащего порошка на структуру и свойства ферритов

Одна из ключевых задач диссертационной работы заключалась в изучении влияния условий синтеза марганецсодержащих порошков на аномальный рост зёрен в процессе свободного спекания *Mn-Zn* ферритов. При выполнении работы были проведены три серии экспериментов, отличающихся способом получения марганецсодержащих порошков. В одной из них использовали порошок коммерчески доступного карбоната марганца $MnCO_3$. Во второй серии применяли порошок $\alpha-Mn_3O_4$, синтезированный из водного раствора сульфата марганца и лимонной кислоты золь-гель методом. В третьей – порошок $\alpha-Mn_2O_3$, полученный из водного раствора сульфата марганца осаждением аммиаком. Синтезированные порошки отжигали при 1000 °C.

Спеченные ферриты были получены смешиванием порошковых составляющих ($\alpha-Fe_2O_3$, ZnO , марганецсодержащий порошок) в шаровой

мельнице, ферритизацией при 1000 °С, помолом стальными мелющими телами, грануляцией, прессованием, спеканием с выдержкой при 1265-1340 °С, охлаждением в среде с заданным давлением воздуха.

Методами атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) на установке с дуговым разрядом и микрорентгеноспектрального анализа (EDX) определено содержание примесей в марганецсодержащих порошках, использованных для получения ферритов. Результаты, представленные в таблице 4.1, свидетельствуют о высокой концентрации примесей *Ca*, *Ba* в коммерческом порошке *MnCO₃*. Химический синтез оксидов марганца позволил снизить концентрацию этих примесей. В порошке α -*Mn₃O₄*, полученном золь-гель методом, содержатся примеси *Cr* и *S*, отсутствующие в других использованных порошках.

Таблица 4.1 – Содержание примесей в марганецсодержащем сырье (в пересчёте на *MnO*)

Марганецсодержащий порошок	<i>Ca</i> , ppm	<i>Ba</i> , ppm	<i>Si</i> , ppm	<i>Cr</i> , ppm	<i>S</i> , масс. %*
<i>MnCO₃</i>	920	700	110	0	0
α - <i>Mn₂O₃</i>	100	0	70	0	<0,1
α - <i>Mn₃O₄</i>	270	0	140	770	5

*измерено методом EDX

Далее будет рассмотрено влияние концентрации примесей и других свойств марганецсодержащего сырья на микроструктуру и магнитные свойства *Mn-Zn* ферритовой керамики.

4.1.1 Микроструктура спечённых ферритов

Параметры микроструктуры и основные физические свойства спечённых ферритов при напряженности магнитного поля $H_m = 1200$ А/м и

частоте перемангничивания 10 кГц представлены в таблице 4.2 и на рисунке 4.1.

Таблица 4.2 – Свойства спечённых ферритов

Марганецсодержащий порошок	Средний размер зёрен, мкм	Аномально крупные зерна, об. %	Температура спекания, °С	Каждущаяся плотность, г/см ³	Открытая пористость, %	Максимальная индукция B_m , мТл	Коэрцитивная сила H_c , А/м
$MnCO_3$	2,6	3	1300	4,60	4,9	420	44
$\alpha-Mn_2O_3$	5,9	0	1300	4,73	0,19	502	27
$\alpha-Mn_2O_3$	9,5	0	1340	4,81	0,15	525	20
$\alpha-Mn_3O_4$	6,2	20	1265	4,76	0,06	485	26
$\alpha-Mn_3O_4$	120	100	1300	4,82	0,01	536	35

В микроструктуре феррита, полученного из порошка $MnCO_3$, сформировалось 3 об. % аномально крупных зёрен со средним размером 25 мкм. Средний размер зёрен мелкозернистой матрицы достаточно мал для $Mn-Zn$ ферритов, спечённых при 1300 °С, по сравнению с литературными данными для материалов близкого состава [24]. Кроме того, этот материал имеет относительно высокую открытую пористость и низкую плотность (88 % от теоретической).

Предполагается, что формирование такой структуры обусловлено повышенным содержанием примесей Ca и Ba в порошке $MnCO_3$. Катионы Ca^{2+} способны сегрегировать на границах зёрен, замедляя зернограничную диффузию, уменьшая размер зёрен и снижая плотность ферритов [8, 15, 169]. Присутствие катионов Ca^{2+} совместно с Si^{4+} может приводить к образованию эвтектик, например в системах SiO_2-FeO , $CaSiO_3$ и $CaO-Fe_2O_3$ [188], вследствие чего локальное жидкофазное спекание стимулирует вторичную рекристаллизацию [17, 187].

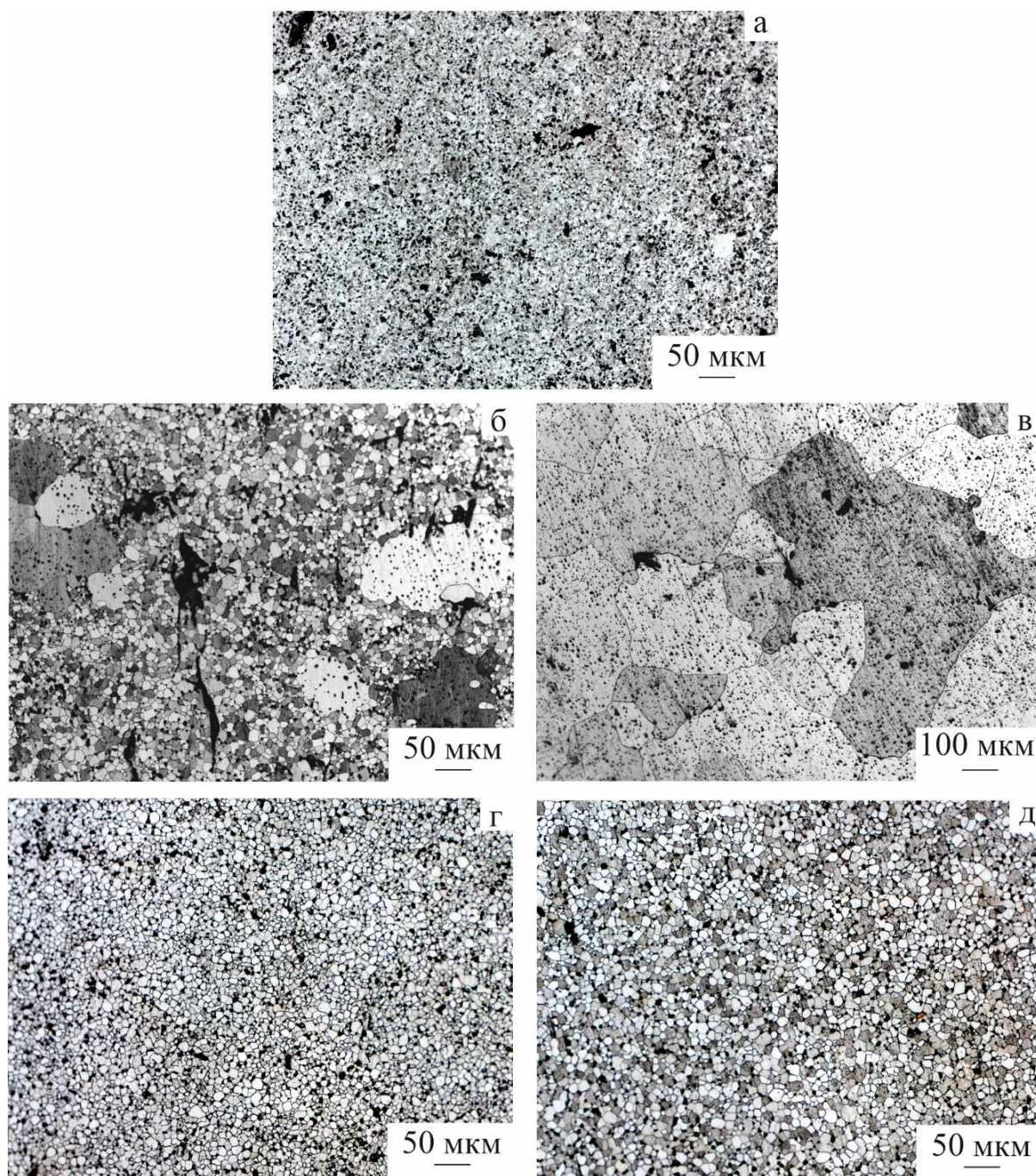


Рисунок 4.1 – Микроструктура ферритов, полученных с применением различных порошков. а - $MnCO_3$; б, в - золь-гелевый $\alpha-Mn_3O_4$; г, д - химически осаждённый $\alpha-Mn_2O_3$. Температура спекания 1265 °C (б), 1300 °C (а, в, г), 1340 °C (д)

Влияние примеси Ba в $Mn-Zn$ ферритах изучено менее подробно. В научной литературе показано, что присутствие Ba снижает магнитную проницаемость и повышает магнитные потери [10], а его растворимость в кристаллической решётке $Mn-Zn$ феррита считается минимальной [253]. Поэтому влияние бария связано, вероятно, с образованием жидкой фазы. На

это указывает наличие эвтектики при температурах менее $1370\text{ }^{\circ}\text{C}$ в системе $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ [39], а также данные о жидкофазном спекании и аномальном росте зёрен при малых добавках *Ba*-содержащих соединений [254, 255].

Таким образом, на основании результатов экспериментальных исследований и анализа литературных данных установлены причины формирования аномально крупных зёрен в ферритах, полученных из порошка MnCO_3 . Предположительно эффект объясняется сдерживанием роста основной массы зёрен вследствие сегрегации примесей на границах и локальным образованием жидкой фазы, вызывающим аномальный рост отдельных кристаллов.

Применение химически синтезированных оксидов марганца позволило получить ферриты с более высокой плотностью, меньшей открытой пористостью и в 2-3 раза большим средним размером зёрен мелкозернистой матрицы по сравнению с ферритом, полученным с применением порошка MnCO_3 . Благодаря низкой концентрации примеси *Ca* подвижность пор и границ зёрен повышается, что способствует увеличению размера зёрен и плотности спечённых ферритов.

В то же время в структуре материалов, полученных из оксида $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$, зафиксировано формирование участков с аномально крупными зёрнами, которые содержат внутризёренные поры, захваченные в процессе ускоренной миграции границ. Повышение температуры спекания от 1265 до $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ способствует формированию крупнокристаллической структуры со средним размером зёрен 120 ± 70 мкм, развитыми искривленными границами и высокой внутризёренной пористостью. Указанные особенности структуры характерны для завершающих стадий процесса вторичной рекристаллизации с множественными центрами зарождения аномально крупных зёрен. Рост аномально крупных зёрен может быть вызван высокой концентрацией серы в соединении $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$, синтезированном золь-гель.

Согласно литературным данным, сера частично растворяется в кристаллической решётке, подавляет рост частиц феррита и изменяет их

морфологию [256–258]. Кроме того, показано, что сера может находиться как в твёрдом растворе, так и на поверхности наночастиц $CoFe_2O_4$, вызывая замещение анионов O^{2-} на S^{2-} , частичный распад феррита с выделением оксида $\alpha-Fe_2O_3$ и формирование агрегатов нерегулярной морфологии [259].

Следовательно, высокая концентрация серы (5 масс. %) в порошке $\alpha-Mn_3O_4$, полученном в данной работе, является одной из причин вторичной рекристаллизации. Неравномерный рост зёрен в феррите, полученном из оксида $\alpha-Mn_3O_4$, связан с высокой удельной площадью поверхности золь-гель синтезированного оксида марганца.

В структуре марганец-цинковых ферритов, подготовленных из порошков химически осаждённого $\alpha-Mn_2O_3$ с низким содержанием примесей, аномально крупные зерна отсутствуют. Повышение температуры спекания от 1300 до 1340 °C способствует равномерному росту зёрен.

4.1.2 Анализ влияния типа марганецсодержащего сырья на магнитные свойства $Mn-Zn$ ферритовой керамики

Магнитные свойства ферритовых сердечников, полученных из разных марганецсодержащих порошков, показаны на рисунке 4.2 и в таблице 4.3.

Таблица 4.3 - Магнитные свойства ферритов, полученных из разных марганецсодержащих порошков при напряженности магнитного поля $H_m = 1200$ А/м и частоте перемагничивания 10 кГц

Марганецсодержащий порошок	Температура спекания, °C	Максимальная индукция B_m , мТл	Коэрцитивная сила H_c , А/м
$MnCO_3$	1300	420	44
$\alpha-Mn_2O_3$	1300	502	27
$\alpha-Mn_2O_3$	1340	525	20
$\alpha-Mn_3O_4$	1265	485	26
$\alpha-Mn_3O_4$	1300	536	35

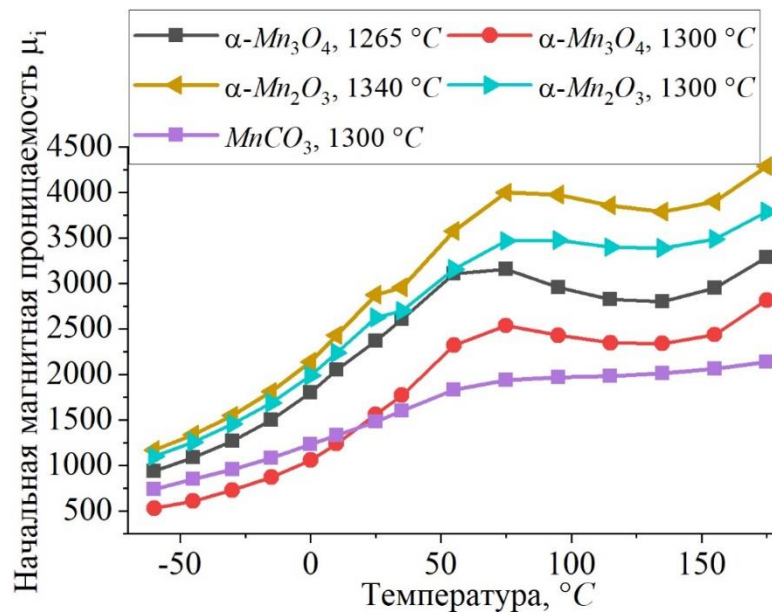


Рисунок 4.2 – Температурная зависимость начальной магнитной проницаемости

Наименьший уровень коэрцитивной силы H_c и наибольшая начальная магнитная проницаемость μ_i характерны для материалов, полученных из химически осаждённого соединения $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$. Это связано с минимальным содержанием примесей, равномерной зёрненной структурой, высоким средним размером зёрен. Увеличение температуры спекания феррита, полученного из порошка $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$, привело к снижению величины H_c до 20 А/м и повышению значений μ_i до 2750 при 25 °C благодаря увеличению размера зёрен и плотности. Однако в случае применения оксида $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$ спекание при более высокой температуре стало причиной формирования крупных зёрен с повышенной внутризёрненной пористостью. Такая структура затрудняет движение границ доменов, что приводит к увеличению коэрцитивной силы до 35 А/м и снижению магнитной проницаемости до 1500 при температуре 25 °C.

Высокая коэрцитивная сила и низкая начальная магнитная проницаемость ферритов, полученных из порошка MnCO_3 , связаны с мелкозернистой структурой и высокой открытой пористостью. Границы зёрен и поры препятствуют движению доменов, закрепляя доменные стенки и создавая размагничивающие поля, в результате чего требуется большая напряженность внешнего магнитного поля для переманчивания.

Для описания полных магнитных потерь используется уравнение (4.1) [260]:

$$P_s = P_h + P_e + P_r = k_h f B_m^\beta + k_e (D f B_m)^2 / \rho + k_r (f B_r)^{1,5}, \quad (4.1)$$

где D – средний размер зёрен, ρ – удельное электрическое сопротивление. В соответствии с данным выражением наиболее сильная частотная зависимость характерна для вихретоковой составляющей магнитных потерь. Следовательно, при низкой для силовых Mn - Zn ферритов [131] частоте 10 кГц (рисунок 4.3, а) наибольший вклад вносят потери на магнитный гистерезис. Это объясняет высокие значения потерь до 90 Вт/кг при увеличении магнитной индукции до 350 мТл у мелкозернистого феррита с высокой коэрцитивной силой и низкой магнитной проницаемостью, полученного из порошка $MnCO_3$.

На рисунке 4.3, а показано, что применение оксида α - Mn_3O_4 привело к снижению общих магнитных потерь при частоте 10 кГц и высокой магнитной индукции по сравнению с керамикой, полученной с использованием порошка $MnCO_3$. Потери на вихревые токи при этом возросли. Это объясняется увеличением размера зёрен и доли аномально крупных зёрен, что приводит к снижению удельного сопротивления ферритов. Анализ научной литературы показал, что рост гистерезисной составляющей магнитных потерь обусловлен влиянием катионов Cr^{3+} , замещающих Fe^{3+} в октаэдрической подрешётке марганец-цинковых ферритов [261]. Так как магнитный момент ионов Cr^{3+} ($3\mu_B$) ниже, чем у Fe^{3+} ($5\mu_B$), такое замещение снижает суммарный магнитный момент кристаллической решетки феррита, что приводит к общему снижению магнитных свойств и увеличению потерь на гистерезис [261, 262].

Минимальный уровень гистерезисных потерь в Mn - Zn ферритах позволил получить химически осаждённый оксид марганца α - Mn_2O_3 . Это обусловлено низкой концентрацией примесей и равномерной зёрненной структурой, обеспечивающей высокую магнитную проницаемость и низкую коэрцитивную силу спечённых ферритов. В то же время материалы такого типа имеют относительно высокие вихретоковые потери. Объясняется это как

большим средним размером зёрен, так и низкой концентрацией таких добавок, как *Ca* и *Cr*, характеризующихся способностью повышать электрическое сопротивление *Mn-Zn* ферритов.

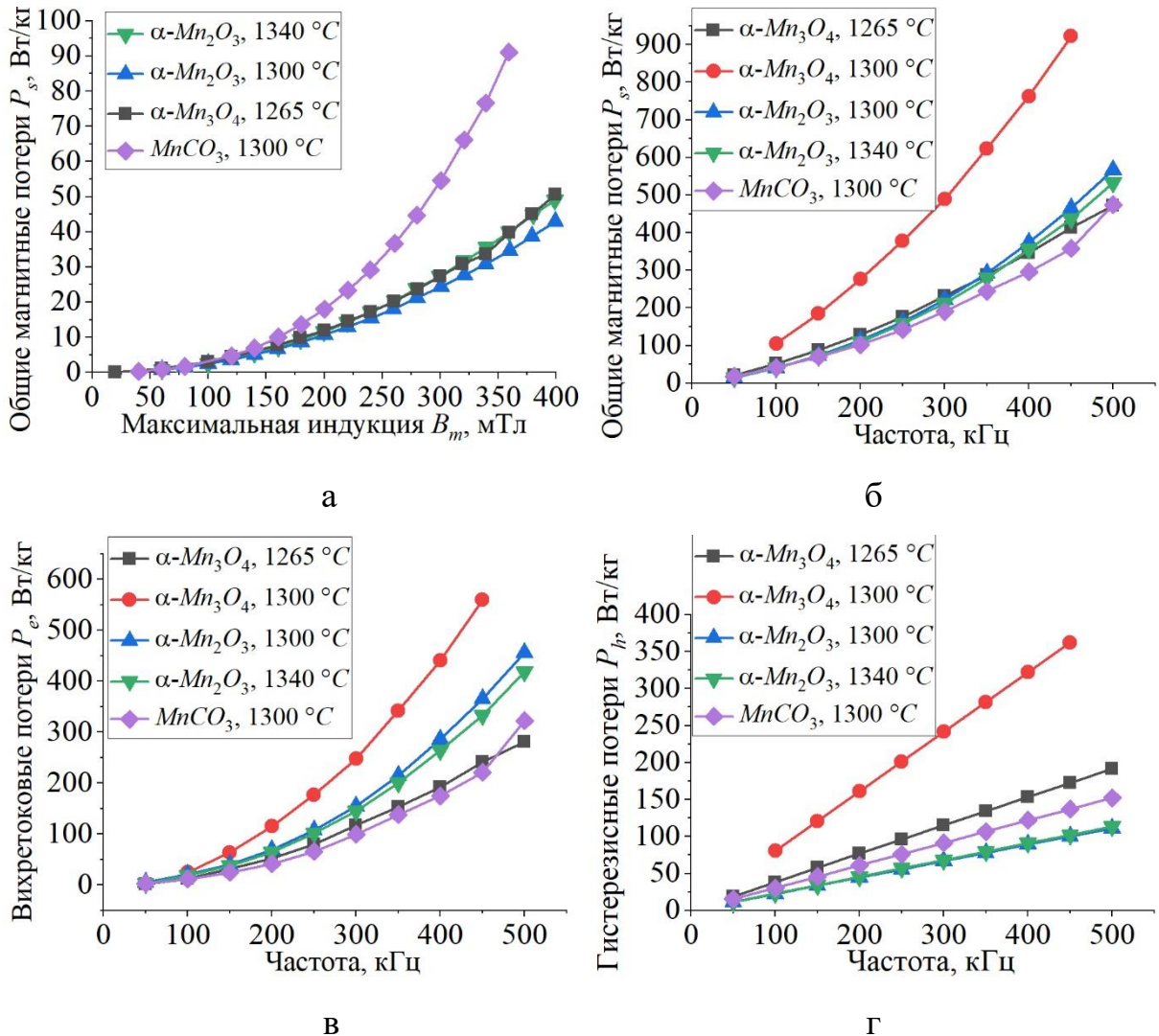


Рисунок 4.3 – Магнитные потери спечённых ферритов. а – общие потери P_s от B_m при 10 кГц, б – общие потери P_s от частоты при $B_m = 100$ мТл, в – частотные зависимости вихрековых потерь при $B_m = 100$ мТл, г – частотные зависимости гистерезисных потерь при $B_m = 100$ мТл

4.2 Влияние дисперсности порошка оксида марганца на формирование структуры и свойств спеченной *Mn-Zn* ферритовой керамики

В данном разделе диссертационной работы приведены результаты исследования материалов, полученных из марганецсодержащего сырья с

различной удельной площадью поверхности. Такой подход позволил разделить влияние фазового и химического составов сырья и дисперсности исходных порошков на структуру и свойства *Mn-Zn* ферритовой керамики. По результатам исследований, представленных в разделе 4.1, установлено, что осаждение из раствора сульфата марганца позволяет получать сырьё с минимальным содержанием примесей, которое обеспечивает формирование равномерной зёрненной структуры и высоких магнитных свойств феррита. На основании этого в данном разделе работы сердечники *Mn-Zn* ферритов были получены смешиванием порошков $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ZnO и химически осаждённого порошка $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ с удельной площадью поверхности 1,1-14,3 м²/г. В таблице 4.4 показано влияние морфологии порошка оксида марганца на удельную площадь поверхности порошковых смесей после ферритизации и помола.

Таблица 4.4 – Удельная площадь поверхности и форма частиц порошков $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ и порошковых смесей после ферритизации

	Удельная площадь поверхности, м ² /г			
	1,1	5,5	13,4	14,3
Порошок $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$	Форма частиц порошка			
	Равноосные агрегированные	Равноосные агрегированные	Пластины	Пластины, покрытые равноосными частицами
	Удельная площадь поверхности, м ² /г			
Порошковая смесь после ферритизации и помола	1,7	3,8	4,2	3,7

Ферритизацию порошковой смеси проводили при 1000 °С с охлаждением в печи. Полученные порошки подвергали помолу в шаровой мельнице с добавлением 500 ppm оксида CaO , гранулировали, прессовали в кольцевые компакты, спекали в среде с регулируемым давлением кислорода.

4.2.1 Анализ микроструктуры спечённых материалов

При выполнении работы была подготовлена серия образцов с различной температурой и временем выдержки с быстрым охлаждением на воздухе. Такой режим получения ферритов позволяет оценить формирование микроструктуры при различных режимах спекания [32], значительно сократив время обработки.

Результаты исследования зёрненной структуры закалённых сердечников, приведенные на рисунке 4.4, свидетельствуют о том, что увеличение температуры спекания от 1200 до 1300 °C приводит к увеличению среднего размера зёрен на 1,5-2,5 мкм. Увеличение времени выдержки при 1300 °C значительного влияния на средний размер зёрен не оказывает.

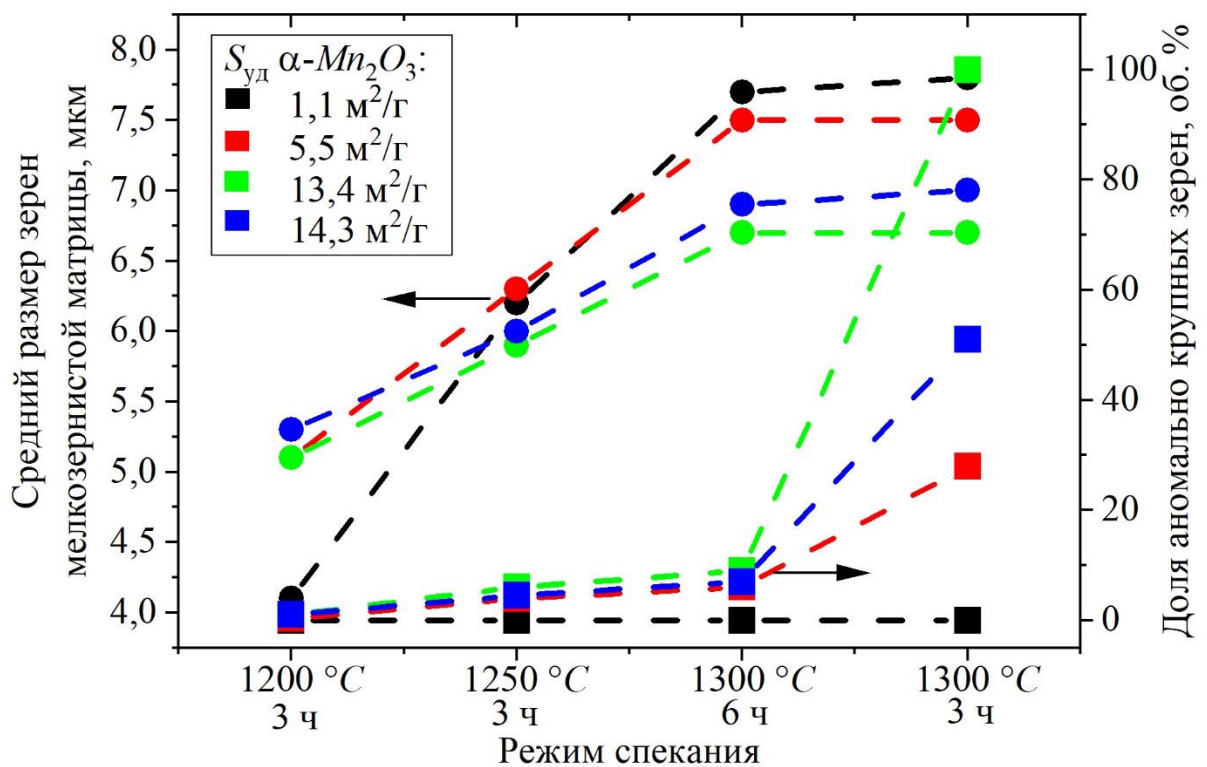


Рисунок 4.4 – Средний размер зёрен мелкозернистой матрицы и доля аномально крупных зёрен в микроструктуре спечённых ферритов, полученных из порошков оксида марганца с удельной площадью поверхности 1,1 – 14,3 м²/Г

С увеличением среднего размера зёрен площадь их границ снижается, в связи с чем возрастает концентрация примесей на границах. Дальнейшая миграция границ требует увеличения энергии, то есть повышения температуры спекания для преодоления препятствий (малоподвижные поры, примеси, частицы второй фазы), сдерживающих их движение [263].

Рост удельной площади поверхности оксида марганца и связанное с этим увеличение дисперсности порошка феррита привело к уменьшению среднего размера зёрен мелкозернистой матрицы в спечённых сердечниках. Авторы многих работ по *Mn-Zn* ферритам отмечали аналогичные особенности. Так, в соответствии с работами [41, 43, 97] увеличение длительности или интенсивности помола ферритизированных порошков способствует формированию мелкозернистой структуры. Многие работы ориентированы на уменьшение размеров зёрен спечённых ферритов за счёт применения наноразмерных порошков, полученных методами химического синтеза [63, 80, 264]. Известно, что морфология частиц порошка задаёт начальные условия для процессов спекания. Применение высокодисперсных порошков обеспечивает равномерное распределение пор меньшего размера, по сравнению с грубодисперсными порошками [263]. Так как поры являются одними из основных препятствий при миграции границ зёрен, увеличение их количества при снижении размера частиц порошка, вероятно, является причиной уменьшения размера зёрен в спеченной ферритовой керамике, полученной в данной работе.

На рисунке 4.5 показаны кривые распределения размеров зёрен мелкозернистой матрицы ферритов, полученных с применением порошка α - Mn_2O_3 с удельной площадью поверхности 1,1-14,3 м²/г.

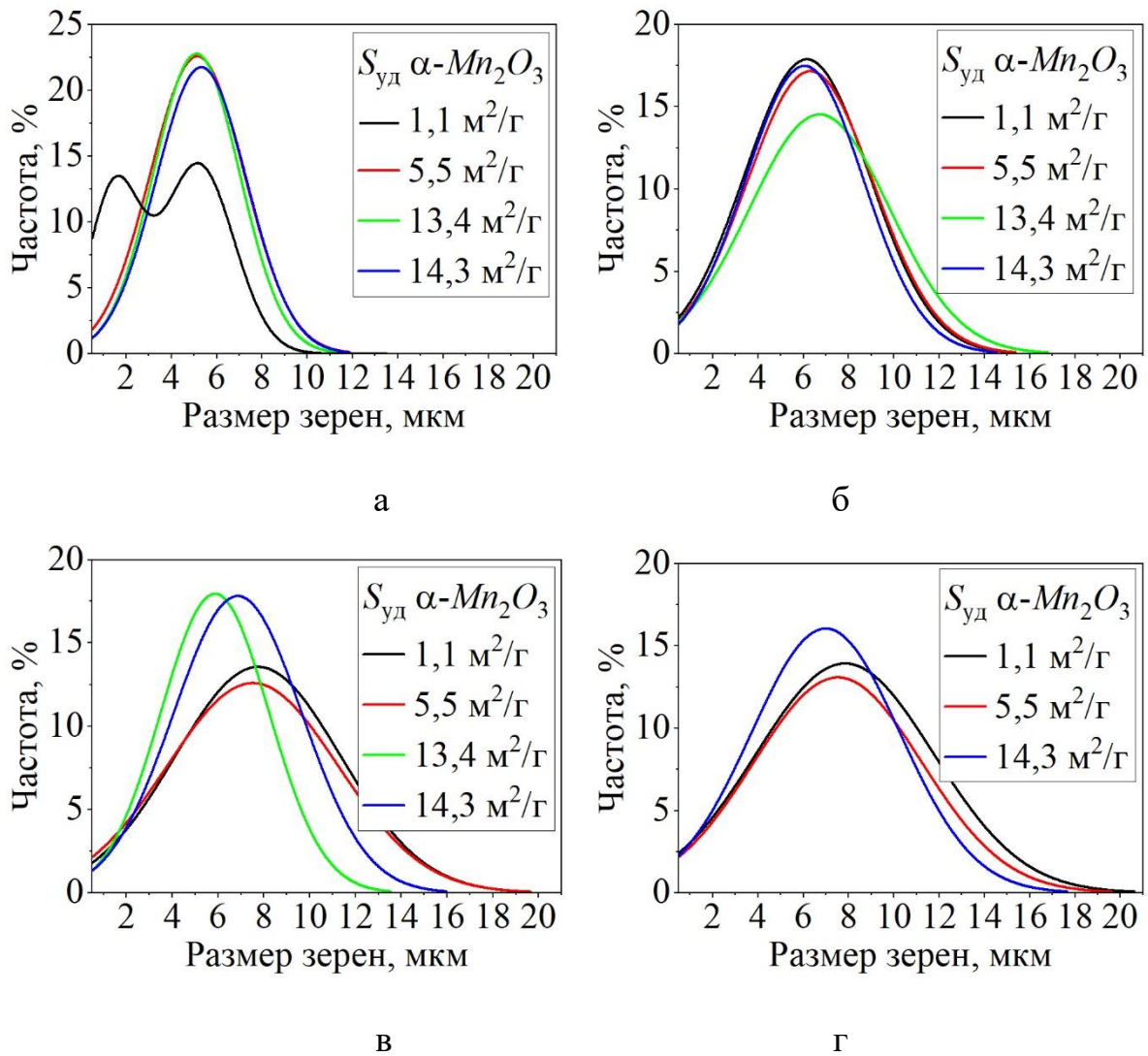


Рисунок 4.5 – Дифференциальные кривые распределения размеров зёрен мелкозернистой матрицы в спечённых ферритах. а – 1200 °C (3 ч), б – 1250 °C (3 ч), в – 1300 °C (3 ч), г – 1300 °C (6 ч)

В процессе анализа микроструктуры феррита, полученного из оксида марганца с удельной площадью поверхности ($S_{\text{уд}}$) 1,1 м²/г, зафиксировано отклонение распределения размеров зёрен от нормального при температуре спекания 1200 °C. На рисунке 4.5 а показано, что значениям 1,5 и 5 мкм соответствуют максимумы. Кроме того, средний размер зёрен этого материала на 20 % меньше, чем у других ферритов, спечённых при 1200 °C. Бимодальный характер распределения размеров зёрен связан, вероятно, с аналогичным распределением размеров частиц порошка феррита.

Наследование особенностей фракционного состава порошков при термической обработке показано в литературе для керамики $AlON$ [265, 266] и $Mn-Zn$ ферритов [41].

Наименьший средний размер зёрен феррита, полученного в диссертационной работе из оксида марганца со значением $S_{уд}$ 1,1 м²/г, после спекания при 1200 °С также можно связать с широким неравномерным распределением размеров частиц. Такая зависимость показана в работе [98]. С использованием расчетного метода Монте-Карло ее авторы установили, что широкое распределение размеров частиц снижает температуру начала миграции границ, способствует поглощению мелких зёрен крупными и уменьшает количество межзёренных контактов. В результате замедляется диффузионный перенос и снижается средний размер зёрен спечённой керамики.

Установлено, что с увеличением температуры спекания распределение размеров зёрен приближается к нормальному. Объясняется это поглощением мелких зёрен крупными в процессе собирательной рекристаллизации. Из литературы известно [263], что мелкие зёрна с выпуклыми границами имеют более высокую поверхностную энергию, поэтому энергетически выгодна миграция границ в направлении их поглощения более крупными зёрнами.

В то же время в структуре ферритов уже при 1200 °С обнаружены аномально крупные зерна. С увеличением температуры спекания до 1300 °С их объёмная доля и средний размер увеличиваются, что показано на рисунке 4.4. Аномально крупные зерна при всех режимах спекания не обнаружены в феррите, полученном из оксида марганца с удельной площадью поверхности 1,1 м²/г. Увеличение дисперсности ферритизированного порошка с ростом удельной площади поверхности оксида $\alpha-Mn_2O_3$ привело к увеличению количества и размера крупных зёрен. В диссертационной

работе установлено, что увеличение времени выдержки при 1300 °С от 3 до 6 часов приводит к увеличению доли аномально крупных зёрен до ~ 25 – 100 об. %. Пропорциональная связь дисперсности порошка феррита с процессом вторичной рекристаллизации описана во многих работах [41, 96, 97, 267]. Причиной роста аномально крупных зёрен является локальное торможение границ некоторых зёрен примесями или малоподвижными порами, а также неравномерное распределение размеров частиц порошка феррита [41, 117].

С целью определения температурно-временных параметров, оказывающих наибольшее влияние на формирование зёренной структуры, был применён двухстадийный режим спекания. Из литературы известно [268], что кратковременный нагрев до высокой температуры и длительная выдержка при меньших значениях способствует формированию материала с мелкозернистой структурой и высокой плотностью. Обусловлено это прерыванием миграции границ зёрен при снижении температуры выдержки и сохранением диффузионной подвижности вакансий для закрытия пор.

Анализ микроструктуры ферритов, полученных в диссертационной работе спеканием по двухстадийному режиму, показал аналогичный характер зависимостей фракционного состава и среднего размера зёрен от дисперсности порошка $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$, как и для материалов, полученных одностадийным спеканием.

Для ферритов, полученных из порошка $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ с удельной площадью поверхности 1,1 м²/г, зафиксировано бимодальное распределение размеров зёрен. С увеличением дисперсности порошка распределение приближается к нормальному, при этом средний размер зёрен уменьшается, что показано на рисунках 4.6-4.8.

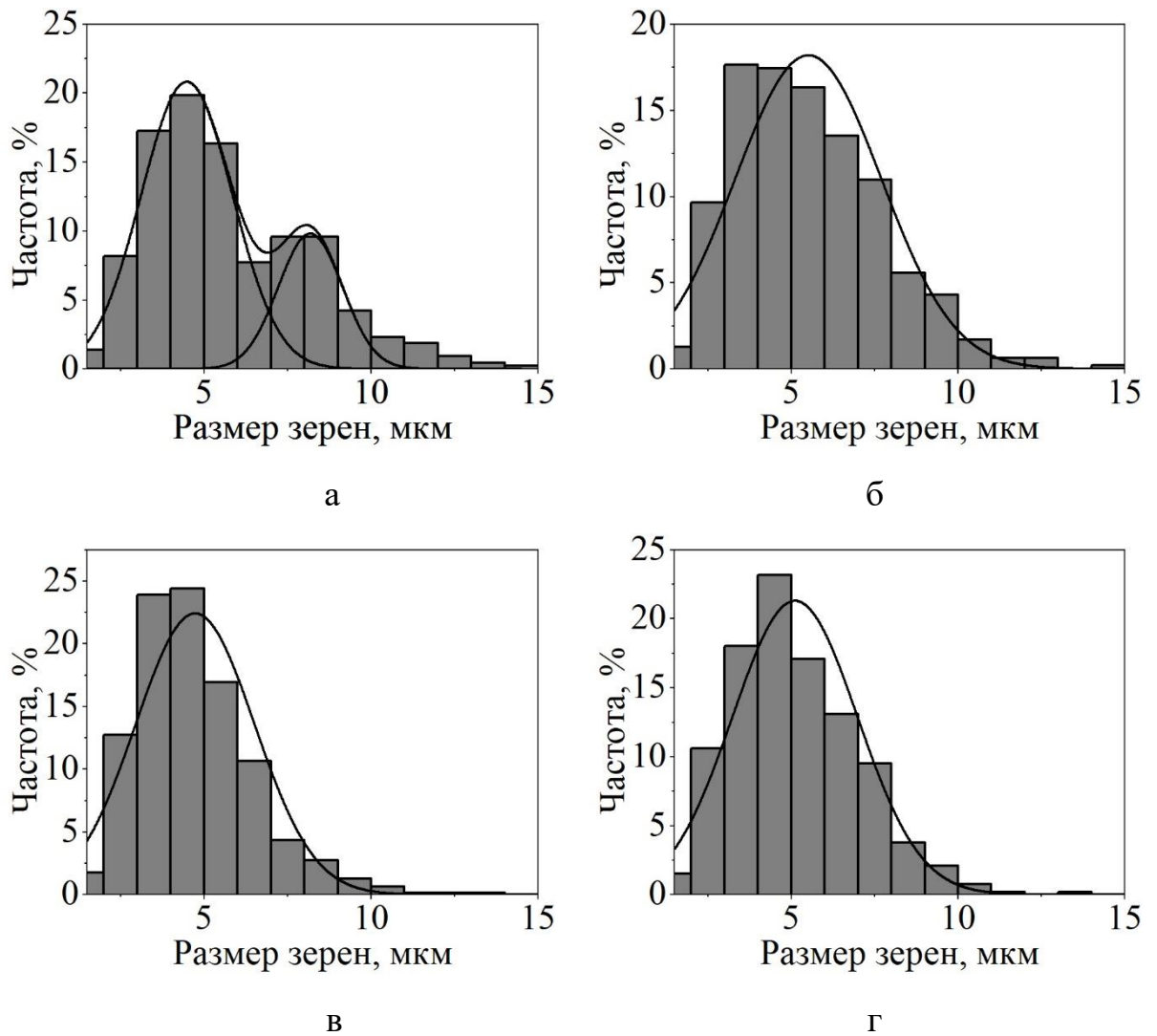


Рисунок 4.6 – Распределение размеров зёрен мелкозернистой матрицы в ферритах из оксида марганца, спечённых по двухстадийному режиму (1250 °C, 10 минут + 1200 °C, 5 часов). а - $S_{уд} = 1,1 \text{ м}^2/\text{г}$; б - $S_{уд} = 5,5 \text{ м}^2/\text{г}$; в - $S_{уд} = 13,4 \text{ м}^2/\text{г}$; г - $S_{уд} = 14,3 \text{ м}^2/\text{г}$

Сохранение бимодального распределения при переходе от одностадийного к двухстадийному спеканию свидетельствует о том, что на начальном этапе спекания (в процессе нагрева и в начале выдержки) процесс поглощения мелких зёрен крупными не завершён. Быстрое снижение температуры в случае двухстадийного спекания подавляет миграцию границ, что приводит к сохранению бимодального распределения размеров зёрен.

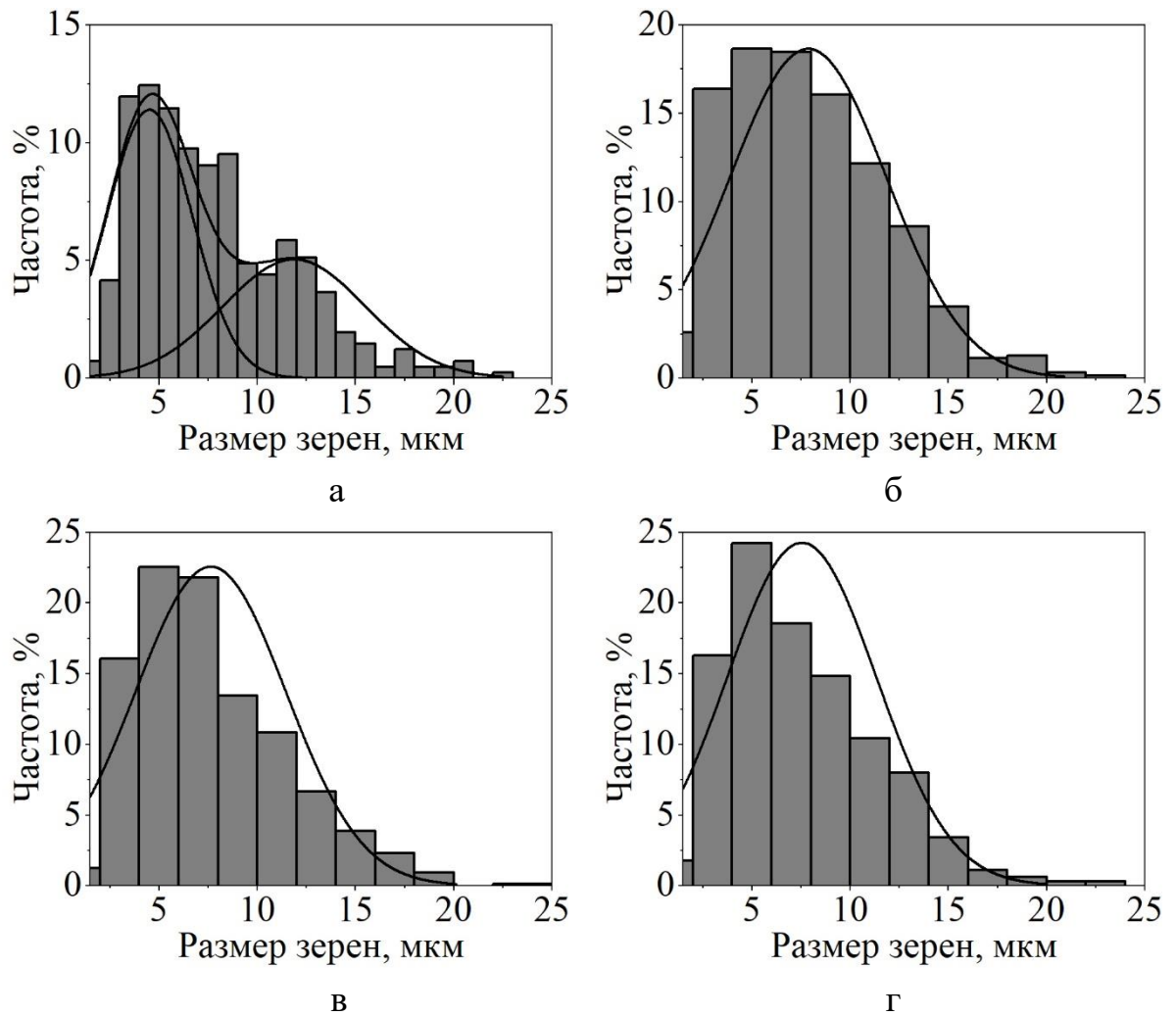


Рисунок 4.7 – Распределение размеров зёрен мелкой фракции в ферритах из оксида марганца, спечённых по двухстадийному режиму (1340 °С, 1 час + 1300 °С, 5 часов). а - $S_{уд} = 1,1 \text{ м}^2/\text{г}$; б – $S_{уд} = 5,5 \text{ м}^2/\text{г}$; в – $S_{уд} = 13,4 \text{ м}^2/\text{г}$; г – $S_{уд} = 14,3 \text{ м}^2/\text{г}$

Применение двухстадийного спекания с кратковременным нагревом до 1250 °С и пятичасовой выдержкой при 1200 °С (1250/1200 °С) позволило сформировать равномерную зёрненную структуру ферритов независимо от дисперсности исходных порошков. В результате двухстадийного спекания с выдержкой 1 час при 1340 °С и 5 часов при 1300 °С (1340/1300 °С) был подавлен аномальный рост зёрен в ферритах, полученных из оксида марганца с удельной площадью поверхности 1,1 и 5,5 м²/г. В микроструктуре ферритов, полученных из высокодисперсных порошков, зафиксированы аномально крупные зерна, однако их объёмная доля на 20-30 об. % уменьшилась по

сравнению с одностадийным спеканием при 1300 °С в течение 6 часов (рисунок 4.8).

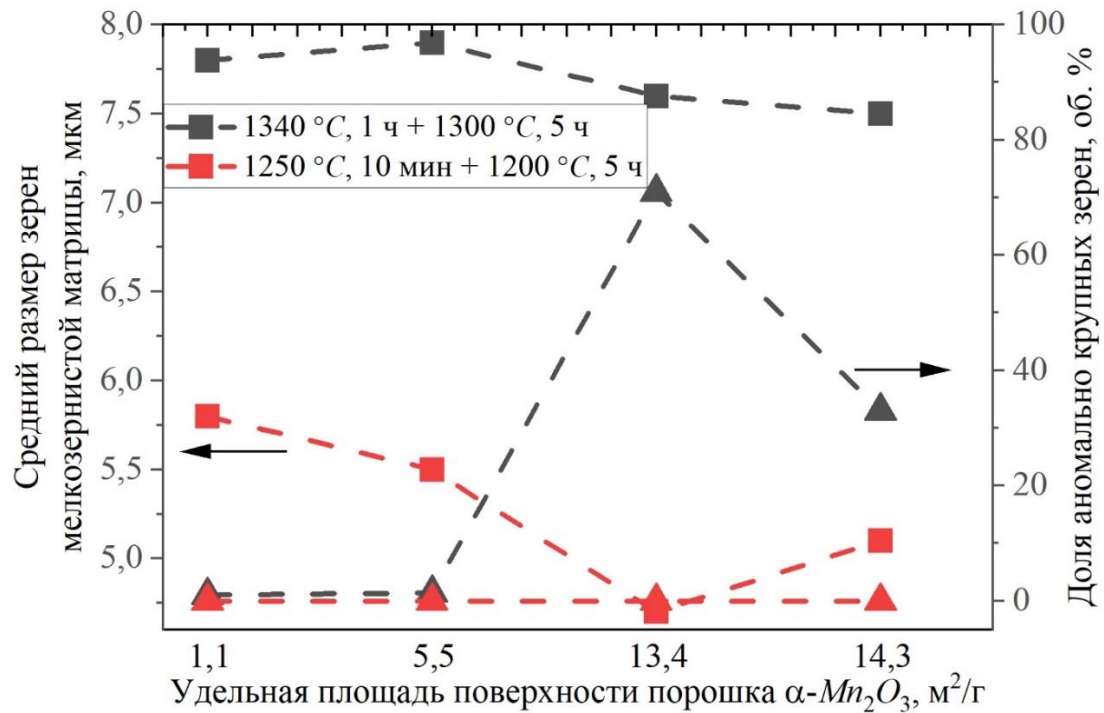


Рисунок 4.8 – Средний размер зёрен нормальной фракции и доля аномально крупных зёрен в микроструктуре ферритов, полученных двухстадийным спеканием из порошков с удельной площадью поверхности 1,1 - 14,3 $\text{м}^2/\text{г}$

Детальный анализ микроструктуры ферритов, полученных спеканием при 1340/1300 °С, позволил выявить особенности формирования аномально крупных зёрен, представленные на рисунке 4.9.

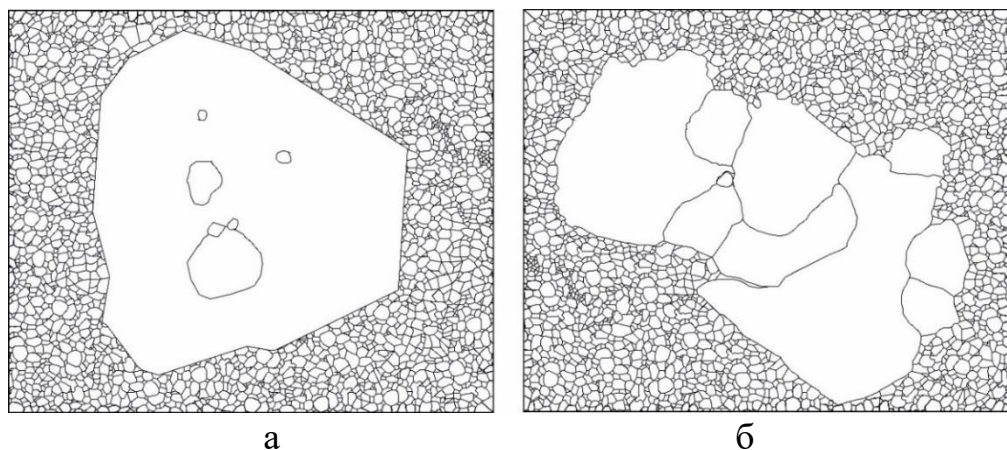


Рисунок 4.9 – Схематическое строение аномально крупных зёрен ферритов, полученных из оксида марганца. а – $S_{\text{уд}} = 14,3 \text{ м}^2/\text{г}$, б – $S_{\text{уд}} = 13,4 \text{ м}^2/\text{г}$

Микроструктура *Mn-Zn* ферритов, полученных из оксида марганца с $S_{уд}$ 13,4 м²/г, характеризуется множеством скоплений аномально крупных зёрен. Зёрна имеют неправильную морфологию, разделены сильно искривленными границами. Каждое скопление состоит из пяти и более зёрен. В спечённых образцах ферритов, полученных из оксида марганца с $S_{уд}$ 14,3 м²/г, аномально крупные зерна имеют полиэдрическую форму с прямыми границами. Скопления состоят из меньшего количества (3-5) более крупных зёрен, по сравнению с предыдущим случаем.

Различия в морфологии аномально крупных зёрен в исследованных ферритах предположительно связаны с формой частиц порошков. Из литературы известно, что полиэдрическая форма и прямые границы зёрен формируются при более равномерной миграции границ [269], а захват мелких зёрен крупными связан с высокой скоростью миграции границ [270]. Авторы работы [271] показали, что применение порошков с осколочной морфологией способствует формированию аномально крупных зёрен с прямыми границами в результате их быстрой миграции. В то же время искривление границ связано с их локальным торможением соседними зёрнами или другими препятствиями, что показано авторами работы [272] расчетным методом фазового поля.

Таким образом, на основании экспериментальных данных и анализа литературы показано, что морфология высокочистых порошков оксидов марганца оказывает ключевое влияние на форму, размер и скорость роста аномально крупных зёрен в спеченной ферритовой керамике.

Методом просвечивающей электронной микроскопии в структуре ферритов зафиксированы частицы второй фазы с повышенной концентрацией примесей *Ca* и *Si*, что показано на рисунке 4.10 и таблице 4.5. Примеси расположены на границах зёрен мелкозернистой матрицы и внутри аномально крупных зёрен. В исследуемых ферритах источником примеси *Si* являются исходные порошки и мелющие тела. Следы примеси кальция зафиксированы в исходных порошках. Кроме того, 500 ppm *CaO* добавляли в порошок феррита на этапе помола.

Анализ картин дифракции электронов зернограницных частиц, содержащих *Ca*, *Si*, показал, что они относятся к моноклинной сингонии и имеют пространственную группу 14 (рисунок 4.10, е) или 15 (рисунок 4.10, з), что характерно для фазы *CaSiO*₃.

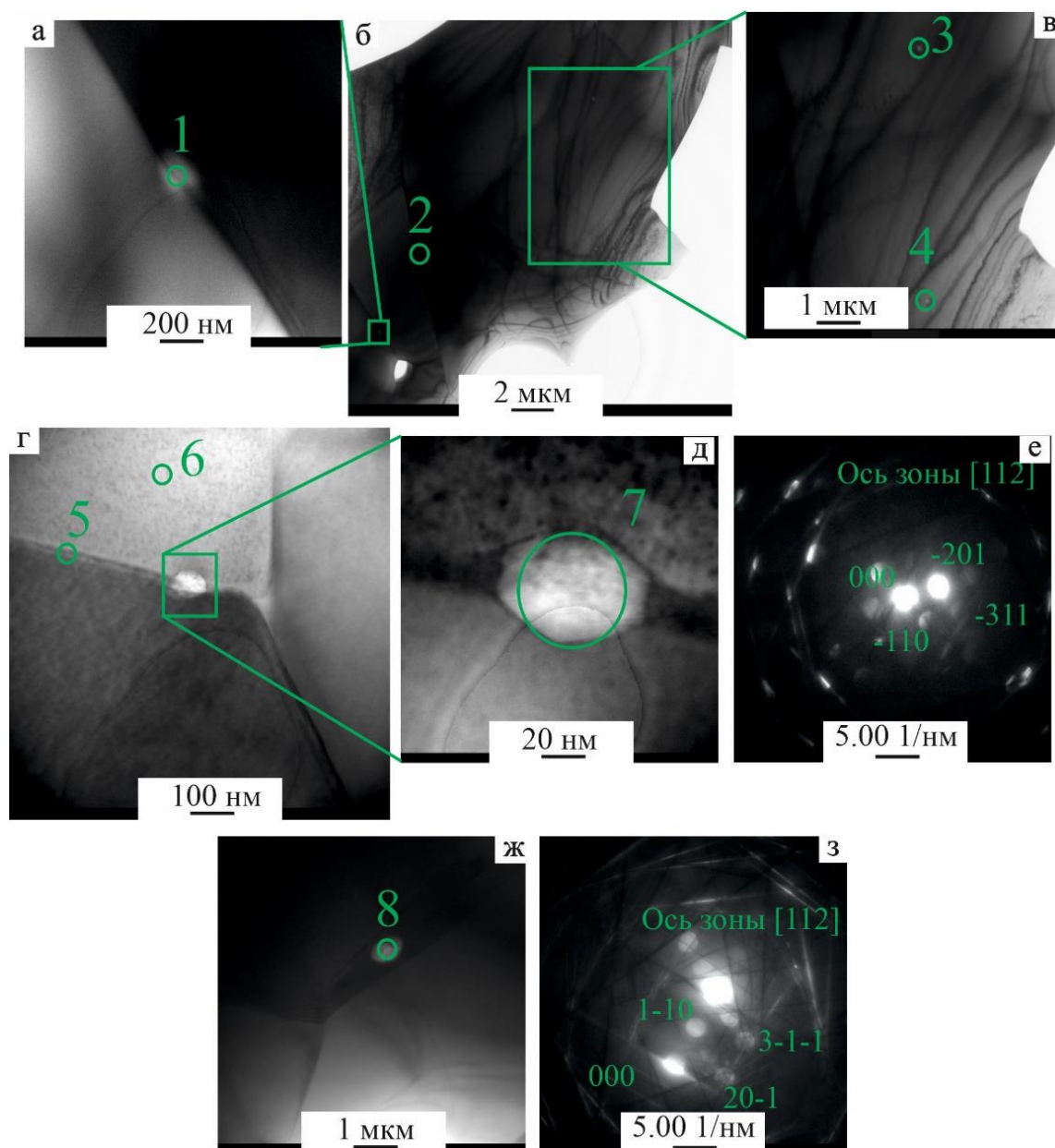


Рисунок 4.10 – Тонкая структура феррита, полученного из порошка $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ с удельной площадью поверхности 13,4 м²/г. а, г, д, ж – *Ca*- и *Si*-содержащая фаза на границе зёрен; б – аномально крупное зерно; в – *Ca*- и *Si*-содержащие фазы внутри аномально крупного зерна; е, з – картины дифракции электронов от областей 7, 8

Таблица 4.5 – Результаты EDX-анализа

Элемент	Fe, масс. %	Mn, масс. %	Zn, масс. %	Ca, масс. %	Si, масс. %
На границе зёрен 2, масс. %	69,8	22,2	7,3	0,4	0,3
В частице 1, масс. %	70,1	21,2	7,1	1,1	0,5
В частицах 3- 4, масс. %	58,5	18,6	5,4	10,4	7,2
На границе зёрен 5, масс. %	67,7	23,5	8,3	0,1	0,3
В теле зерна 6, масс. %	66,9	23,8	8,3	0	0
В частице 7, масс. %	69,5	22	7,7	0,5	0,5
В частице 8, масс. %	69,9	21,9	7,2	0,6	0,5

Повышенная концентрация *Ca*, *Si* на границах зёрен *Mn-Zn* феррита, зафиксированная в данной работе, соответствует известным из литературы представлениям о поведении этих примесных атомов. В работе *P. Franken, W. Stacy* [16] методами оже-спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии показано, что кальций и кремний склонны сегрегировать на границах зёрен феррита в широком диапазоне концентраций. Неравномерное распределение кальция и кремния в феррите отмечалось также в работах [55, 273]. О формировании аморфной зернограницной фазы со стехиометрией, соответствующей фазе $CaSiO_3$, сообщают авторы работ [274–276]. Таким образом, формирование частиц $CaSiO_3$, зафиксированное в диссертационной работе, не противоречит известным из литературы представлениям о механизме действия примесей кальция и кремния.

Способность примесей *Ca*, *Si* вызывать аномальный рост зёрен в результате формирования жидкой фазы при спекании подробно исследована в литературе [15, 55, 276]. В то же время зафиксированные в диссертационной работе включения частиц с повышенным содержанием этих примесей в теле

аномально крупных зёрен нельзя однозначно связать с протеканием жидкофазного спекания. Вероятно, эти частицы оказались захвачены крупным зерном в процессе ускоренной миграции границ в ходе вторичной рекристаллизации. Присутствие частиц фазы CaSiO_3 на границах зёрен при спекании могло затормозить рост некоторых зёрен, что способствует вторичной рекристаллизации. В диссертационной работе частицы, содержащие Ca и Si , зафиксированы также на границах зёрен мелкозернистой матрицы. В связи с этим наиболее вероятная причина вторичной рекристаллизации является комплексной и состоит как из вклада морфологии порошков, так и из действия примесей на границах зёрен.

4.2.2 Плотность, пористость и магнитные свойства ферритовой керамики

Установлено, что с увеличением удельной площади поверхности исходного порошка оксида марганца и, соответственно, дисперсности порошковой смеси после ферритизации и помола плотность спечённых ферритовых сердечников возрастает (рисунок 4.11). Наиболее заметно эта зависимость проявляется для материалов, полученных двухстадийным спеканием при 1250/1200 °С. При более высоких температурах спекания (1340/1300 °С) эта зависимость нарушается из-за развития вторичной рекристаллизации, сопровождающейся захватом внутризёренных пор и снижением плотности керамики.

Полученные результаты согласуются с литературными данными о повышении плотности ферритов при увеличении дисперсности исходных порошков [87, 88, 277]. Связано это с тем, что уменьшение размера частиц снижает температуру начала и завершения усадки, повышает поверхностную энергию порошка и ускоряет массоперенос при спекании, как показано в работах [263, 278]. В то же время плотность материалов после спекания определяется конкуренцией процессов уплотнения и роста зёрен: преждевременный рост зёрен может приводить к захвату пор и увеличению закрытой пористости [279, 280].

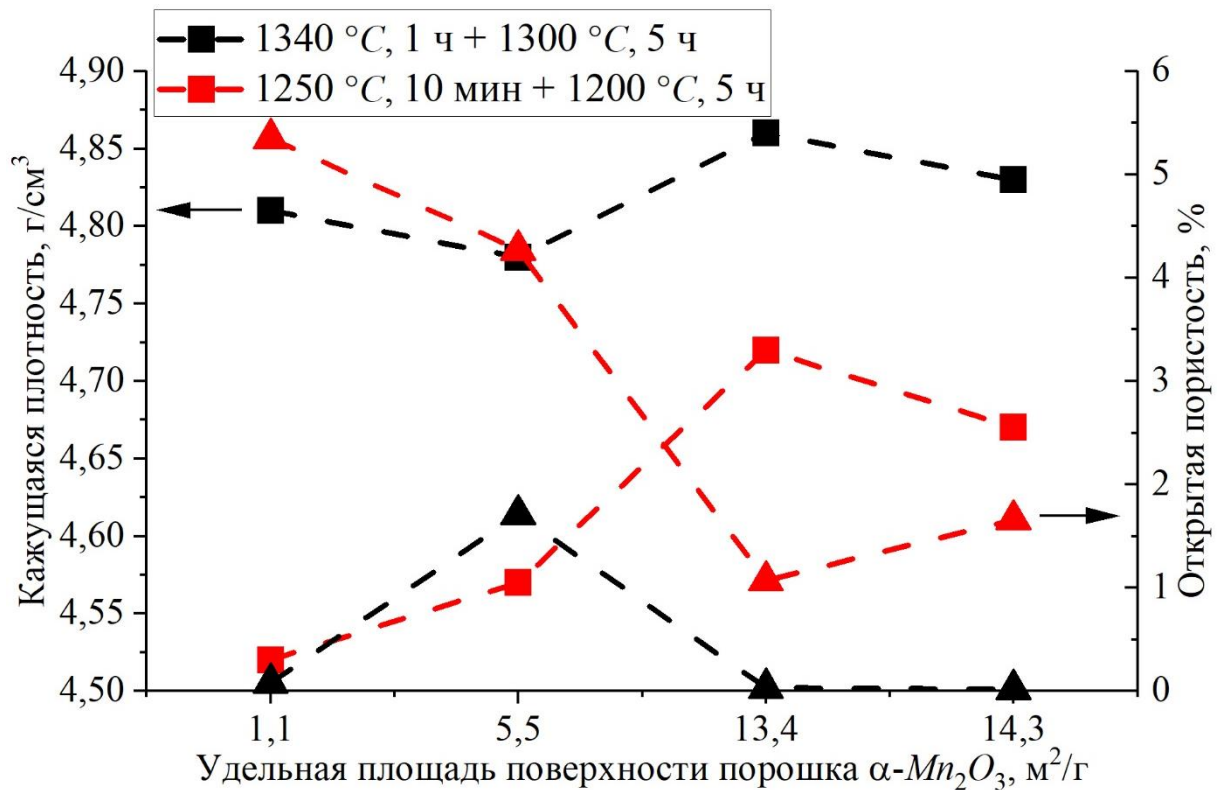
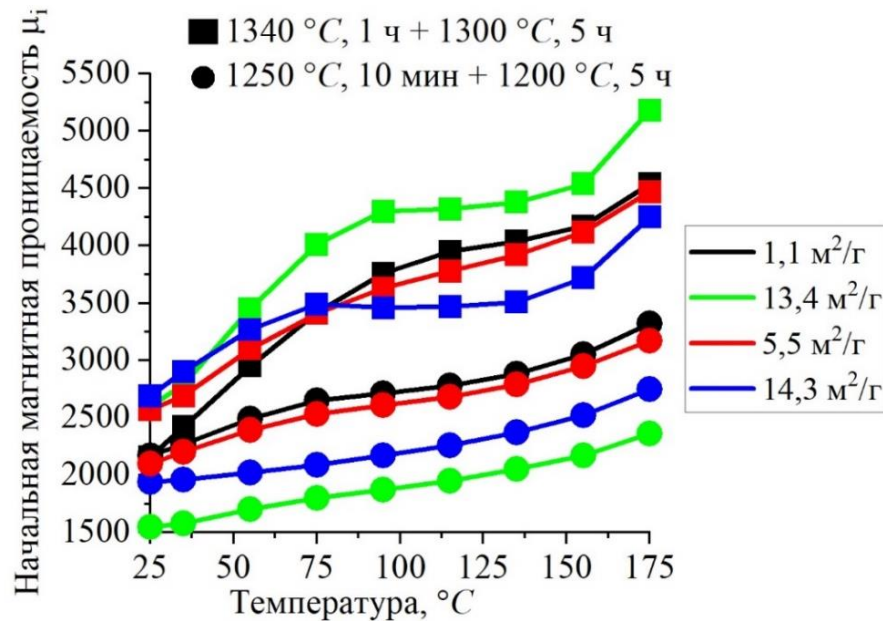


Рисунок 4.11 – Зависимость кажущейся плотности и открытой пористости спечённых ферритов от удельной площади поверхности порошка оксида марганца

Анализ измерений начальной магнитной проницаемости ферритов, спечённых при 1340/1300 °C, свидетельствует о том, что температурные зависимости имеют выраженный вторичный максимум магнитной проницаемости μ_i в диапазоне 75-125 °C (рисунок 4.12). Его появление связано с приближением констант магнитной анизотропии K_1 и магнитострикции λ_s к 0 при нагреве, что облегчает процесс смещения доменных стенок и повышает магнитную проницаемость.

Для ферритов с аномально крупными зёрнами вторичный максимум значений μ_i выражен сильнее, а его температура отличается от материалов с равномерной зёрненной структурой. По результатам анализа литературы установлено, что в равномерной структуре подвижность доменных стенок определяется главным образом межзёрненными границами [44], тогда как в аномально крупных зёрнах существенную роль играют внутризёрненные поры [53]. При нагреве толщина доменной стенки возрастает [281], её

чувствительность к мелким дефектам снижается [51], а вблизи температуры вторичного максимума μ_i закрепление на внутризёрренных порах ослабевает [52, 57]. Поэтому в ферритах с аномально крупными зёрнами наблюдается более заметный рост начальной магнитной проницаемости в области вторичного максимума.



3

Рисунок 4.12 – Температурные зависимости начальной магнитной проницаемости *Mn-Zn* ферритов

Во всём исследованном диапазоне температур значения μ_i выше у ферритов, полученных при большей температуре спекания (1340/1300 °C). Это объясняется увеличением размеров зёрен, снижением удельной доли межзёрренных границ и уменьшением количества пор, препятствующих движению доменных стенок. В ферритах с отсутствием признаков вторичной рекристаллизации, спечённых при 1250/1200 °C, увеличение удельной площади поверхности приводит к измельчению зёрненной структуры и снижению магнитной проницаемости.

Для ферритов, спечённых при 1340/1300 °C, зависимость значений μ_i от удельной площади поверхности порошка имеет немонотонный характер. Высокие значения μ_i при нагреве феррита, полученного из оксида марганца с

$S_{уд}$ 13,4 м²/г, связаны со значительной долей anomalно крупных зёрен. В то же время феррит, полученный из порошка с $S_{уд}$ 14,3 м²/г, характеризуется меньшими значениями μ_i , несмотря на наличие крупных полиэдрических зёрен. Это можно объяснить вдвое меньшей объёмной долей anomalно крупных зёрен, а также захватом мелких зёрен крупными, что снижает подвижность доменных стенок и уменьшает начальную магнитную проницаемость.

Анализ полученных в диссертационной работе петлей гистерезиса ферритов показал, что увеличение удельной площади поверхности порошка от 1,1 до 13,4 м²/г приводит к увеличению максимальной индукции B_m при H_m 1200 А/м (рисунок 4.13, а). Данный эффект наиболее выражен при температуре спекания 1250/1200 °С. Это связано с отмеченным ранее ростом плотности керамики при увеличении дисперсности порошков.

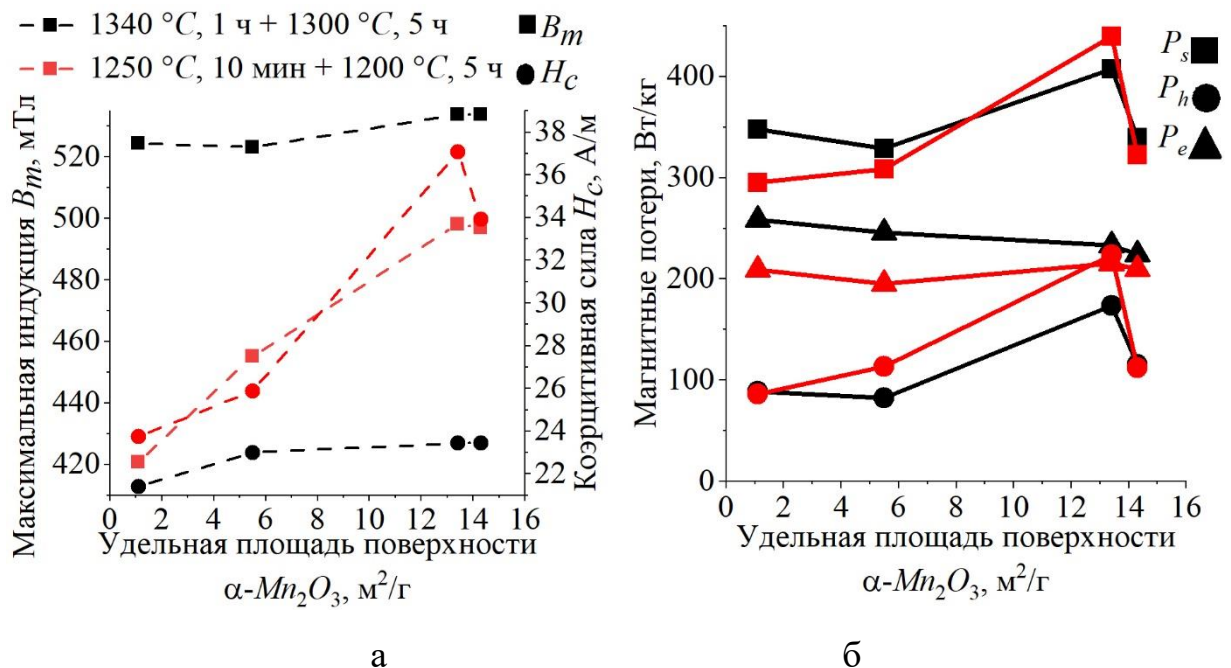


Рисунок 4.13 – Зависимость значений максимальной индукции B_m и коэрцитивной силы H_c при напряженности магнитного поля H_m 1200 А/м и частоте перемагничивания 10 кГц (а) и магнитных потерь при 500 кГц, 50 мТл (б) ферритов от удельной площади поверхности порошка оксида марганца

С целью исследования влияния дисперсности исходных порошков на магнитные потери спечённых ферритов было выполнено разложение общих магнитных потерь P_s на гистерезисную P_h и вихретоковую P_e составляющие в соответствии с формулой (4.1). На рисунке 4.13, б показано, что характер зависимости гистерезисных потерь от величины $S_{уд}$ оксида марганца соответствует зависимости коэрцитивной силы H_c : при увеличении $S_{уд}$ от 1,1 до 13,4 м²/г наблюдается рост значений P_h и H_c . Это связано с уменьшением среднего размера зёрен, поскольку гистерезисные потери и коэрцитивная сила определяются прежде всего границами зёрен и порами [57, 102, 282].

Зафиксированное в диссертационной работе снижение вихретоковой составляющей магнитных потерь при уменьшении температуры спекания также объясняется уменьшением размеров зёрен. В то же время не зафиксирована значительная зависимость величины P_e от удельной площади поверхности порошков. Ферриты с аномально крупными зёрнами, полученные из оксида марганца с высокими значениями $S_{уд}$, демонстрируют уровень вихретоковых потерь, сопоставимый с мелкозернистыми материалами. Предположительно это связано с развитой внутризёренной пористостью, возникшей в процессе вторичной рекристаллизации. Наличие таких дефектов, как поры, повышает электрическое сопротивление тела крупных зёрен, что приводит к снижению соответствующих вихретоковых потерь.

Аналогичные результаты, демонстрирующие снижение вихретоковых потерь при увеличении пористости *Mn-Zn* ферритов, получены *U. Soupremanien* с соавторами [283]. Увеличение электрического сопротивления *Ni-Zn* ферритов за счёт рассеивания электронов на внутризёренных порах было отмечено также в работе [284].

4.3 Особенности формирования микроструктуры и свойств *Mn-Zn* ферритов с добавкой *ZrO₂*

По результатам исследований, представленных в разделах 4.1-4.2 диссертационной работы, сделан вывод о том, что применение порошка α - Mn_2O_3 с низкой удельной площадью поверхности ($1,1 \text{ м}^2/\text{г}$) позволяет сформировать равномерную зёрненную структуру *Mn-Zn* ферритов. Такая структура обеспечивает высокую магнитную проницаемость и низкие магнитные потери материала. На основании этого в данном разделе диссертационной работы проведены исследования влияния добавки ZrO_2 на формирование зёрненной структуры и свойств *Mn-Zn* ферритов, полученных с применением порошка α - Mn_2O_3 с величиной $S_{уд} = 1,1 \text{ м}^2/\text{г}$. Для изучения влияния взаимодействия добавки ZrO_2 с микропримесями на структуру и свойства керамики была подготовлена серия материалов, полученных из порошка $MnCO_3$.

Для оценки влияния способа введения добавки на этапах смешивания исходных порошков и помола порошковой смеси после ферритизации применяли мелющие тела из стали ШХ15 или диоксида циркония. Также добавку вводили в форме 8-водного оксихлорида циркония на этапе помола после стадии ферритизации. Для создания требуемой газовой среды в печи регулировали давление воздуха, чтобы обеспечить соответствие парциального давления кислорода pO_2 в камере печи по соотношению

(4.2 [100]):

$$\log(pO_2) = C + (-14500/T) \quad (4.2),$$

где C – коэффициент, значение которого в зависимости от режима охлаждения составляло 7 для более восстановительного режима или 7,38 для более окислительного режима.

В таблице 4.6 показаны режимы получения экспериментальных материалов.

Таблица 4.6 – Режимы получения спечённых ферритов

Серия образцов	Марганецсодержащий порошок	Материал мелющих тел при смешивании	Материал мелющих тел при помоле после ферритизации	Количество добавленного перед помолом ZrO_2 , ppm	Количество ZrO_2 по результатам АЭС, ppm
<i>Mn1-S/S</i>	<i>MnCO₃</i>	Сталь	Сталь	0	0
<i>Mn1-Z/Z</i>	<i>MnCO₃</i>	<i>ZrO₂</i>	<i>ZrO₂</i>	0	470
<i>Mn1-S/Z</i>	<i>MnCO₃</i>	Сталь	<i>ZrO₂</i>	0	150
<i>Mn1-S/S-500Z</i>	<i>MnCO₃</i>	Сталь	Сталь	500	500
<i>Mn2-S/S</i>	α - <i>Mn₂O₃</i>	Сталь	Сталь	0	0
<i>Mn2-S/S-200Z</i>	α - <i>Mn₂O₃</i>	Сталь	Сталь	200	200
<i>Mn2-S/S-500Z</i>	α - <i>Mn₂O₃</i>	Сталь	Сталь	500	500
<i>Mn2-S/S-1000Z</i>	α - <i>Mn₂O₃</i>	Сталь	Сталь	1000	1000

4.3.1 Влияние ZrO_2 на структуру *Mn-Zn* ферритов, полученных из порошка *MnCO₃*

Параметры микроструктуры и основные физические свойства спечённых ферритов представлены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Свойства спечённых ферритов

Серия образцов	Средний размер зёрен, мкм	Аномально крупные зерна, об. %	Особенности микроструктуры	Кажущаяся плотность, г/см ³	Открытая пористость, %
<i>Mn1-S/S</i>	2,6	3	Нет	4,60	4,90
<i>Mn1-Z/Z</i>	2,5	0	Пластины и двойники	4,93	0,02
<i>Mn1-S/Z</i>	2,7	0	Двойники	4,93	0,15
<i>Mn1-S/S-500Z</i>	2,7	33	Двойники	4,85	0,30

В разделе 4.1.1 диссертационной работы было показано, что в структуре материалов, полученных из карбоната марганца без добавки ZrO_2 с применением стальных мелющих тел, сформировались аномально крупные зёрна. Использование мелющих тел из ZrO_2 на этапе смешивания оксидов, помола ферритизированного порошка или на обоих этапах позволило получить равномерную мелкозернистую структуру без аномально крупных зёрен. Средний размер зёрен при этом практически не изменился, однако кажущаяся плотность увеличилась от 88 до 95 % от теорет. Введение 500 ppm ZrO_2 в виде отдельной добавки, напротив, привело к увеличению объёмной доли аномально крупных зёрен по сравнению с материалом без ZrO_2 . При этом плотность также возросла, а открытая пористость снизилась.

Подавление аномального роста зёрен при намоле ZrO_2 связано с препятствием движению границ мелкодисперсными частицами диоксида циркония. В литературе показано, что частицы фазы ZrO_2 располагаются на границах зёрен $Mn-Zn$ ферритов и сдерживают их рост [194]. Аналогичные частицы обнаружены в работах [195, 198, 264]. Отмеченный эффект соответствует общим представлениям о миграции границ. Их движение определяется соотношением движущей и тормозящей сил, а частицы второй фазы создают тормозящую силу, зависящую от их объёмной доли и размера [285, 286]. Следовательно, равномерно распределённые частицы ZrO_2 , попавшие в порошок при износе мелющих тел, подавляют вторичную рекристаллизацию в ферритах, полученных в диссертационной работе.

Зафиксированный в работе рост плотности ферритов с добавкой ZrO_2 , вероятно, обусловлен частичным растворением катионов Zr^{4+} в кристаллической решётке $Mn-Zn$ ферритов. Согласно литературным данным, растворение Zr^{4+} может увеличивать концентрацию катионных вакансий [197] и, как следствие, повышать подвижность пор при спекании [130], что способствует снижению пористости и увеличению плотности $Mn-Zn$ ферритов.

В материалах, полученных с применением стальных мелющих тел и добавкой 500 ppm ZrO_2 (серия образцов *Mn1-S/S-500Z*), эффект подавления миграции границ зёрен частицами ZrO_2 не выявлен. Объём аномально крупных зёрен в этом случае увеличился по сравнению с ферритом без добавки ZrO_2 . Предполагается, что это вызвано неравномерным распределением частиц ZrO_2 в процессе кристаллизации растворенного в суспензии оксихлорида циркония при грануляции. В то же время помол мелющими телами из диоксида циркония обеспечивает более равномерное перемешивание примеси с ферритовым порошком.

В образцах ферритов с добавкой ZrO_2 часть зёрен разделены на две части одной или двумя прямыми параллельными границами. Подобная морфология наиболее характерна для аномально крупных зёрен (рисунок 4.14, а-б, указаны стрелками), однако встречается и в мелкозернистой матрице (рисунок 4.14, в).

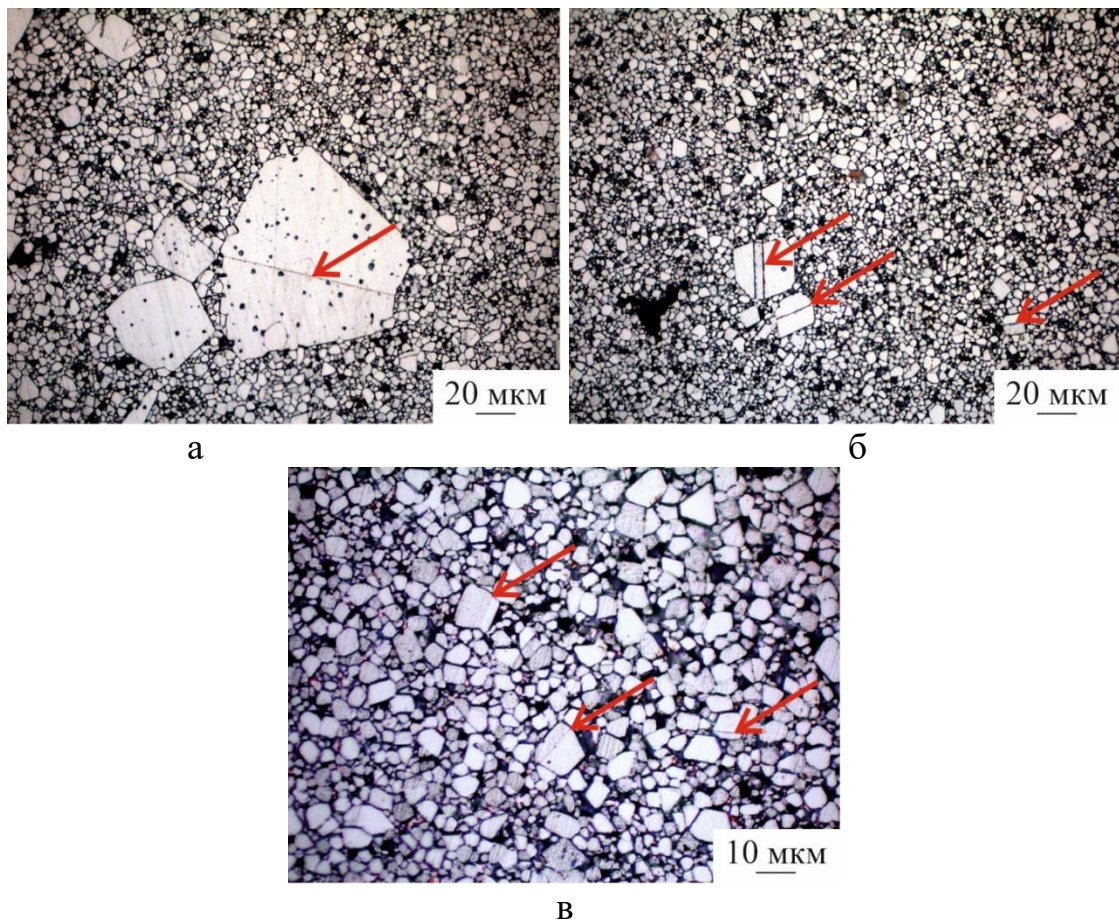


Рисунок 4.14 – Плоскости двойникования в зернах *Mn-Zn* ферритов.

а, б – *Mn1-S/S-500Z*; в – *Mn1-S/Z*

Для некоторых зёрен указанные границы являются плоскостями зеркального отражения (рисунок 4.14, а). В других случаях две параллельные границы отделяют разориентированные относительно друг друга части кристалла (рисунок 4.14, б). Исходя из морфологии зёрен можно сделать вывод, что анализируемые границы являются плоскостями двойникования кристаллов. Двойникованные зерна обнаружены в структуре всех ферритов с добавкой ZrO_2 , полученных из порошка $MnCO_3$, независимо от способа введения добавки. При этом доля двойников в ферритах возрастает с увеличением содержания ZrO_2 , что показано в таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Количество двойников в зернах $Mn-Zn$ ферритов с добавкой ZrO_2

Серия образцов	Количество двойников / количество зёрен · 100 %
<i>Mn1-S/S</i>	0
<i>Mn1-S/Z</i>	1,3
<i>Mn1-Z/Z</i>	2,1
<i>Mn1-S/S-500Z</i>	2,5

С целью определения кристаллографической ориентации в зернах с такой морфологией микроструктура ферритов была исследована методом дифракции обратно-рассеянных электронов (*EBSD*). На рисунке 4.15 показана картина распределения ориентировок в зернах, полученная от ферритов серии *Mn1-S/S* без добавки ZrO_2 . Преимущественной ориентировки зерна не имеют, также не прослеживается зависимости ориентировки от размеров зёрен. Распределение углов разориентировки зёрен близко к случайному распределению, которое характерно для поликристаллов с кубической симметрией [287]. Пики на некоторых углах, превышающие значения для ближайших углов разориентировки, обусловлены погрешностями, связанными со статистикой измерений.

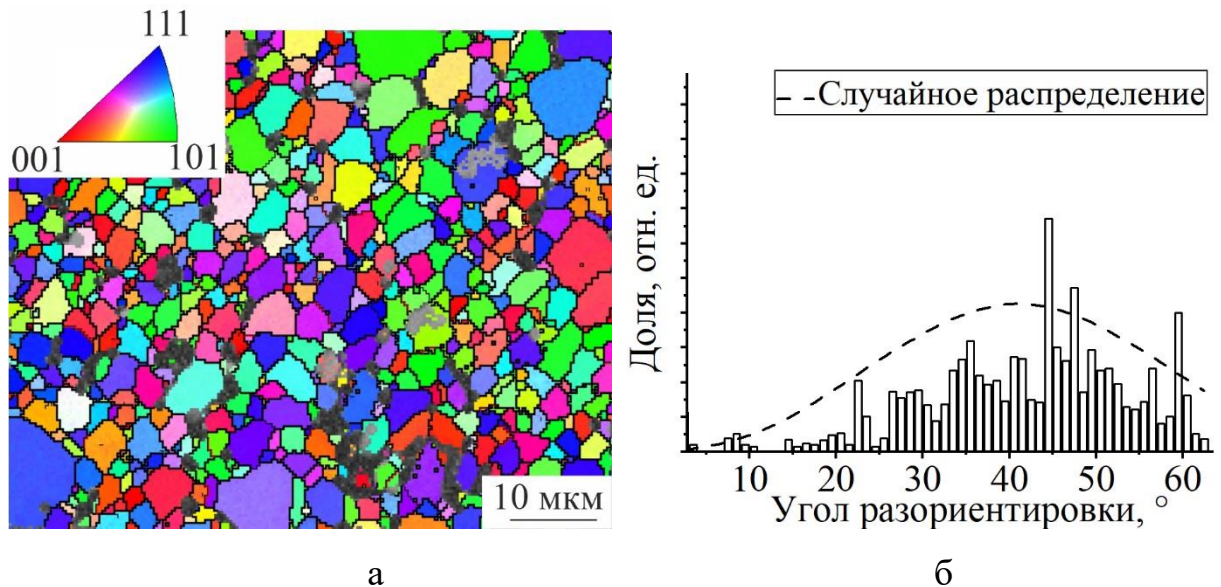


Рисунок 4.15 – Карта распределения ориентировок (а) и гистограмма распределения углов разориентировки (б) феррита серии *Mn1-S/S* без добавки ZrO_2

В образцах, полученных с применением мелющих тел из диоксида циркония, показанных на рисунке 4.16, также не зафиксированы преимущественные ориентировки зёрен. На картинах ориентировок на рисунках 4.16 – 4.17 двойниковые границы отмечены стрелками. Известно, что кристаллографически двойникование в материалах с кристаллической решеткой типа шпинели происходит в результате поворота на 60° вокруг оси $\langle 111 \rangle [288]$. На гистограммах распределения углов разориентировок зёрен для ферритов с двойниками зафиксирован пик на 60° . На общую форму зависимости угла разориентировок двойникование не оказало значительного эффекта – она осталась близка к случайной. Доля двойниковых границ в феррите (рисунок 4.16, в), полученном с применением мелющих тел из диоксида циркония на этапах смешивания оксидов и помола порошков ферритов, выше по сравнению с ферритом (рисунок 4.16, г), для которого смешивание проводили стальными мелющими телами.

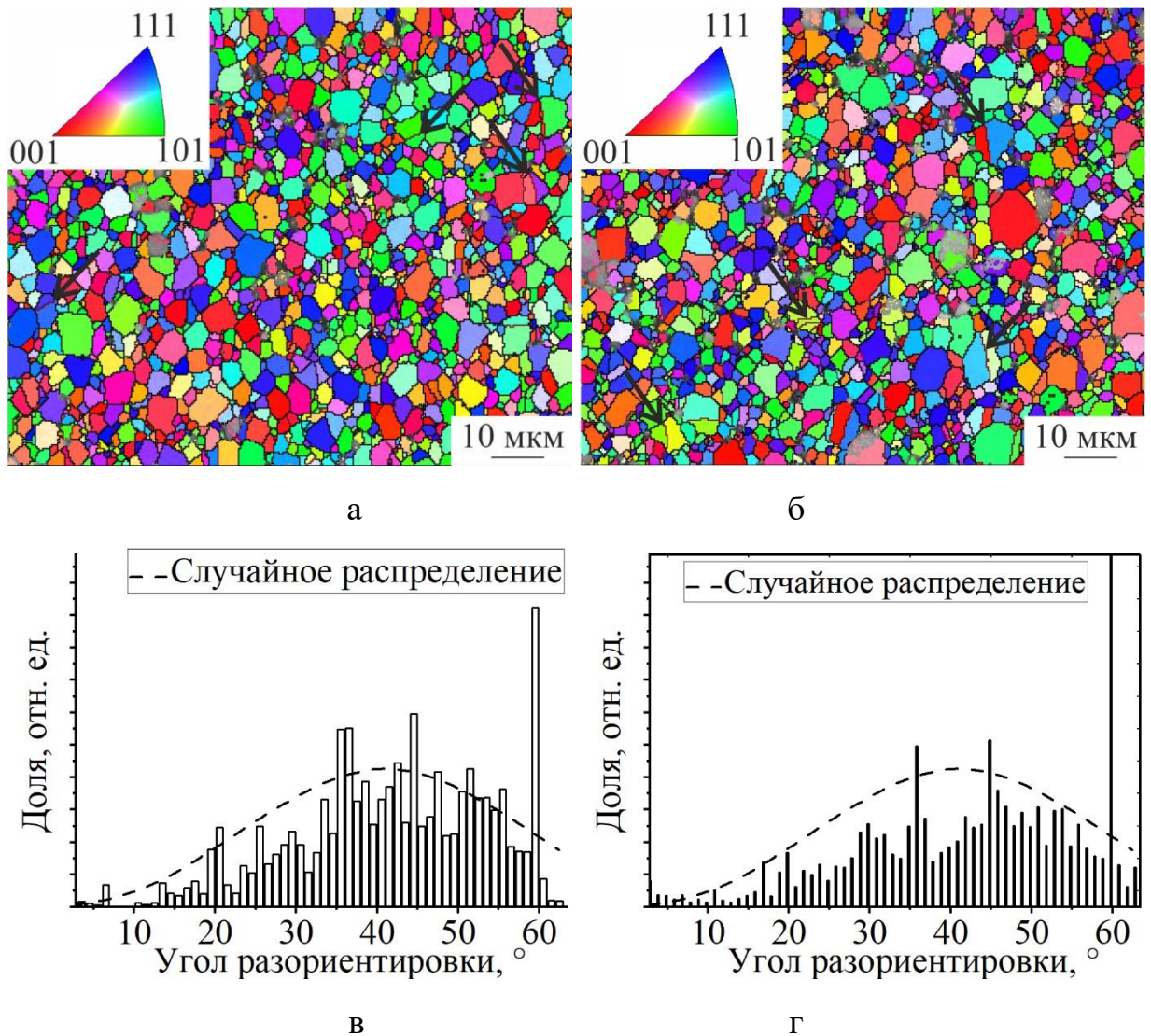


Рисунок 4.16 – Карты ориентировок и гистограммы распределения углов разориентировки ферритов, полученных с добавлением ZrO_2 .

а, в – $Mn1-S/Z$; б, г – $Mn1-Z/Z$

На изображениях, полученных методом *EBSD*, можно видеть зерна, разделенные плоскостями (111) на две части с различной ориентировкой (рисунок 4.17, а). Таким образом проявляются одиночные двойники. Кроме того, в некоторых зернах обнаружены парные параллельные двойниковые границы, которые выделяют в зерне область с отличающейся ориентировкой (рисунок 4.17, б).

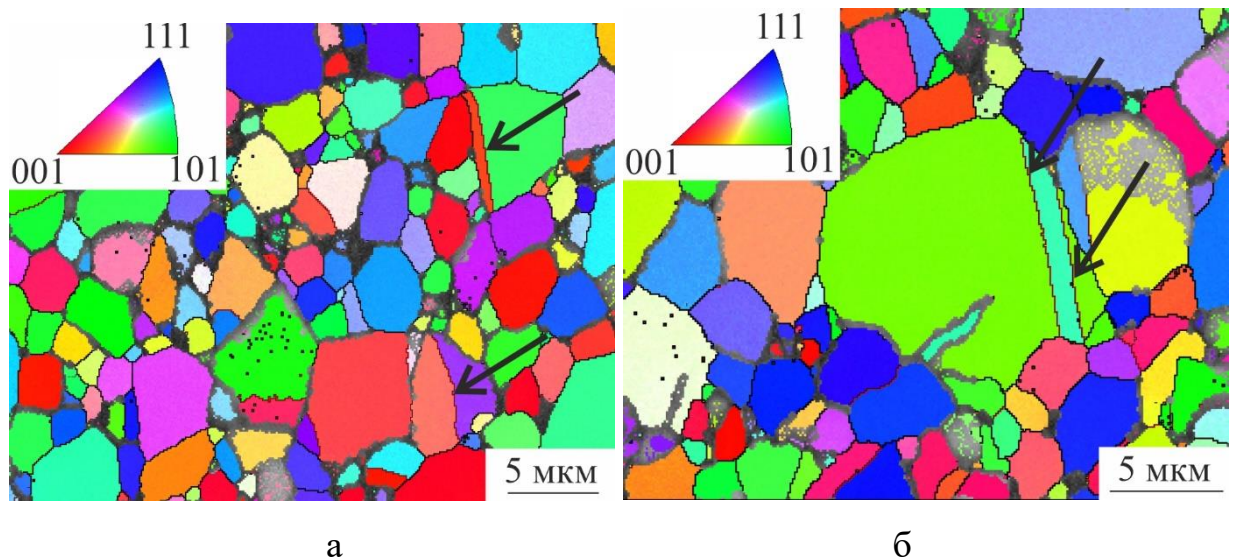
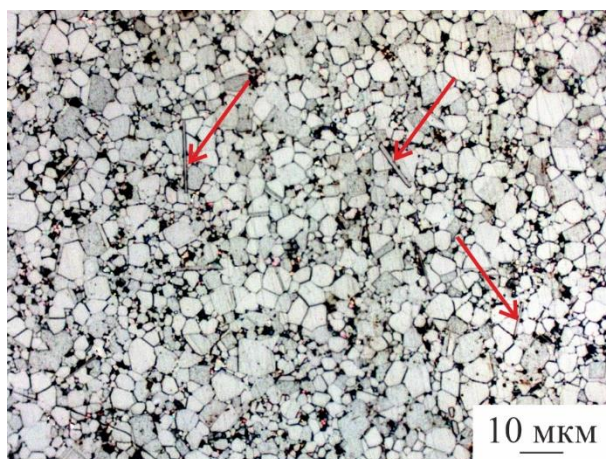


Рисунок 4.17 – Варианты морфологии двойников, полученных в *Mn-Zn* ферритах с добавкой ZrO_2 . а – одиночные двойники, б – парные параллельные двойники

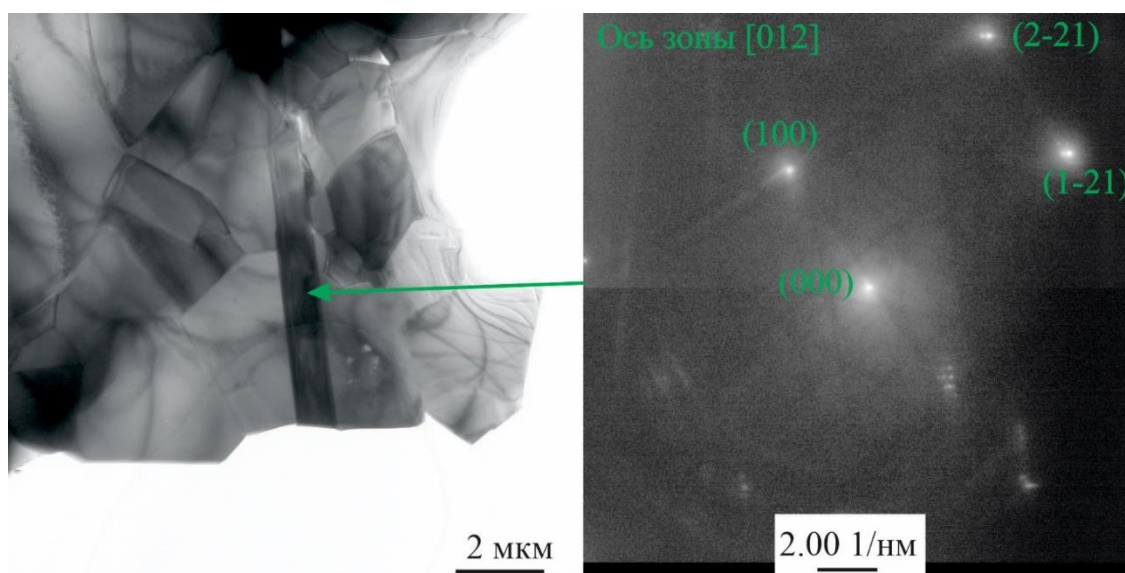
Формирование двойников в материалах с кристаллической решеткой типа шпинели может быть связано с возникновением дефектов упаковки в кислородной подрешётке под действием примесей, отклонений химического состава или ускоренного роста кристаллов. Такой механизм описан в литературе для шпинели $MgAl_2O_4$. В работах [289, 290] двойникование связывают с внедрением примесных ионов Be^{2+} в тетраэдрические позиции и формированием дефектов упаковки. Для исследованных в диссертационной работе ферритов наиболее вероятным фактором двойникования может быть примесь Ba^{2+} , поскольку Ba^{2+} и $\alpha-Fe_2O_3$ способны формировать фазу $BaFe_{12}O_{19}$ с гексагональной структурой. Для примесей Ca и Si подобный механизм в рассмотренных литературных источниках явно не прослеживается. В данной работе двойники в Ba -содержащих ферритах обнаружены только в присутствии ZrO_2 , что указывает на возможное совместное влияние примеси Ba и добавки ZrO_2 на образование дефектов упаковки и двойниковых границ.

В то же время в структуре ферритов, полученных с применением мелющих тел из ZrO_2 при смешивании оксидов и помоле ферритизированного порошка (серия образцов $Mn1-Z/Z$), зафиксированы частицы пластинчатой морфологии. В ориентации частиц не прослеживается выраженного

направления, пластины располагаются как внутри зёрен феррита, так и занимают межзёренные положения. Средняя длина пластин – 10 мкм, толщина – 1 мкм, объёмная доля – 0,3 об. % (рисунок 4.18, а).



а



б

Рисунок 4.18 – Пластинчатые частицы $BaFe_{12}O_{19}$ в микроструктуре Mn - Zn феррита с добавкой ZrO_2 . а – световая микроскопия, б – просвечивающая электронная микроскопия и картины дифракции электронов от частицы $BaFe_{12}O_{19}$ (SAED)

С целью определения химического и фазового составов пластинчатых кристаллов микроструктура образцов была изучена методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии с применением

энергодисперсионной рентгеновской спектрометрии (EDX) и дифракции электронов. Установлено, что в составе пластинчатых кристаллов присутствуют элементы *Ba* и *Zr*.

Анализ картин дифракции электронов SAED (рисунок 4.18, б), полученных при изучении таких кристаллов, показал, что они имеют кристаллическую решетку с гексагональной симметрией $P6_3/mmc$. В сочетании с их химическим составом можно сделать вывод о формировании пластинчатых частиц гексаферрита бария $BaFe_{12}O_{19}$. Наличие *Zr* в химическом составе частиц при отсутствии отдельных фаз на его основе можно объяснить растворением катионов Zr^{4+} в кристаллической решётке гексаферрита бария, что подтверждается данными работы [250].

С учётом минимальной растворимости ионов Ba^{2+} в кристаллической решётке *Mn-Zn* феррита [10] предполагается, что при ферритизации порошков и последующем спекании компактов ионы Ba^{2+} перераспределяются преимущественно в межзёренные границы или выделяются в составе вторичных фаз. В данной работе образование фазы $BaFe_{12}O_{19}$ зафиксировано только в ферритах, содержащих одновременно примесь *Ba* и добавку ZrO_2 . Можно полагать, что присутствие ZrO_2 изменяет условия перераспределения *Ba* и способствует его локальному накоплению до концентрации, достаточной для выделения отдельной *Ba*-содержащей фазы.

Такая интерпретация согласуется с литературными данными о склонности примесей к сегрегации на границах зёрен в керамических материалах [20, 193, 291, 292]. В частности, показано, что сегрегация одних катионов может изменять распределение других сопутствующих примесей на границах зёрен [130, 293]. Поэтому формирование $BaFe_{12}O_{19}$ в исследованных ферритах предположительно связано с увеличением локальной концентрации *Ba*, вызванной взаимодействием с оксидом ZrO_2 .

Отмеченное ранее в диссертационной работе формирование двойников в феррите также могло быть вызвано увеличением локальной концентрации примеси бария. Предположительно, в местах с повышенным содержанием ионов Ba^{2+} увеличивается вероятность образования дефекта упаковки при

росте зерна феррита, что приводит к формированию двойниковых границ. При дальнейшем увеличении локальной концентрации Ba дефект упаковки в кристаллической решётке феррита становится центром формирования фазы $BaFe_{12}O_{19}$ с гексагональной симметрией, как это описано для шпинели $MgAl_2O_4$ с примесью Be [289]. Таким образом, зафиксированный процесс двойникового в $Mn-Zn$ ферритах, вызванный примесями, является подготовительным этапом к формированию новой фазы.

4.3.2 Магнитные свойства $Mn-Zn$ ферритов с добавкой ZrO_2 , полученных из порошка $MnCO_3$

В таблице 4.9 представлены значения максимальной магнитной индукции B_m и коэрцитивной силы H_c при напряженности магнитного поля $H_m = 1200$ А/м и частоте перемагничивания 10 кГц, а также величина удельного электрического сопротивления постоянному току экспериментальных материалов.

Таблица 4.9 – Магнитные свойства $Mn-Zn$ ферритов с добавкой ZrO_2 , полученных из порошка $MnCO_3$

Серия образцов	Максимальная индукция B_m , мТл	Коэрцитивная сила H_c , А/м	Удельное электрическое сопротивление ρ , Ом·м
$Mn1-S/S$	420	44	0,9
$Mn1-Z/Z$	456	76	0,6
$Mn1-S/Z$	504	43	4,8
$Mn1-S/S-500Z$	512	57	5,0

Наибольшие значения коэрцитивной силы (рисунок 4.19) зафиксированы у ферритов с высокой концентрацией двойниковых границ ($Mn1-Z/Z$ и $Mn1-S/S-500Z$). В соответствии с работами [292, 294] это связано с закреплением доменных стенок на двойниках. Включения частиц магнитотвердой фазы $BaFe_{12}O_{19}$ с высокими значениями H_c (около $4 \cdot 10^5$ А/м

[295]) объясняют высокую коэрцитивную силу (76 А/м) и низкие значения магнитной проницаемости при 25 °С в образцах серии *Mn1-Z/Z*.

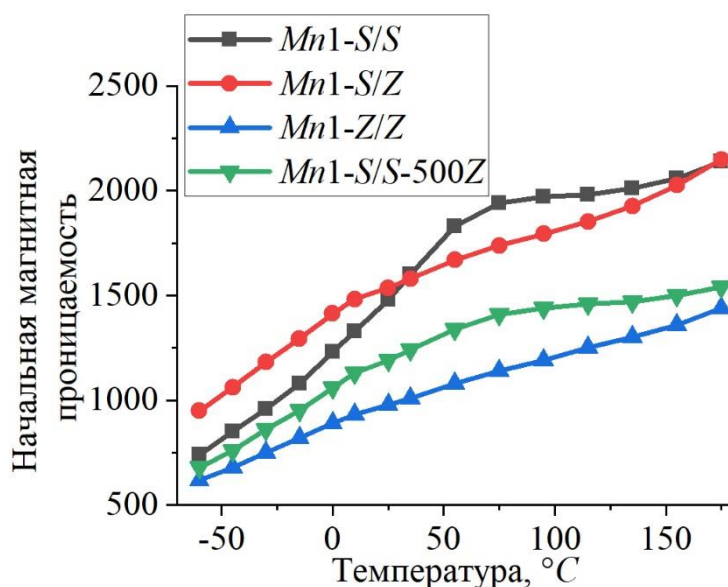


Рисунок 4.19 – Температурная зависимость начальной магнитной проницаемости ферритов, полученных из порошка $MnCO_3$

При частоте 10 кГц и магнитной индукции 350 мТл минимальные значения магнитных потерь 60 Вт/кг зафиксированы на образцах из материалов серии *Mn1-S/Z*, которые отличаются минимальной коэрцитивной силой и высокой магнитной проницаемостью (рисунок 4.20). При низкой частоте перемагничивания и высокой индукции магнитного поля наибольший вклад в магнитные потери вносит гистерезисная составляющая, которая определяется процессами необратимого смещения доменных стенок. В связи с этим такие дефекты структуры, как пористость (в серии образцов без добавки *Mn1-S/S*), аномально крупные зёрна с внутризёрненной пористостью (в серии образцов с добавкой 500 ppm ZrO_2 *Mn1-S/S-500Z*), частицы магнитотвердой фазы гексаферрита бария (в серии образцов *Mn1-Z/Z*) привели к увеличению магнитных потерь с ростом магнитной индукции. Наименьшие магнитные потери при магнитной индукции 100 мТл и частоте 400 кГц показал мелкозернистый феррит, полученный с применением мелющих тел из диоксида циркония при помоле порошка после ферритизации (серия *Mn1-S/Z*).

Для оценки вклада составляющих магнитных потерь были измерены частотные спектры и проведено их разделение на вихретоковые P_e и гистерезисные P_h составляющие (рисунок 4.20).

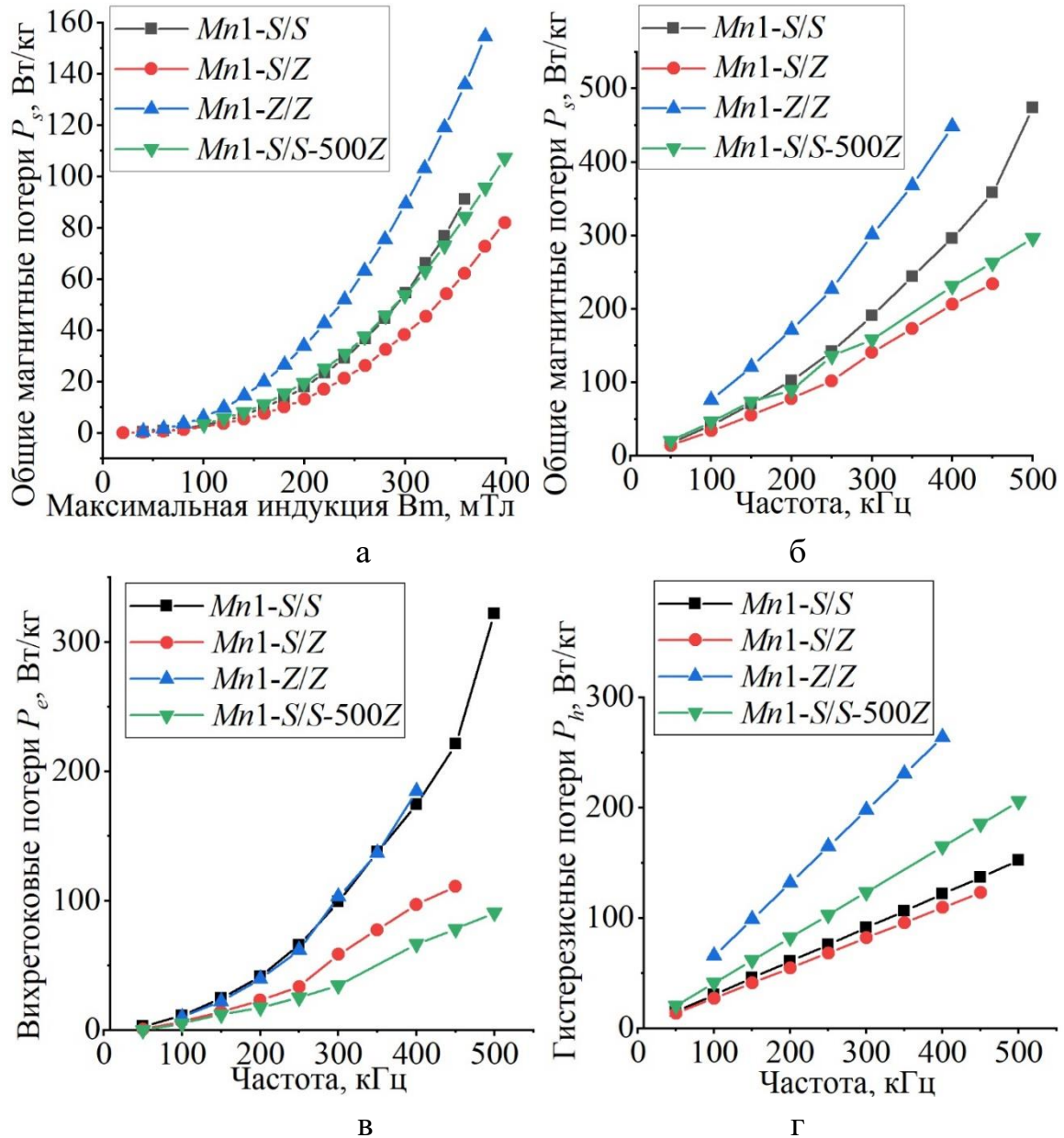


Рисунок 4.20 – Магнитные потери ферритов из порошка $MnCO_3$. а – зависимость P_s от B_m при 10 кГц; б – зависимость P_s от частоты при $B_m = 100$ мТл; в - частотные зависимости вихретоковых потерь при $B_m = 100$ мТл; г - частотные зависимости гистерезисных потерь при $B_m = 100$ мТл

По сравнению с ферритами без добавки ZrO_2 серии $Mn1-S/S$ вихретоковые потери в образцах серии $Mn1-S/Z$ снизились в 2 раза, а удельное

электрическое сопротивление выросло более чем в 5 раз (таблица 4.9). Это связано с подавлением аномального роста зёрен при введении ZrO_2 и увеличением доли высокоомных межзёренных границ. Анализ литературы показал, что растворение четырёхвалентных катионов [179, 296, 297], и в частности Zr^{4+} [197] в кристаллической решётке $Mn-Zn$ феррита подавляет обмен электронами между ионами $Fe^{2+}-Fe^{3+}$ и повышает электрическое сопротивление. Кроме того, из литературы известно, что двойниковые плоскости являются местами скопления дефектов, примесных атомов и обладают повышенным электрическим сопротивлением [298]. Аналогичный эффект отмечен для оксида $CuCrO_2$ с перескоковым типом проводимости [299] и для феррита Fe_3O_4 с антифазными границами [300].

Таким образом, зафиксированное в диссертационной работе снижение потерь на вихревые токи и рост удельного сопротивления ферритов с добавкой ZrO_2 связаны с формированием мелкозернистой структуры, двойниковых границ и частичным растворением ионов Zr^{4+} в кристаллической решётке.

Несмотря на большое количество аномально крупных зёрен (33 об. %) феррит $Mn1-S/S-500Z$ характеризуется наименьшими вихретоковыми потерями (60 Вт/кг) при 400 кГц. Вклад крупнозернистой структуры в снижение электрического сопротивления в данном случае предположительно компенсируется увеличением удельного сопротивления по механизму растворения ионов Zr^{4+} и за счёт образования двойниковых плоскостей. Содержание добавки ZrO_2 в этом материале на 70 % выше, чем в серии образцов $Mn1-S/Z$, полученных с применением мелющих тел из диоксида циркония, что также привело к двукратному увеличению количества двойниковых границ (с 1,3 до 2,5 %).

Вихретоковые магнитные потери и удельное сопротивление материала с включениями пластин гексаферрита бария (серия образцов $Mn1-Z/Z$) не отличаются от феррита без добавки ZrO_2 . В данном случае, несмотря на высокую концентрацию двойниковых границ и мелкозернистую структуру, значительный вклад в свойства материала вносит вторая фаза $BaFe_{12}O_{19}$. В работе [301] показано, что в композитах на основе ферритов с

кристаллической решеткой типа шпинели (CuFe_2O_4) и ферритов с гексагональной кристаллической решеткой ($\text{Ba}(\text{Sr},\text{Pb})\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$) низкое электрическое сопротивление связано с формированием пар катионов $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ на границах раздела фаз, через которые реализуется перескоковый обмен электронами. Снижение электрического сопротивления при формировании композита NiFe_2O_4 с ферритом бария-стронция показано в работе [302].

В диссертационной работе относительно низкие гистерезисные потери зафиксированы на образцах из ферритов без добавки ZrO_2 (Mn1-S/S) и с низкой концентрацией ZrO_2 (Mn1-S/Z). Формирование микроструктуры с большой плотностью двойниковых границ (Mn1-S/S-500Z), а также с включениями частиц магнитотвердой фазы (Mn1-Z/Z) привело к значительному росту гистерезисных потерь в ферритах с добавкой ZrO_2 .

4.3.3 Влияние добавки ZrO_2 на структуру Mn-Zn ферритов, полученных с использованием высокочистого порошка $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$

Параметры микроструктуры спечённых ферритов с добавкой ZrO_2 , полученных с использованием оксида $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$, представлены в таблице 4.10.

Таблица 4.10 – Свойства спечённых ферритов

Содержание добавки ZrO_2 , ppm	C^*	Средний размер зёрен, мкм	Аномально крупные зерна, об. %	Кажущаяся плотность, г/см ³	Открытая пористость, %
0	7	9,3	0	4,84	0,08
200	7	11,3	0	4,73	0,10
500	7	11,9	0	4,68	0,10
1000	7	10,7	0	4,72	0,12
0	7,38	9,7	0	4,83	0,01
200	7,38	8,1	0	4,67	0,25
500	7,38	8,9	0	4,69	0,09
1000	7,38	8,3	0	4,73	0,21

*коэффициент, определяющий давление кислорода при охлаждении

В ферритах, полученных с применением порошка $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$, введение добавки ZrO_2 привело к снижению плотности с 93 до 90 % от теоретической и изменению размера зёрен. Измерения температуры Кюри экспериментальных материалов показали, что для обоих режимов охлаждения введение 200 ppm добавки ZrO_2 приводит к увеличению значений T_C на 6-7 °C (рисунок 4.21). При этом дальнейший рост концентрации добавки не оказывает значительного влияния на температуру фазового перехода.

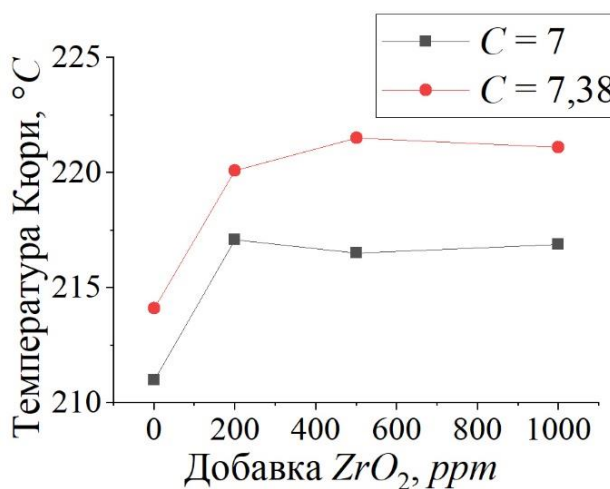


Рисунок 4.21 – Зависимость температуры Кюри ферритов из оксида $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ от содержания оксида ZrO_2

Температура Кюри ферритов с кристаллической решеткой типа шпинели определяется силой обменных взаимодействий между катионами в октаэдрических (A) и тетраэдрических (B) позициях. В Mn-Zn ферритах наибольшее значение имеет A-B взаимодействие. В связи с этим зафиксированное в диссертационной работе увеличение температуры Кюри связано, вероятно, с изменением распределения катионов между A- и B-подрешетками Mn-Zn феррита с добавкой ZrO_2 . Согласно литературным данным, катионы Zr^{4+} могут занимать тетраэдрические позиции в кристаллической решётке феррита, что приводит к изменению магнитных моментов A- и B-подрешёток и усилению A-B-взаимодействия [195, 197, 303]. Рост температуры Кюри и намагниченности насыщения при введении ZrO_2 в Mn-Zn феррит также отмечен в работе [304].

Кроме того, рост значений T_C при введении добавки ZrO_2 может быть связан с формированием избытка катионов Fe^{2+} , вызванного растворением катионов Zr^{4+} в кристаллической решётке $Mn-Zn$ феррита. Аналогичные зависимости для четырёхвалентных катионов в ферритах известны из литературы [177, 181, 182, 303]. Увеличение температуры Кюри с ростом концентрации катионов Fe^{2+} в $Mn-Zn$ ферритах вследствие усиления обменного взаимодействия показано в работе [40].

Зафиксированное в диссертационной работе отсутствие выраженной зависимости температуры Кюри от концентрации добавки ZrO_2 в интервале 200-1000 *ppm* косвенно свидетельствует о том, что уже при 200 *ppm* достигается предельная растворимость Zr^{4+} в кристаллической решётке материала. Дальнейшее увеличение концентрации добавки приводит к формированию зернограницных фаз, что подтверждено результатами просвечивающей электронной микроскопии (рисунок 4.22).

Исследование микроструктуры ферритов, полученных спеканием по более окислительному режиму при $C = 7,38$, показало уменьшение размера зёрен и плотности материала при добавлении оксида ZrO_2 . Это не противоречит наиболее распространённой в литературе точке зрения о сдерживании миграции границ зёрен частицами диоксида циркония [195, 198, 264] и сегрегированными катионами Zr^{4+} [21, 39, 57, 130].

Серия материалов, спеченных при $C = 7,38$, исследована методом просвечивающей электронной микроскопии (рисунок 4.22). В материалах с добавкой 200 *ppm* ZrO_2 присутствие частиц второй фазы не зафиксировано. Содержание элемента Zr как на границах, так и в теле зёрен ниже предела обнаружения *EDX*-анализа. В то же время на границах зёрен ферритов с добавкой 500 и 1000 *ppm* диоксида циркония находятся частицы второй фазы, которые по результатам *EDX*-анализа содержат цирконий. Анализ картин дифракции электронов (рисунок 4.22, в, д) позволил установить, что кристаллическая решетка частиц соответствует тетрагональной модификации фазы ZrO_2 .

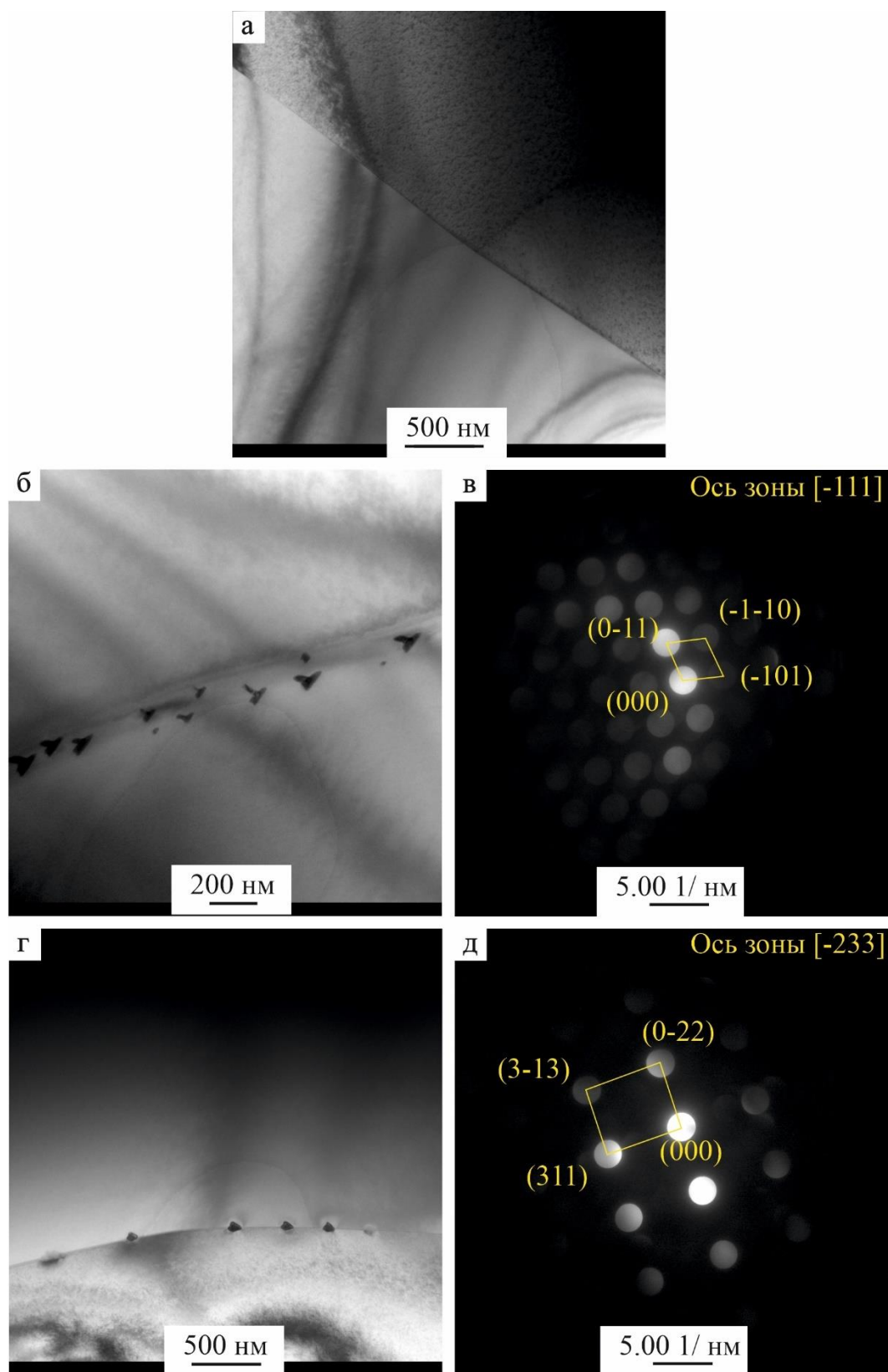


Рисунок 4.22 – Результаты просвечивающей электронной микроскопии ферритов, полученных спеканием с $C = 7,38$. а, б, г – граница зёрен материалов с добавкой 200, 500, 1000 ppm ZrO_2 соответственно; в, д – картины дифракции от частиц $t-ZrO_2$ на границе зёрен ферритов с добавкой 500, 1000 ppm

Экспериментально установлено, что форма и ориентация включений фазы $t\text{-ZrO}_2$, расположенных в пределах одной границы зёрен, идентичны (рисунок 4.22 б, г). Предполагается, что рост таких включений происходит согласовано с кристаллографической ориентацией плоскости конкретной границы ферритового зерна. В работе [194] показано, что рост внутризёренных частиц $t\text{-ZrO}_2$ связан с направлением плоскости (111) феррита, которая, как известно из литературы, часто преобладает на границах зёрен [305, 306]. Кроме того, в работе [307] на примере роста $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в Mn -феррите было показано, что сегрегация второй фазы происходит параллельно определённым плоскостям кристаллической решетки феррита. Предположительно аналогичный механизм реализуется и для зернограницных фаз $t\text{-ZrO}_2$, что объясняет одинаковую форму и ориентацию включений в пределах одной границы.

Установлено, что влияние добавки ZrO_2 на плотность спечённых Mn-Zn ферритов также существенно зависит от содержания примесей в исходных порошках. В отличие от ферритов с высоким содержанием примесей Ca , Si и Ba (полученных из MnCO_3), в которых введение добавки ZrO_2 приводит к снижению пористости и росту плотности, в материалах, полученных из высокочистого порошка $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$, наблюдается противоположный эффект. Вероятно, при легировании Mn-Zn феррита оксидом ZrO_2 реализуются два конкурирующих механизма, по-разному влияющих на характер уплотнения. С одной стороны, частичное растворение катионов Zr^{4+} в кристаллической решётке приводит к увеличению концентрации катионных вакансий и подвижности пор и способствует уплотнению керамики, как это показано в литературе для различных четырёхвалентных катионов [39, 130, 177]. С другой стороны, сегрегация Zr -содержащих составляющих на границах зёрен снижает подвижность пор, что приводит к снижению плотности. В ферритах, полученных из высокочистого порошка $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$, преобладает второй механизм, тогда как в системах с высоким содержанием примесей, определяющим становится вклад первого механизма.

Исследование микроструктуры ферритов, полученных спеканием с охлаждением с меньшим парциальным давлением кислорода ($C = 7$), показало снижение плотности, аналогичное режиму с $C = 7,38$. Однако средний размер зёрен при введении добавки ZrO_2 в данном случае увеличился.

В литературе показано, что для $Mn-Zn$ ферритов давление кислорода при охлаждении оказывает значительное влияние на распределение примесей на границах и в теле зёрен, что определяет размер зёрен и магнитные свойства материала. Авторы работы [187] показали, что катионы Ca^{2+} сегрегируют на границах зёрен в процессе охлаждения. В работе *T. Kuroda* и соавторов [173] показано, что снижение парциального давления кислорода при охлаждении приводит к увеличению растворимости катионов Ca^{2+} в феррите. Происходит это в результате снижения концентрации катионных вакансий в среде с пониженным давлением кислорода и сопровождается увеличением среднего размера зёрен, как показано в работе [21]. Вероятно, в материалах, полученных в диссертационной работе, снижение давления кислорода при охлаждении (серия образцов $C = 7$) привело к изменению состояния Zr и ускорению миграции границ зёрен, что способствовало увеличению их среднего размера.

4.3.4 Магнитные свойства $Mn-Zn$ ферритов с добавкой ZrO_2 , полученных с применением порошка $\alpha-Mn_2O_3$

Установлено, что добавка ZrO_2 при содержании до 500 ppm способствует увеличению начальной магнитной проницаемости $Mn-Zn$ ферритов (рисунок 4.23). При этом рост значений μ_i зафиксирован при уменьшении среднего размера зёрен. Отмеченное явление связано, вероятно, с компенсацией констант магнитной анизотропии K_1 и магнитострикции λ_s . Происходит это в результате увеличения концентрации катионов Fe^{2+} при растворении четырёхвалентных катионов Zr^{4+} в кристаллической решётке феррита. Снижение величины μ_i при увеличении содержания добавки ZrO_2 до 1000 ppm может быть обусловлено увеличением концентрации циркония на границах зёрен, что усиливает закрепление доменных стенок и затрудняет

перемагничивание материала. Снижение магнитной проницаемости при введении более 400 *ppm* добавки ZrO_2 в $Mn-Zn$ феррите также зафиксировано в работах [195, 197].

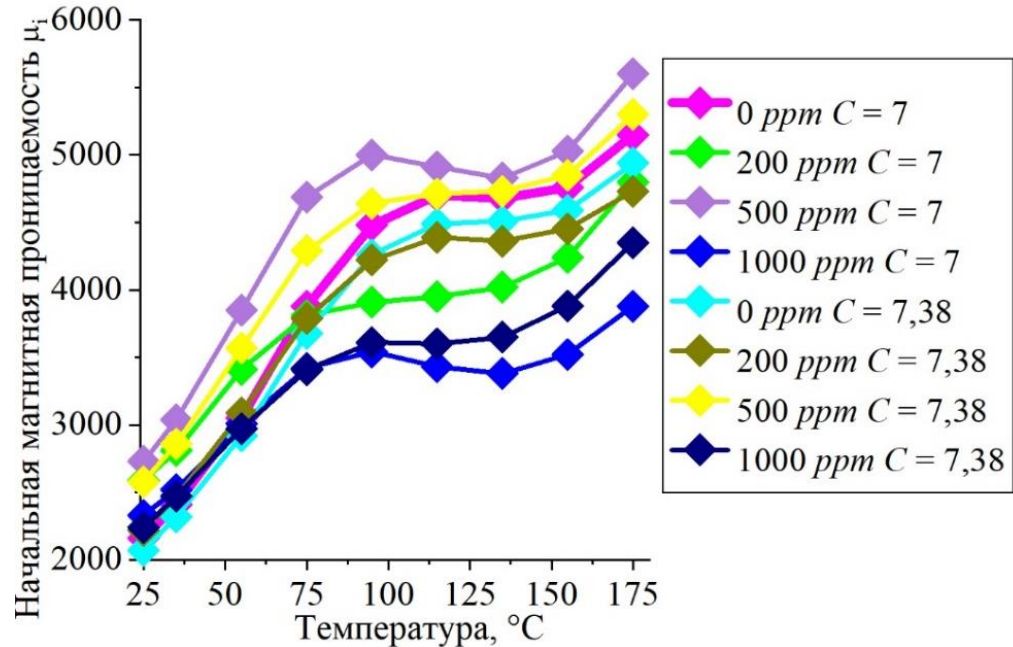


Рисунок 4.23 – Температурные зависимости начальной магнитной проницаемости ферритов из $\alpha-Mn_2O_3$

На рисунке 4.24 показаны результаты измерения магнитных потерь ферритов с добавкой ZrO_2 , полученных с использованием порошка $\alpha-Mn_2O_3$. Анализ результатов измерения магнитных потерь показал, что влияние добавки ZrO_2 на гистерезисные потери аналогично магнитной проницаемости. До 500 *ppm* значения P_h снижаются, а при увеличении содержания ZrO_2 до 1000 *ppm* значения P_h возрастают. Следовательно, добавка ZrO_2 до 500 *ppm* облегчает перемагничивание материала. Увеличение концентрации ZrO_2 до 1000 *ppm* приводит к снижению начальной магнитной проницаемости и увеличению гистерезисных потерь, что свидетельствует об усилении закрепления доменных стенок.

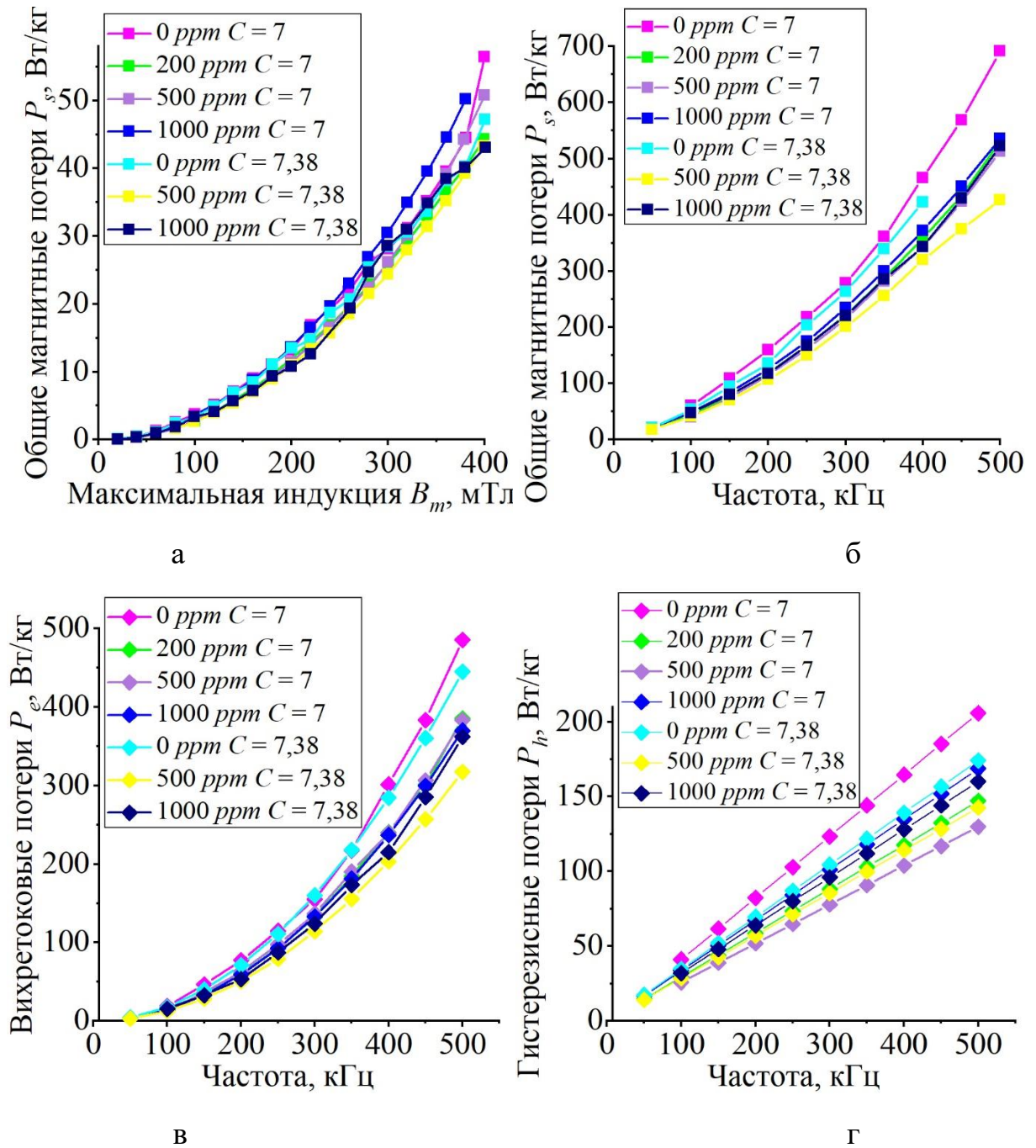


Рисунок 4.24 – Магнитные потери ферритов, полученных из порошка α - Mn_2O_3 . а – общие потери P_s в зависимости от B_m при частоте перемagnичивания 10 кГц; б – общие потери P_s в зависимости от частоты при $B_m = 100$ мТл; в - частотные зависимости вихретоковых потерь при $B_m = 100$ мТл; г - частотные зависимости гистерезисных потерь при $B_m = 100$ мТл

Добавка ZrO_2 независимо от концентрации привела к снижению удельного сопротивления постоянному току (таблица 4.11). Уменьшение ρ зафиксировано в материалах, полученных спеканием по обоим режимам

охлаждения, то есть этот эффект не зависит от изменения среднего размера зёрен. Снижение магнитных потерь на вихревые токи зафиксировано при содержании добавки ZrO_2 до 500 ppm.

Таблица 4.11 – Влияние добавки ZrO_2 на удельное сопротивление постоянному току ρ ферритов, полученных из порошка $\alpha-Mn_2O_3$

Добавка ZrO_2 , ppm	Режим охлаждения C	Удельное электрическое сопротивление ρ , Ом·м
0	7	2,7
200	7	0,9
500	7	0,6
1000	7	0,2
0	7,38	2,3
200	7,38	0,7
500	7,38	0,4
1000	7,38	0,3

Известно, что удельное сопротивление постоянному току зависит в большей степени от сопротивления границ зёрен, которое на несколько порядков превышает сопротивление тела зёрен [308, 309]. Следовательно, снижение удельного сопротивления постоянному току под действием добавки ZrO_2 можно объяснить изменением свойств границ зёрен материалов, изученных в диссертационной работе. При этом также известно, что с увеличением частоты сопротивление границ зёрен значительно снижается в связи с увеличением вклада ёмкостной составляющей границ зёрен [191]. В связи с этим удельное сопротивление постоянному току может быть неоднозначно связано с величиной вихрековых магнитных потерь. Так, авторами работы [21] показано, что снижение сопротивления границ зёрен от 2000-2250 Ом до 90-100 Ом при уменьшении концентрации примеси Ca в $Mn-Zn$ феррите приводит к незначительному росту вихрековых потерь при частоте перемагничивания 700 кГц. Несоответствие минимума вихрековых

потерь и максимума удельного сопротивления постоянному току отмечают также авторы работ [174, 189].

Экспериментально установлено, что влияние добавки ZrO_2 на структуру и магнитные свойства силовых $Mn-Zn$ ферритов в значительной степени зависит от свойств исходного марганецсодержащего порошка. В материалах, полученных из $MnCO_3$ с высоким содержанием примесей Ba , Ca , введение циркония посредством помола телами из ZrO_2 позволяет подавить аномальный рост зёрен. Благодаря мелкозернистой структуре и высокому удельному сопротивлению потери на вихревые токи в ферритах, полученных из порошка $MnCO_3$ значительно ниже, по сравнению с крупнозернистыми материалами, полученными из оксида $\alpha-Mn_2O_3$ с низким содержанием примесей. При этом избыток добавки ZrO_2 приводит к увеличению доли аномально крупных зёрен или формированию частиц магнитотвёрдой фазы $BaFe_{12}O_{19}$, что сопровождается снижением магнитной проницаемости, увеличением магнитных потерь.

В то же время добавка до 500 ppm ZrO_2 позволяет повысить начальную магнитную проницаемость, снизить магнитные потери в материалах, полученных с применением высокочистого оксида $\alpha-Mn_2O_3$. Благодаря большому среднему размеру зёрен, низкому содержанию примесей, данная серия материалов отличается низким уровнем магнитных потерь в низкочастотном поле (10 кГц) с высоким уровнем магнитной индукции (до 400 мТл).

Выводы по разделу 4

1. Экспериментально установлено, что фазовый состав и содержание примесей в марганецсодержащем сырье оказывают ключевое влияние на структуру и свойства $Mn-Zn$ ферритовой керамики. Использование химически осаждённого оксида марганца $\alpha-Mn_2O_3$ с низким содержанием примесей Ba , Ca , S , Cr приводит к формированию однородной зёрненной структуры. При этом по сравнению с материалами, полученными с использованием порошков $\alpha-Mn_3O_4$ и $MnCO_3$, на 30 – 80 % повышается начальная магнитная

проницаемость, на 20 – 45 % снижается коэрцитивная сила, на 40 – 60 % уменьшаются гистерезисные магнитные потери при индукции 100 мТл и частоте перемагничивания 500 кГц.

2. Увеличение удельной площади поверхности порошка $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ существенно изменяет характер роста зёрен при спекании Mn-Zn ферритовой керамики. Повышение значений этого параметра способствует уплотнению материала при более низких температурах спекания и приводит к аномальному росту отдельных зёрен. Увеличение удельной площади поверхности порошков сопровождается снижением начальной магнитной проницаемости, что обусловлено снижением среднего размера зёрен мелкозернистой матрицы. Структура такого типа характеризуется высокими значениями коэрцитивной силы и гистерезисных магнитных потерь. Потери на вихревые токи от дисперсности порошков зависят незначительно. Наиболее эффективное сочетание начальной магнитной проницаемости (2200) при 25 °С, коэрцитивной силы (21 А/м) и магнитных потерь (350 Вт/кг) при частоте перемагничивания 500 кГц и магнитной индукции 50 мТл характерно для ферритов, полученных с применением оксида $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ с наименьшей $S_{\text{уд}} = 1,1 \text{ м}^2/\text{г}$.

3. В ферритах, полученных с использованием порошка MnCO_3 , действие добавки ZrO_2 определяется способом введения. При использовании мелющих тел из диоксида циркония для помола ферритизированной порошковой смеси формируется однородная зёрненная структура, повышается плотность от 88 до 95 % от теоретической, с 450 до 200 Вт/кг снижаются магнитные потери при индукции 100 мТл и частоте перемагничивания 400 кГц. При этом в части зёрен возникают двойниковые границы, а средний размер зёрен не изменяется. Материал, полученный в данных условиях, характеризуется наименьшим среди исследованных в работе ферритов уровнем магнитных потерь при индукции 100 мТл и частоте перемагничивания до 500 кГц.

4. Методом просвечивающей электронной микроскопии установлено, что при использовании мелющих тел из ZrO_2 для помола

порошковых смесей до и после ферритизации в структуре феррита образуются пластинчатые частицы гексаферрита бария, содержащие цирконий. Формирование второй фазы сопровождается снижением магнитной проницаемости и увеличением магнитных потерь. При введении в порошковую смесь перед вторым помолом 500 ppm ZrO_2 и использовании стальных мелющих тел доля аномально крупных зёрен возрастает, увеличиваются потери на магнитный гистерезис.

5. Результаты структурного анализа ферритов, полученных с применением порошка $\alpha-Mn_2O_3$ с низким содержанием примесей, свидетельствуют о том, что введение в порошковую смесь после ферритизации 500 - 1000 ppm ZrO_2 приводит к формированию на границах зёрен феррита наночастиц $t-ZrO_2$. При этом плотность керамики снижается с 93 % до 90 % от теоретической. Влияние добавки диоксида циркония на средний размер зёрен исследуемых материалов определяется составом газовой среды на этапе охлаждения в процессе спекания феррита. При охлаждении в более окислительной газовой среде средний размер зёрен снижается.

6. Экспериментально доказано, что независимо от изменения размера зёрен добавление в порошковую смесь 200 - 500 ppm ZrO_2 сопровождается увеличением на 10 - 20 % начальной магнитной проницаемости при температуре 100 °C и снижением на 25 % магнитных потерь $Mn-Zn$ ферритов. Снижение магнитных потерь на вихревые токи происходит одновременно с уменьшением удельного сопротивления материалов постоянному току на 70 - 77 %.

5 ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

В ходе выполнения диссертационной работы было исследовано влияние режимов химического синтеза на морфологию и фазовый состав порошков оксидов марганца. Изучены особенности формирования микроструктуры и свойств *Mn-Zn* ферритовых сердечников, полученных из различных коммерческих и химически синтезированных марганецсодержащих порошков. Кроме того, установлено влияние микродобавки ZrO_2 на зёрненную структуру и магнитные свойства керамики. Проведенные экспериментальные исследования позволили разработать технологические режимы получения магнитомягких керамических материалов из *Mn-Zn* ферритов, не уступающих по эксплуатационным свойствам зарубежным коммерческим аналогам, что делает перспективным их практическое применение.

5.1 Применение *Mn-Zn* ферритовой керамики

Одним из основных направлений развития современной силовой электроники является уменьшение размеров и массы изделий и повышение частоты рабочих токов. В связи с этим материалы сердечников в импульсных источниках питания, инверторах, дросселях и других устройствах преобразования электрической энергии работают в условиях циклического перемагничивания. В этих условиях для изготовления магнитопроводов применяют магнитомягкие материалы, к которым предъявляется совокупность требований. Для обеспечения требуемой индуктивности при ограниченных размерах сердечника и числа витков обмотки материал должен обладать высокой магнитной проницаемостью. Кроме того, необходима достаточно высокая магнитная индукция насыщения B_s , поскольку при её снижении уменьшается допустимая амплитуда напряженности магнитного поля и возрастает риск насыщения магнитопровода. Существенное значение имеет температурная стабильность свойств материала, так как сердечники в

преобразовательных устройствах работают не только при комнатной температуре, но и при нагреве до 80-100 °C и более [22].

Электротехнические стали и металлические сплавы характеризуются высокой индукцией насыщения и магнитной проницаемостью, что делает их эффективными в низкочастотных мощных трансформаторах. Однако из-за сравнительно низкого удельного электрического сопротивления их применение в диапазоне частот перемагничивания в несколько сотен кГц ограничивается ростом вихретовых потерь и необходимостью использования ленточных или шихтованных магнитопроводов. Поэтому такие материалы рациональны прежде всего для частот электромагнитного поля до единиц кГц, но не применяются для малогабаритных силовых трансформаторов, работающих при частотах перемагничивания до 500 кГц. Недостатком порошковых металлических композиционных материалов и *Ni-Zn* ферритов является низкая магнитная проницаемость. Поэтому для силовых трансформаторов, преобразователей постоянного напряжения, выходных дросселей и сердечников импульсных источников питания в области примерно 50–500 кГц наиболее часто применяются *Mn-Zn* ферриты [310].

Основная трудность в технологии получения *Mn-Zn* ферритов связана с формированием микроструктуры, обеспечивающей сочетание высокой магнитной проницаемости и плотности с низкими магнитными потерями в высокочастотных электромагнитных полях. Увеличение размера зёрен способствует повышению магнитной проницаемости, однако сопровождается ростом вихретовых магнитных потерь. С целью снижения магнитных потерь в *Mn-Zn* ферриты вводят такие добавки, как *CaO*, *SiO₂*. В то же время это может повышать склонность к аномальному росту зёрен керамики. Дополнительные ограничения связаны с примесями, содержащимися в порошковом сырье, применяемом в производстве ферритов. Таким образом, практическая значимость диссертационной работы заключается в установлении связи между свойствами марганецсодержащего сырья, микроструктурой и магнитными характеристиками спечённых *Mn-Zn* ферритов.

Практическое использование магнитомягких ферритовых материалов определяется не только уровнем их магнитных свойств, но и возможностью получения сердечников заданной геометрии. В изделиях силовой электроники ферритовые магнитопроводы применяются в трансформаторах импульсных источников питания, выходных и резонансных дросселях, фильтрующих элементах, преобразователях напряжения, зарядных устройствах и устройствах подавления электромагнитных помех. Для каждого типа изделия форма сердечника выбирается с учётом требуемой индуктивности, длины магнитного пути, площади поперечного сечения, условий намотки, теплового режима и габаритных ограничений. Кольцевые и тороидальные сердечники являются одной из наиболее распространённых форм магнитопроводов. Вместе с тем в силовых трансформаторах импульсных преобразователей широко применяются сердечники более сложной формы, в том числе *ETD*-сердечники. Их использование связано с удобством размещения обмоток, возможностью намотки толстым проводом или медной лентой, а также применением стандартных каркасов и элементов крепления.

Дополнительным требованием к ферритовым сердечникам, используемым в намоточных изделиях, является защита поверхности. Спечённые *Mn-Zn* ферриты являются хрупкими керамическими материалами, поэтому при транспортировке, монтаже и намотке на кромках сердечников возможно образование сколов. Кроме того, защитное покрытие снижает риск повреждения изоляции обмоточного провода и обеспечивает дополнительную электрическую изоляцию между проводником и поверхностью сердечника. По результатам диссертационной работы были предложены составы и технические решения, обеспечивающие получение сердечников различных типоразмеров из *Mn-Zn* ферритовой керамики с высоким уровнем магнитных свойств. Наряду с кольцевыми образцами были получены сердечники фасонной геометрии, в том числе магнитопроводы типа *ETD* и другие типоразмеры, применяемые в силовой электронике (рисунок 5.1, а). Получение таких изделий показывает, что разработанный материал пригоден не только для изготовления стандартных образцов для лабораторных

измерений, но и для формования магнитопроводов, геометрия которых соответствует требованиям реальных индуктивных компонентов. Также были получены ферритовые сердечники с защитным покрытием на основе эпоксидной смолы (рисунок 5.1, б).



а



б

Рисунок 5.1 – *Mn-Zn* ферритовые сердечники, полученные при выполнении диссертационной работы

5.2 Оценка возможности применения разработанных материалов в сердечниках силовых трансформаторов

Одним из наиболее распространённых направлений применения *Mn-Zn* ферритов являются сердечники силовых трансформаторов импульсных источников питания и преобразователей напряжения, работающих при частотах перемагничивания от нескольких десятков до нескольких сотен кГц. Для таких условий требуется материал, сочетающий достаточно высокую

магнитную проницаемость, высокую магнитную индукцию насыщения и низкие удельные магнитные потери в рабочем диапазоне частот и температур.

Материал N87 производства TDK является одним из наиболее широко распространённых промышленных *Mn-Zn* ферритов силового назначения. Согласно данным производителя он отнесён к группе материалов с низкими магнитными потерями для силовых трансформаторов, работающих в диапазоне частот перемагничивания до 500 кГц [8]. Указанные характеристики позволяют рассматривать N87 как промышленный материал сравнения при оценке разработанных в данном исследовании *Mn-Zn* ферритов. Измерения свойств проводились на кольцевых и тороидальных сердечниках с внешним диаметром 20 мм, внутренним диаметром 10 мм, высотой 4 и 7 мм соответственно.

Сравнение температурных зависимостей максимальной магнитной индукции B_m показало, что в диапазоне 25-100 °C экспериментальные образцы не уступают промышленному материалу (рисунок 5.2).

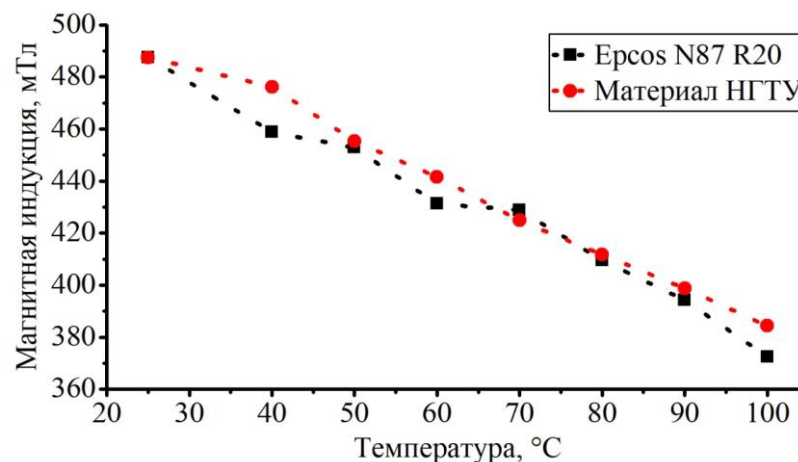


Рисунок 5.2 – Сравнение температурной зависимости магнитной индукции N87 Epcos и экспериментального материала ($H_m = 1200$ А/м, частота переменного тока 10 кГц)

По результатам измерений свойств кольцевых сердечников при частоте перемагничивания 100 кГц установлено, что в диапазоне температур 20 – 80 °C магнитные потери в разработанных материалах ниже, чем в

промышленных (рисунок 5.3). Незначительно увеличение магнитных потерь в материалах, разработанных в данном исследовании, зафиксировано при повышенной магнитной индукции (200 мТл) при температурах около 100 °С.

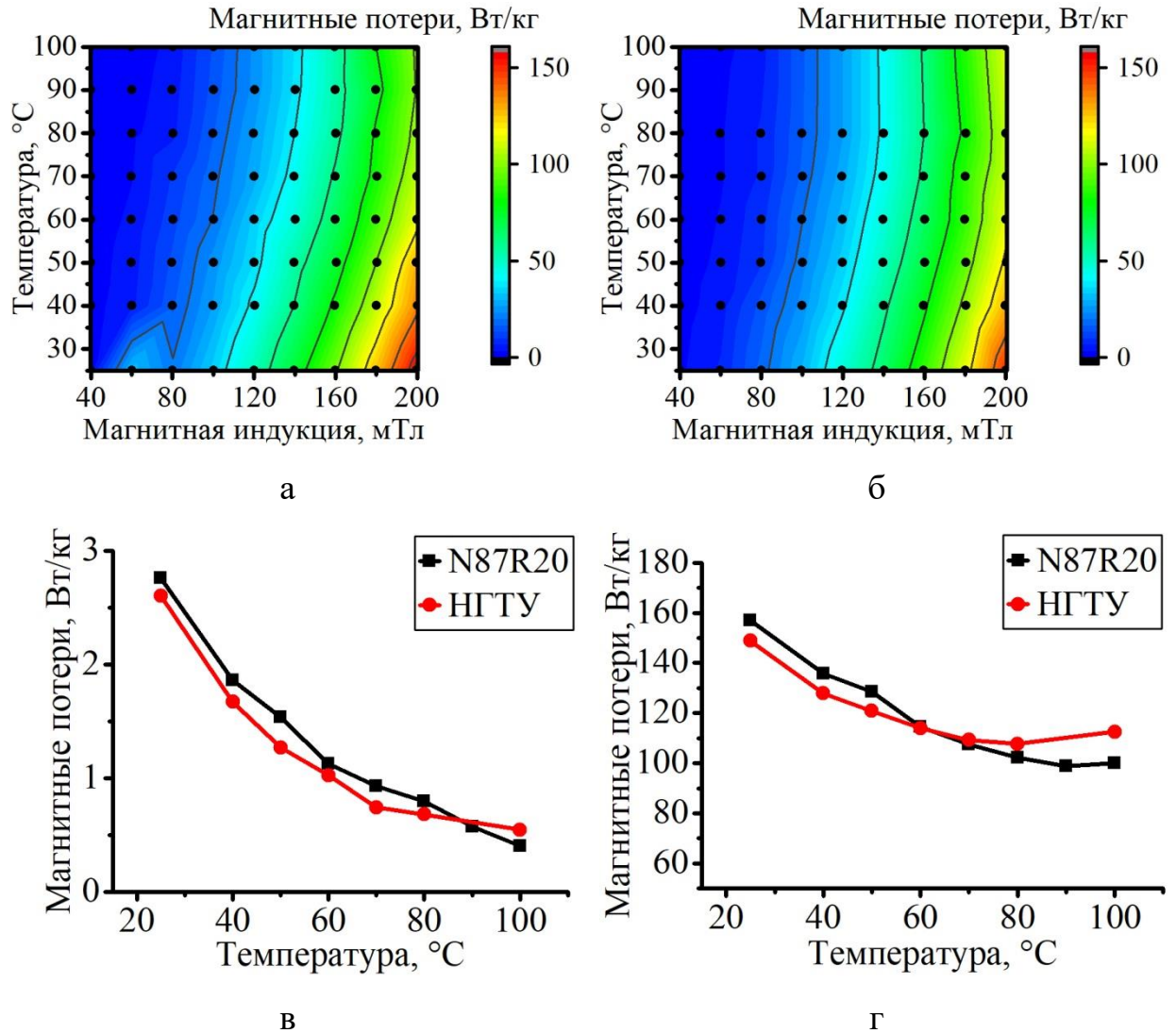


Рисунок 5.3 – Результаты сравнительных измерений магнитных потерь при различных индукциях и частоте перемагничивания 100 кГц кольцевых сердечников 20x10x7 мм N87 *Epcos* и экспериментального материала: а – зависимость магнитных потерь от температуры и B_m образцов N87 *Epcos*, б – зависимость магнитных потерь от температуры и B_m образцов, разработанных в диссертационном исследовании, в – магнитные потери при 40 мТл, г – магнитные потери при 200 мТл

По результатам измерений частотных зависимостей магнитных потерь установлено совпадение свойств экспериментального и промышленного материалов при частотах до 500 кГц (рисунок 5.4).

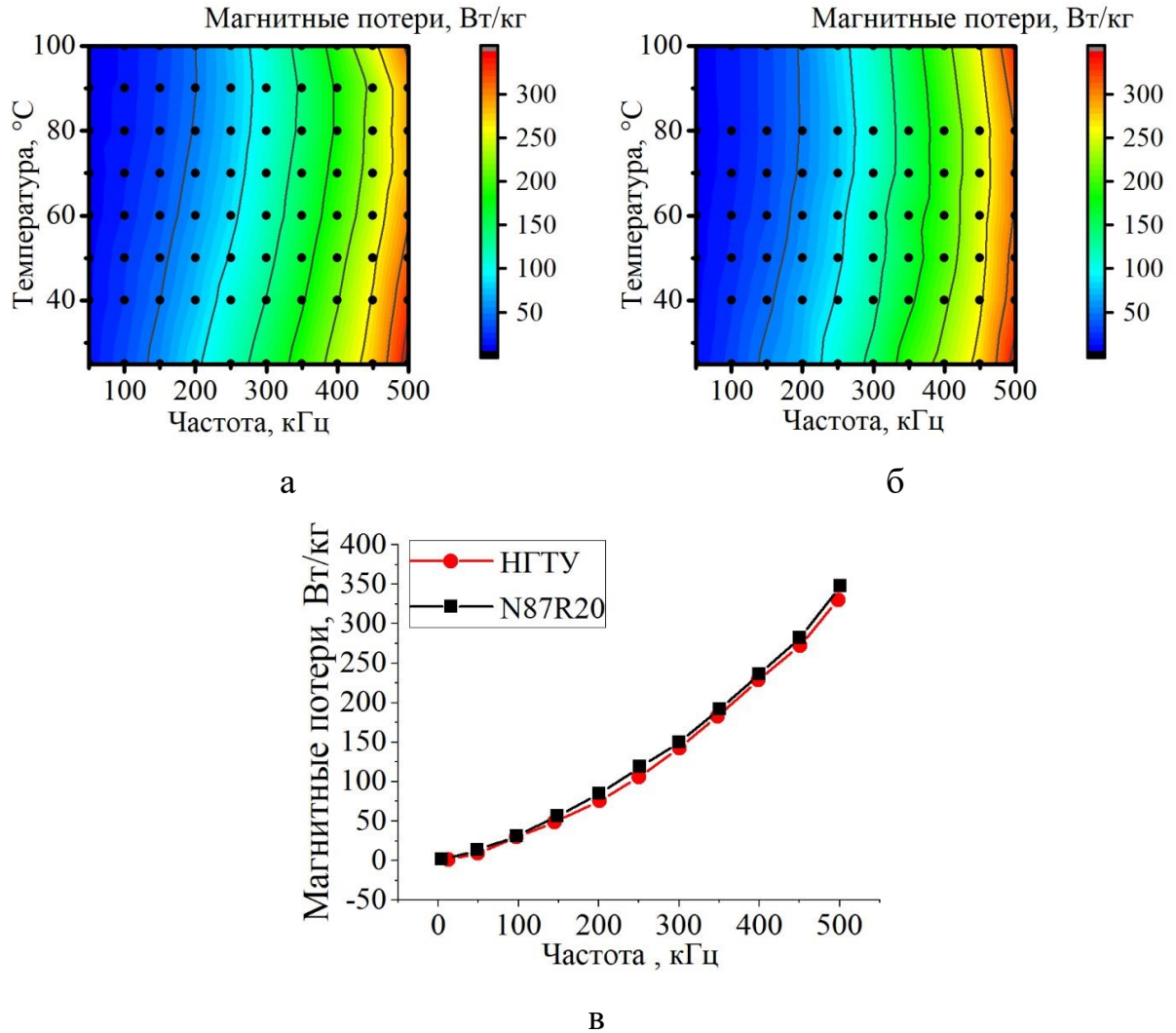


Рисунок 5.4 – Результаты сравнительных измерений магнитных потерь при индукции 100 мТл и различной частоте переменного тока кольцевых сердечников 20x10x7 мм N87 Ersos и экспериментального материала: а – зависимость магнитных потерь от температуры и частоты образцов N87 Ersos, б – зависимость магнитных потерь от температуры и частоты образцов, разработанных в диссертационном исследовании, в – зависимость магнитных потерь от и частоты

Результаты измерений магнитных свойств позволяют рекомендовать материалы, полученные при выполнении диссертационной работы, для применения в качестве магнитопроводов для изделий силовой электроники, работающих при температурах до 100 °С при частотах переменного тока до 500 кГц. Результаты проведенных исследований переданы в АО «Научно-исследовательский институт «Октава»», акт использования результатов представлен в Приложении А.

5.3 Применение результатов диссертационной работы в учебном процессе

Полученные в ходе выполнения диссертационной работы результаты используются в учебном процессе в Новосибирском государственном техническом университете на механико-технологическом факультете на лекционных и лабораторных занятиях по дисциплинам «Физические, механические и эксплуатационные свойства материалов», «Основы технической керамики».

При выполнении лабораторных работ студенты на примере полученных в работе материалов осваивают методики определения плотности и пористости керамики, фракционного состава порошковых материалов, измеряют температурные и частотные зависимости магнитных свойств сердечников из магнитомягких материалов. Результаты исследований используются при подготовке бакалавров и магистров для выполнения выпускных квалификационных работ по темам, связанным с разработкой ферритовых керамических материалов. Акт использования результатов исследования в учебном процессе представлен в Приложении Б.

Выводы по разделу 5

1. Одним из факторов, препятствующих получению *Mn-Zn* ферритов с равномерной зёрненной структурой и рациональным сочетанием магнитных свойств, является низкое качество коммерчески доступного

марганецсодержащего сырья. При выполнении диссертационного исследования разработаны способы синтеза высокочистых порошков оксида марганца и выявлены зависимости структуры и свойств ферритов от фазового состава, содержания примесей и дисперсности используемого сырья. Полученные результаты позволяют получать ферриты без аномально крупных зёрен, с высоким уровнем плотности, начальной магнитной проницаемости и низкими магнитными потерями.

2. Установлено, что величина максимальной магнитной индукции в диапазоне температур от 25 °С до 100 °С и магнитные потери при частотах перемагничивания до 500 кГц и значениях температуры до 100 °С разработанных материалов не уступают промышленному аналогу марки N87 одного из ведущих мировых производителей компонентов электроники *Epcos*. Дополнительное снижение магнитных потерь при частоте перемагничивания 500 кГц и магнитной индукции 100 мТл на 25 % по сравнению с промышленным материалом N87 достигнуто при введении добавки диоксида циркония в мелкозернистые ферриты, полученные с применением карбоната марганца $MnCO_3$.

3. Результаты исследований, проведённых при выполнении диссертационной работы, используются в учебном процессе в Новосибирском государственном техническом университете при выполнении лабораторных работ и в лекционных курсах по дисциплинам «Физические, механические и эксплуатационные свойства материалов», «Основы технической керамики» и «Методы формирования наноструктуры в металлах и сплавах».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Старение в течение 16 часов продуктов осаждения из водного раствора $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ способствует формированию однофазного оксида марганца $\alpha-Mn_3O_4$ после сушки осадков. Промывка продуктов химического осаждения смесью воды с изопропиловым спиртом на 40 % повышает удельную площадь поверхности порошков после сушки и прокалки по сравнению с промывкой водой. Уменьшение концентрации соли в растворе до менее 0,1 моль/л и проведение реакции осаждения при скорости введения осадителя 0,2 л/мин способствуют получению однофазных высокодисперсных порошков оксида марганца.

2. Концентрация сульфата марганца и скорость введения осадителя являются факторами, определяющими форму частиц продуктов осаждения. В процессе осаждения из раствора с концентрацией $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ 0,1 моль/л при скорости введения осадителя ~ 0,2 л/мин формируются пластинчатые частицы толщиной 50 – 100 нм, на поверхности которых образуются скопления мелких частиц размером менее 100 нм. При высокой концентрации соли (0,5 моль/л) и высокой скорости введения осадителя (0,6 л/мин) осадок содержит пластинчатые и крупные равноосные частицы.

3. Фазовое состояние и дисперсность марганецсодержащих порошков являются факторами, определяющими последовательность фазовых превращений в смесях « $\alpha-Mn_2O_3$ - $\alpha-Fe_2O_3$ - ZnO », « $\alpha-Mn_3O_4$ - $\alpha-Fe_2O_3$ - ZnO » и « $MnCO_3$ - $\alpha-Fe_2O_3$ - ZnO » в процессе их термической обработки в воздушной среде с закалкой от температур 400 - 1000 °С. Увеличение удельной площади поверхности химически осажденного $\alpha-Mn_2O_3$ ускоряет образование промежуточной фазы $ZnMn_2O_4$ при нагреве материала до 700 °С. После термической обработки при 1000 °С все порошковые смеси содержат фазы $Mn-Zn$ феррита и оксида $\alpha-Fe_2O_3$. При этом доля фазы феррита при смене в порошковой смеси оксида марганца $\alpha-Mn_3O_4$ на $\alpha-Mn_2O_3$ и на $MnCO_3$ возрастает с 50 до 60 масс. %.

4. При охлаждении порошковых смесей с печью в воздушной среде после термической обработки при 1000 °С происходит распад феррита с образованием фаз $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и ZnMn_2O_4 . Наиболее интенсивный распад феррита со снижением содержания данной фазы на ~ 30 – 40 масс. % характерен для порошковых смесей, полученных с применением оксидов $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$. При использовании порошка MnCO_3 содержание фазы феррита снижается менее чем на ~ 10 масс. %, при этом соединение ZnMn_2O_4 не формируется.

5. Применение высокочистого порошка $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ способствует формированию равномерной зёрненной структуры, обеспечивающей высокий уровень магнитных свойств Mn-Zn ферритов. Материалы, полученные с применением порошка MnCO_3 , содержащего примеси 920 ppm Ca и 700 ppm Ba, характеризуются мелкозернистой структурой с включениями аномально крупных зёрен, низкой начальной магнитной проницаемостью, сочетанием высоких гистерезисных и низких вихретоковых магнитных потерь. Использование порошка $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$, содержащего 5 масс. % примеси серы, приводит к формированию аномально крупных зёрен в структуре Mn-Zn ферритов и высокому уровню магнитных потерь.

6. Увеличение удельной площади поверхности порошков $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ способствует росту плотности Mn-Zn ферритов, снижению размеров зёрен мелкозернистой матрицы и приводит к аномальному росту отдельных зёрен. Структура такого типа характеризуется низким уровнем магнитных свойств. Применение порошка $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ с удельной площадью поверхности 1,1 м²/г обеспечило сочетание высокого уровня начальной магнитной проницаемости (2200) при 25 °С, низкой коэрцитивной силы (21 А/м), низких магнитных потерь (350 Вт/кг) при частоте перемагничивания 500 кГц и магнитной индукции 50 мТл.

7. Добавка в порошковую смесь диоксида циркония независимо от способа введения приводит к возникновению двойниковых границ в отдельных зёрнах Mn-Zn ферритов, полученных с применением порошка MnCO_3 . Помол ферритизированных порошковых смесей с использованием

мелющих тел из диоксида циркония способствует подавлению аномального роста зёрен, росту плотности материала с 88 % до 95 % от теоретической и снижению магнитных потерь при индукции 100 мТл и частоте перемагничивания 400 кГц с 450 до 200 Вт/кг. Применение мелющих тел из диоксида циркония для помола порошковых смесей до и после ферритизации приводит к формированию пластинчатых кристаллов гексаферрита бария, при этом магнитные свойства ферритов снижаются. Введение добавки 500 ppm диоксида циркония в порошковую смесь после ферритизации сопровождается увеличением объемной доли аномально крупных зёрен, что отрицательно сказывается на магнитных свойствах ферритов.

8. Влияние добавки 200 - 1000 ppm ZrO_2 на зёрненную структуру ферритов, полученных с использованием высокочистого порошка $\alpha-Mn_2O_3$, определяется условиями охлаждения в процессе спекания материала. При охлаждении в более окислительной газовой среде средний размер зёрен снижается. Добавка 200 - 500 ppm ZrO_2 способствует росту начальной магнитной проницаемости при температуре 100 °C на 10 - 20 % и снижению магнитных потерь ферритов при частоте перемагничивания 400 кГц и магнитной индукции 100 мТл на 25 %. При содержании добавки 500 ppm и более на границах зёрен формируются частицы $t-ZrO_2$ размером ~ 50 нм.

9. Применение высокочистых марганецсодержащих порошков и реализация обоснованных в работе технологических режимов позволяет изготавливать ферритовые сердечники с высоким комплексом свойств. Полученные экспериментально материалы по величине максимальной магнитной индукции в диапазоне 25 – 100 °C, магнитным потерям в диапазоне частот перемагничивания до 500 кГц и значений температуры до 100 °C не уступают промышленному аналогу N87, выпускаемому ведущим мировым производителем компонентов электроники Epcos.

10. Введение диоксида циркония в мелкозернистые ферриты, полученные с применением порошка $MnCO_3$, приводит к снижению магнитных потерь при частоте перемагничивания 500 кГц и магнитной

индукции 100 мТл на 25 % и увеличению максимальной магнитной индукции при H_m 1200 А/м на 5 % по сравнению с промышленным материалом N87.

11. Результаты, полученные в ходе выполнения диссертационной работы, используются в учебном процессе Новосибирского государственного технического университета при выполнении лабораторных работ и в лекционных курсах по дисциплинам «Физические, механические и эксплуатационные свойства материалов», «Основы технической керамики» и «Методы формирования наноструктуры в металлах и сплавах».

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы

Результаты, полученные в ходе выполнения диссертационной работы, позволяют рекомендовать разработанные материалы для применения в производстве сердечников, используемых в различных устройствах силовой электроники. Перспективным направлением развития темы диссертации является разработка способов получения *Mn-Zn* ферритов для применения в электромагнитных полях мегагерцового диапазона. Применение аддитивных технологий позволит получать ферритовые сердечники сложной формы, в том числе тонкостенные и планарные с интегрированными проводниками электрического тока

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Carter, C. B. *Ceramic materials: science and engineering*. Vol. 187 / C. B. Carter, M. G. Norton. – New York : Springer, 2007. – 712 p.
2. Cullity, B. D. *Introduction to magnetic materials* / B. D. Cullity, C. D. Graham. – New Jersey : John Wiley & Sons, 2008. – 550 p.
3. Kasai, S. *Recent progress of high silicon electrical steel in JFE steel* / S. Kasai, M. Namikawa, T. Hiratani // *JFE Technical Report*. – 2016. – Vol. 21. – № 21. – P. 14–19.
4. Arnold, H. D. *Permalloy, A New Magnetic Material of Very High Permeability* / H. D. Arnold, G. W. Elmen // *Bell System Technical Journal*. – 1923. – Vol. 2. – № 3. – P. 101–111.
5. *Experimental evaluation of the relationship between dimensional dependencies of MnZn ferrites and filter inductor impedances* / S. Takahashi, S. Ogasawara, M. Takemoto [et al.] // *Electrical Engineering in Japan (English translation of Denki Gakkai Ronbunshi)*. – 2021. – Vol. 214. – № 2. – P. 1–8.
6. Smit, J. *Ferrites* / J. Smit, H. P. J. Wijn. – Eindhoven : Philips Technical Library, 1959. – 384 p.
7. Vries, M. J. de. *80 Years of Research at the Philips Natuurkundig Laboratorium (1914–1994): The Role of the Nat. Lab. at Philips* / M. J. de Vries. – Amsterdam : Pallas Publications, 2005. – 326 p.
8. Goldman, A. *Modern Ferrite Technology* / A. Goldman. – Pittsburgh : Springer US, 2006. – 438 p.
9. Перспективы применения ферритов с высокими значениями магнитной и диэлектрической проницаемостей в качестве радиопоглощающих материалов / В. Г. Костишин, Р. М. Вергазов, С. Б. Меньшова, И. М. Исаев // *Российский технологический журнал*. – 2020. – Т. 8. – № 6. – С. 87–108.
10. Летюк, Л. М. *Химия и технология ферритов* / Л. М. Летюк, Г. И. Журавлев. – Л. : Химия, 1983. – 256 с.

11. Néel, L. *Propriétés magnétiques des ferrites; ferrimagnétisme et antiferromagnétisme* / L. Néel // *Annales De Physique*,. – 1948. – Vol. 12. – № 3. – P. 137–198.

12. Snoek, J. L. *Dispersion and absorption in magnetic ferrites at frequencies above one Mc / s* / J. L. Snoek // *Physica*. – 1948. – Vol. 14. – № 4. – P. 207–217.

13. Левин, Б. Е. Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов / Б. Е. Левин, Ю. Д. Третьяков, Л. М. Летюк. – Москва : Металлургия, 1979. – 471 с.

14. Становление и развитие научных исследований в области ферритовых материалов в МИСиС / Л. М. Летюк, В. Г. Андреев, А. В. Гончар [и др.] // *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. – 2005. – № 3. – С. 59–64.

15. Akashi, T. *Effect of the Addition of CaO and SiO₂ on the Magnetic Characteristics and Microstructures of Manganese-Zinc Ferrites (Mn_{0.68}Zn_{0.21}Fe_{2.11}O_{4+δ})* / T. Akashi // *Transactions of the Japan Institute of Metals*. – 1961. – Vol. 2. – № 3. – P. 171–175.

16. Franken, P. E. C. *Examination of Grain Boundaries of Mn-Zn Ferrites by AES and TEM* / P. E. C. Franken, W. T. Stacy // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1980. – Vol. 63. – № 5–6. – P. 315–319.

17. *Microstructural effects in low loss power ferrites* / J. Töpfer, H. Kahnt, P. Nauber [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2005. – Vol. 25. – № 12 SPEC. ISS. – P. 3045–3049.

18. Boy, J. H. *Grain boundary modifications of manganese ferrites* / J. H. Boy, G. P. Wirtz // *Journal of the European Ceramic Society*. – 1994. – Vol. 14. – № 3. – P. 227–235.

19. Zaspalis, V. T. *Relation Between Firing Conditions Grain Boundary Structure and Magnetic Properties in Polycrystalline MnZn-Ferrites* / V. T. Zaspalis, V. Tsakaloudi, E. Papazoglou // *Journal of Electroceramics*. – 2003. – Vol. 11. – P. 107–117.

20. Laval, J. *Local Electrical Behavior, Crystallography, and Chemistry of Grain Boundaries in Mn-Zn Ferrites* / J. Laval, C. Cabanel, P. Girard // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1998. – Vol. 40. – P. 1133–1140.

21. Drofenik, M. *High-Resistivity Grain Boundaries in CaO-Doped MnZn Ferrites for High-Frequency Power Application* / M. Drofenik, A. Znidarsic // *Journal of the American Ceramic Society.* – 1999. – Vol. 82. – № 2. – P. 359–365.

22. Leary, A. M. *Soft magnetic materials in high-frequency, high-power conversion applications* / A. M. Leary, P. R. Ohodnicki, M. E. Mchenry // *Jom.* – 2012. – Vol. 64. – № 7. – P. 772–781.

23. Stoppels, D. *Developments in soft magnetic power ferrites* / D. Stoppels // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* – 1996. – Vol. 160. – P. 323–328.

24. *A review on MnZn ferrites: Synthesis, characterization and applications* / P. Thakur, D. Chahar, S. Taneja [et al.] // *Ceramics International.* – 2020. – Vol. 46. – № 10. – P. 15740–15763.

25. *The latest research progress on MnZn ferrite and their applications* / Z. Chen, T. Li, A. Wang [et al.] // *Open Ceramics.* – 2025. – Vol. 21. – P. 100732.

26. Angermann, A. *Synthesis of nanocrystalline Mn-Zn ferrite powders through thermolysis of mixed oxalates* / A. Angermann, J. Töpfer // *Ceramics International.* – 2011. – Vol. 37. – № 3. – P. 995–1002.

27. Töpfer, J. *Complex additive systems for Mn-Zn ferrites with low power loss* / J. Töpfer, A. Angermann // *Journal of Applied Physics.* – 2015. – Vol. 117. – № 17. – P. 17A504.

28. Liu, Y. *Development of low loss Mn-Zn ferrite working at frequency higher than 3 MHz* / Y. Liu, S. He // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* – 2008. – Vol. 320. – № 23. – P. 3318–3322.

29. Tokatlidis, S. *Low loss MnZn ferrites for applications in the frequency region of 1–3 MHz* / S. Tokatlidis, G. Kogias, V. T. Zaspalis // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* – 2018. – Vol. 465. – P. 727–735.

30. P. W. Anderson. *Antiferromagnetism. Theory of Superexchange* / P. W. Anderson // *Physical Review.* – 1950. – Vol. 79. – № 2. – P. 350–355.

31. Goodenough, J. B. *Magnetism and the chemical bond* / J. B. Goodenough. – New York, London: Interscience Publishers, 1963. – 393 p.
32. Шольц, Н. Н. Ферриты для радиочастот / Н. Н. Шольц, К. А. Пискарев. – М. : Энергия, 1966. – 258 с.
33. Ravinder, D. *Electrical conductivity of Mn-Zn ferrites* / D. Ravinder, K. Latha // *Journal of Applied Physics*. – 1994. – Vol. 75. – № 10. – P. 6118–6120.
34. Fukuda, Y. *Electrical conductivity of MnZn ferrite single crystals with a small number of Fe^{2+} ions* / Y. Fukuda, S. Nagata, K. Echizenya // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2004. – Vol. 279. – № 2–3. – P. 325–330.
35. Morineau, R. *Oxygen partial pressures of Mn–Zn ferrites* / R. Morineau, M. Paulus // *Physica Status Solidi (a)*. – 1973. – Vol. 20. – № 1. – P. 373–380.
36. Tanaka, T. *Equilibrium Oxygen Pressures of Mn-Zn Ferrites* / T. Tanaka // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1981. – Vol. 64. – № 7. – P. 419–421.
37. Wang, S. F. *Effects of Nb_2O_5 , TiO_2 , SiO_2 , and CaO additions on the loss characteristics of Mn-Zn Ferrite* / S. F. Wang, Y. F. Hsu, C. H. Chen // *Journal of Electroceramics*. – 2014. – Vol. 33. – № 3–4. – P. 172–179.
38. *Effects of additives on the loss characteristics of Mn-Zn ferrite* / S. F. Wang, Y. J. Chiang, Y. F. Hsu, C. H. Chen // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2014. – Vol. 365. – P. 119–125.
39. Shokrollahi, H. *Influence of additives on the magnetic properties, microstructure and densification of Mn-Zn soft ferrites* / H. Shokrollahi, K. Janghorban // *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*. – 2007. – Vol. 141. – № 3. – P. 91–107.
40. *Effects of Fe^{2+} content in raw materials on Mn-Zn ferrite magnetic properties* / L. Haihua, F. Zekun, H. Huahui [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2001. – Vol. 237. – № 2. – P. 153–157.
41. Chol, G. R. *Influence of Milled Powder Particle Size Distribution on the Microstructure and Electrical Properties of Sintered Mn-Zn Ferrites* / G. R. Chol // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1971. – Vol. 54. – № 1. – P. 34–39.

42. *Contribution of Magnetization Mechanisms in MnZn Ferrites with Different Grain Sizes and Sintering Densification* / H. Liu, J. Liao, C. Li, G. Huang // *Coatings*. – 2024. – Vol. 14. – № 3. – P. 1–10.
43. *Grain refinement and high-frequency properties of spark plasma sintered MnZn ferrite* / X. Ye, Z. Zhang, G. Bai [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2024. – Vol. 589. – P. 171487.
44. *Globus, A. Some Physical Considerations About the Domain Wall Size Theory of Magnetization Mechanisms* / A. Globus // *Journal de Physique Colloques*. – 1977. – Vol. 38. – № C1. – P. C1–1–C1–15.
45. *Domain structure of polycrystalline MnZn ferrites* / S. J. Ahns, C. S. Yoon, S. G. Yoon [et al.] // *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*. – 2001. – Vol. 84. – № 3. – P. 146–154.
46. *The grain boundary influence on the coercivity of polycrystalline MnZn-ferrites* / P. J. van der Zaag, M. T. Johnson, J. J. M. Ruigrok [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1994. – Vol. 129. – № 2–3. – P. L137–L140.
47. *The initial permeability of polycrystalline MnZn ferrites: The influence of domain and microstructure* / P. J. Van Der Zaag, J. J. M. Ruigrok, A. Noordermeer [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 1993. – Vol. 74. – № 6. – P. 4085–4095.
48. *Jeong, W. H. Effects of grain size on the residual loss of Mn-Zn ferrites* / W. H. Jeong, Y. H. Han, B. M. Song // *Journal of Applied Physics*. – 2002. – Vol. 91. – № 10. – P. 7619–7621.
49. *Takadate, K. Effect of Grain Size on Residual Loss of Mn-Zn Ferrites* / K. Takadate, Y. Yamamoto, A. Makino // *Journal of The Magnetism Society of Japan*. – 1998. – Vol. 22. – № S1. – P. 381–383.
50. *Microstructure and temperature dependence of magnetic properties of CuO-added MnZn ferrites* / L. Li, Z. Lan, X. Zhu, Z. Yu // *Rare Metals*. – 2011. – Vol. 30. – № 3. – P. 287–291.
51. *Strength and length scale of the interaction between domain walls and pinning disorder in thin ferromagnetic films* / P. Géhanne, S. Rohart, A. Thiaville, V. Jeudy // *Physical Review Research*. – 2020. – Vol. 2. – № 4. – P. 043134.

52. Peloschek, H. P. *High-Permeability MnZn Ferrites with Flat m-T Curves* / H. P. Peloschek, D. J. Perduijn // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 1968. – Vol. MAG-4. – № 3. – P. 453–455.

53. Drofenik, M. *Influence of the addition of $B_{i2}O_3$ on the grain growth and magnetic permeability of MnZn ferrites* / M. Drofenik, A. Žnidaršič, D. Makovec // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1998. – Vol. 81. – № 11. – P. 2841–2848.

54. Поляков, А. А. *Технология керамических радио- и электронных материалов* / А. А. Поляков. – Москва : Радио и связь, 1989. – 200 с.

55. Jeong, G. *Abnormal Grain Growth and Magnetic Loss in Mn-Zn Ferrites Containing CaO and SiO_2* / G. Jeong, J. Choi, S. Kim // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 2000. – Vol. 36. – № 5. – P. 3405–3407.

56. *Effect of intragranular porosity of initial permeability and coercive force in a manganese zinc ferrite* / G. C. Jain, B. K. Das, R. S. Khanduja, S. C. Gupta // *Journal of Materials Science*. – 1976. – Vol. 11. – № 7. – P. 1335–1338.

57. Проблемы порошкового материаловедения. Часть V. *Технология производства порошковых ферритовых материалов* / В. Н. Анциферов, Л. М. Летюк, В. Г. Андреев [и др.]; под ред. В. Н. Анциферова. – Екатеринбург: УрО РАН, 2005. – 408 с.

58. Coble, R. L. *Sintering crystalline solids. I. intermediate and final state diffusion models* / R. L. Coble // *Journal of Applied Physics*. – 1961. – Vol. 32. – № 5. – P. 787–792.

59. Kang, S.-J. L. *Sintering: Densification, Grain Growth and Microstructure* / S.-J. L. Kang. – Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005. – 279 p.

60. *In situ observations of domain wall motion in Mn-Zn and Ni-Zn ferrites by Lorentz microscopy and electron holography* / T. Kasahara, H. S. Park, D. Shindo [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2006. – Vol. 305. – № 1. – P. 165–170.

61. Ibrahim, E. M. M. *The effect of sintering time and temperature on the electrical properties of MnZn ferrites* / E. M. M. Ibrahim // *Applied Physics A: Materials Science and Processing*. – 2007. – Vol. 89. – № 1. – P. 203–208.

62. Koops, C. G. *On the dispersion of resistivity and dielectric constant of some semiconductors at audiofrequencies* / C. G. Koops // *Physical Review*. – 1951. – Vol. 83. – № 1. – P. 121–124.

63. Rozman, M. *Sintering of nanosized MnZn ferrite powders* / M. Rozman, M. Drofenik // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1998. – Vol. 81. – № 7. – P. 1757–1764.

64. Makovec, D. *Sintering of MnZn-ferrite powders prepared by hydrothermal reactions between oxides* / D. Makovec, M. Drofenik, A. Nidaršic // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2001. – Vol. 21. – № 10–11. – P. 1945–1949.

65. Auradon, J. P. *Modern Investigation Methods for the Optimization of High-Quality Soft-Ferrite Manufacture* / J. P. Auradon, F. Damay, G. Chol // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 1969. – Vol. 5. – № 3. – P. 276–280.

66. *Green synthesis of CdFe₂O₄ by Terminalia catappa leave extract for photodegradation methyl red dye by response surface methodology* / P. L. Hariani, Salni, E. S. Yusmartini [et al.] // *Chimica Techno Acta*. – 2024. – Vol. 11. – № 4. – P. 1–10.

67. Janasi, S. R. *Effect of calcination conditions on the magnetic properties of MnZn ferrites powders produced by co precipitation* / S. R. Janasi, D. Rodrigues, F. J. G. Landgraf // *Materials Science Forum*. – 2005. – Vols. 498–499. – P. 119–124.

68. Duan, Z. *Characterization of as-deposited and sintered Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ films formed by sol-gel* / Z. Duan, X. Tao, J. Xu // *Ferroelectrics*. – 2018. – Vol. 528. – № 1. – P. 131–138.

69. Goldman, A. *A new process for coprecipitation of ferrites* / A. Goldman, A. Laing, A. M. Laing // *Journal de Physique Colloques*. – 1977. – Vol. 38. – P. 297–301.

70. *Structural, morphological, magnetic and optical study of co-precipitated Nd³⁺ doped Mn-Zn ferrite nanoparticles* / P. Thakur, R. Sharma, M. Kumar [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2019. – Vol. 479. – P. 317–325.

71. *Dias, A. Influence of hydrothermal powder morphology on the sintered microstructure of MnZn ferrites* / A. Dias, R. M. Paniago, V. T. L. Bueno // *Journal of Materials Chemistry*. – 1997. – Vol. 7. – № 12. – P. 2441–2446.

72. *The role of polyethylene glycol on the microstructural, magnetic and specific absorption rate in thermoablation properties of Mn-Zn ferrite nanoparticles by sol-gel protocol* / S. O. Aisida, M. H. Alnasir, S. Botha [et al.] // *European Polymer Journal*. – 2020. – Vol. 132. – P. 109739.

73. *Effect of Cu²⁺ on structural, elastic and magnetic properties of nanostructured Mn-Zn ferrite prepared by a sol-gel auto-combustion method* / F. Alam, M. L. Rahman, B. C. Das, A. K. M. A. Hossain // *Physica B: Condensed Matter*. – 2020. – Vol. 594. – P. 412329.

74. *Manganese Zinc Ferrites: a Short Review on Synthesis and Characterization* / P. Thakur, S. Taneja, D. Sindhu [et al.] // *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. – 2020. – Vol. 33. – P. 1569–1584.

75. *Yamamoto, Y. Application of Mn-Zn ferrite with fine grain size to magnetic heads* / Y. Yamamoto, A. Makino // *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*. – 1993. – Vol. 40. – № 9. – P. 881–885.

76. *Makino, A. Core losses of Mn-Zn Ferrites with Fine Grain Size* / A. Makino, Y. Yamamoto // *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*. – 1993. – Vol. 40. – № 9. – P. 877–880.

77. *Yamamoto, Y. Core losses and magnetic properties of Mn-Zn ferrites with fine grain sizes* / Y. Yamamoto, A. Makino // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1994. – Vol. 133. – № 1–3. – P. 500–503.

78. *Makino, A. Magnetic and Mechanical Properties of Mn-Zn Ferrites with Fine Grain Sizes* / A. Makino, Y. Yamamoto, N. Sakatume // *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*. – 1992. – Vol. 39. – № 2. – P. 129–133.

79. Znidarsic, A. *Modern development trends in high-performance soft ferrites* / A. Znidarsic, M. Drofenik // *Journal of Microelectronics Electronic Components and Materials*. – 2002. – Vol. 32. – № 2. – P. 95–99.

80. Mathur, P. *Effect of particle size on the properties of Mn-Zn-In ferrites* / P. Mathur, A. Thakur, M. Singh // *Physica Scripta*. – 2008. – Vol. 77. – № 2. – P. 025701.

81. Андреев, В. Г. Влияние степени агрегированности порошков на процессы структурообразования и свойства высокопроницаемых Mn-Zn ферритов / В. Г. Андреев, С. Б. Меньшова // *Технические науки. Машиностроение и машиноведение*. – 2007. – Т. 7412. – № 3. – С. 143–149.

82. Szczygiel, I. *Low-temperature synthesis and characterization of the Mn-Zn ferrite* / I. Szczygiel, K. Winiarska // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2011. – Vol. 104. – № 2. – P. 577–583.

83. *The effect of the sol-gel autocombustion synthesis conditions on the Mn-Zn ferrite magnetic properties* / I. Szczygiel, K. Winiarska, A. Bieńko [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – Vol. 604. – P. 1–7.

84. Szczygiel, I. *The study of thermal, microstructural and magnetic properties of manganese–zinc ferrite prepared by co-precipitation method using different precipitants* / I. Szczygiel, K. Winiarska, A. Sobianowska-Turek // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2018. – Vol. 134. – № 1. – P. 51–57.

85. Исследование возможности получения феррита марки 2000НМ по короткой технологической схеме / В. Г. Костишин, И. И. Канева, В. Г. Андреев [и др.] // *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. – 2013. – № 1 (61). – С. 23–27.

86. Ферритовые материалы и компоненты магнитоэлектроники: практикум / И. И. Канева, Д. Г. Крутогин, В. Г. Андреев, Л. М. Летюк; под ред. Л. М. Летюка. – М. : МИСиС, 2005. – 155 с.

87. Yamaguchi, T. *Effect of Powder Parameters on Grain Growth in Manganese-Zinc Ferrite* / T. YAMAGUCHI // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1964. – Vol. 47. – № 3. – P. 131–133.

88. Stergiou, C. A. *The role of prefiring in the development of Mn-Zn spinel ferrites for inductive power transfer* / C. A. Stergiou, V. Zaspalis // *Ceramics International*. – 2015. – Vol. 41. – № 3. – P. 4798–4804.

89. Rahaman, M. N. *Reaction Sintering of Zinc Ferrite during Constant Rates of Heating* / M. N. Rahaman, L. C. De Jonghe // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1993. – Vol. 76. – № 7. – P. 1739–1744.

90. Toolenaar, F. J. C. M. *Reactive sintering of manganese ferrite* / F. J. C. M. Toolenaar, M. T. J. Van Lierop-Verhees // *Journal of Materials Science*. – 1989. – Vol. 24. – № 2. – P. 402–408.

91. Chien, Y. T. *Dependence of magnetic properties of Mn-Zn ferrites on the degree of calcination* / Y. T. Chien, Y. C. Ko // *Journal of Materials Science*. – 1991. – Vol. 26. – № 21. – P. 5859–5864.

92. Song, K. H. *Combined effect of partial calcination and sintering condition on low loss Mn-Zn ferrite* / K. H. Song, J. H. Park // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 1999. – Vol. 10. – № 4. – P. 307–312.

93. Проблемы порошкового материаловедения. Часть IV. Материаловедение поликристаллических ферритов / В. Н. Анциферов, Л. М. Летюк, В. Г. Андреев [и др.]; под ред. В. Н. Анциферова. – Екатеринбург: УрО РАН, 2004. – 395 с.

94. Tsakaloudi, V. *A new power MnZn ferrite for broad temperature range applications* / V. Tsakaloudi, G. Kogias, V. T. Zaspalis // *AIP Advances*. – 2019. – Vol. 9. – № 3. – P. 035212.

95. Николаев, А. Н. Влияние технологических факторов на свойства Mg-Zn-ферритов / А. Н. Николаев, В. Г. Андреев // Труды Международного симпозиума «Надежность и качество». – 2013. – Т. 2. – С. 5–6.

96. *Effects of second milling time to the core loss of MnZn ferrites for high frequency application* / L. Wang, G. Lei, R. Cheng [et al.] // *Physica B: Condensed Matter*. – 2019. – Vol. 552. – P. 6–10.

97. *Influence of starting powder milling on structural properties, complex impedance, electrical conductivity and permeability of Mn-Zn ferrite* / M. Milutinov,

M. V. Nikolic, M. D. Lukovic [et al.] // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2016. – Vol. 27. – № 11. – P. 11856–11865.

98. *The Effect of Particle Size Distributions on the Microstructural Evolution During Sintering* / R. Bjork, V. Tikare, H. L. Frandsen, N. Pryds // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2013. – Vol. 96. – № 1. – P. 103–110.

99. Michalowsky, L. *Microstructure of manganese-zinc ferrites* / L. Michalowsky, H. Baumgartner, W. Ernst // *Ceramics International*. – 1993. – Vol. 19. – № 2. – P. 77–85.

100. Morineau, R. *Chart of pO_2 versus temperature and oxidation degree for Mn-Zn ferrites in the composition range: $50 < Fe_2O_3 < 54$; $20 < MnO < 35$; $10 < ZnO < 30$ (mole %)* / R. Morineau, M. Paulus // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 1975. – Vol. 11. – № 5. – P. 1312–1314.

101. Žnidaršič, A. *Influence of oxygen partial pressure during sintering on the power loss of MnZn ferrites* / A. Žnidaršič, M. Drofenik // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 1996. – Vol. 32. – № 3. – P. 1941–1945.

102. *Development of low loss Mn-Zn ferrites having the fine microstructure* / S. Otobe, Y. Yachi, T. Hashimoto [et al.] // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 1999. – Vol. 35. – № 5. – P. 3409–3411.

103. Chen, S. H. *Influence of grain boundary internal stress on permeability: Temperature curve for Mn-Zn ferrites* / S. H. Chen, S. C. Chang, I. N. Lin // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2000. – Vol. 209. – № 1–3. – P. 193–196.

104. *The effect of sintering conditions on the power loss characteristics of Mn-Zn ferrites for high frequency applications* / Y. H. Han, J. J. Suh, M. S. Shin, S. K. Han // *Journal De Physique. IV: JP*. – 1997. – Vol. 7. – № 1. – P. 10–11.

105. Sainamthip, P. *Role of Zinc Volatilization on the Microstructure Development of Manganese Zinc Ferrites* / P. Sainamthip, V. R. W. Amarakoon // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1988. – Vol. 71. – № 8. – P. 644–648.

106. *The Effects of Particle Size Distribution on Electromagnetic Properties of Mn-Zn Ferrites* / N. K. Kang, J. J. Suh, M. S. Shin, Y. H. Han // *Journal of the Korean Ceramic Society*. – 1998. – Vol. 35. – № 10. – P. 1055–1060.

107. *Characterization and Low-Temperature Sintering of Reactive Mn-Zn Ferrite Powder* / T. Aoyama, K. Hirota, O. Yamaguchi [et al.] // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1996. – Vol. 79. – № 10. – P. 2792–2794.
108. *Effect of sintering conditions on the properties of Mn-Zn ferrites produced by co-precipitation* / G. Wang, H. Wu, Y. Jiang [et al.] // *Advanced Materials Research*. – 2012. – Vols. 391–392. – P. 839–843.
109. *Magnetic losses versus sintering treatment in Mn-Zn ferrites* / C. Beatrice, V. Tsakaloudi, S. Dobák [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2017. – Vol. 429. – P. 129–137.
110. *MnZn power ferrite with high Bs and low core loss* / D. Liu, X. Chen, Y. Ying [et al.] // *Ceramics International*. – 2016. – Vol. 42. – № 7. – P. 9152–9156.
111. Третьяков, Ю. Д. Термодинамика ферритов / Ю. Д. Третьяков. – Л. : Химия, 1967. – 305 с.
112. *Influence of Boron Content in Iron Oxide on Performance of Mn-Zn Ferrites* / C. Yu, Y. Li, H. Xu, J. Gao // *Journal of Iron and Steel Research International*. – 2010. – Vol. 17. – № 2. – P. 59–62.
113. *Influence of SSA and Particle Size Distribution of Iron Oxide on Magnetic Properties of Mn-Zn Ferrite* / Y. H. Hung, P. W. Chen, C. C. Huang, M. F. Kuo // *China Steel Technical Report*. – 2018. – № 31. – P. 27–32.
114. *Alam, M. I. Effect of Raw Material and Process Conditions on Properties of Mn-Zn Ferrous Ferrites* / M. I. Alam, N. R. Nair, T. V. Ramamurti // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 1982. – Vol. 18. – № 4. – P. 950–952.
115. *Yoshida, H. MnZn ferrite core and manufacturing method therefor: patent EP2383242* / H. Yoshida, Y. Nakamura, S. Goto ; applicant JFE Chemical Corporation. – Publ. 25.10.2017.
116. *Wagner, U. Aspects of the correlation between raw material and ferrite properties* / U. Wagner // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1981. – Vol. 23. – № 1. – P. 73–78.

117. Urek, S. *Influence of iron oxide reactivity on microstructure development in MnZn ferrites* / S. Urek, M. Drofenik // *Journal of Materials Science*. – 1996. – Vol. 31. – № 18. – P. 4801–4805.

118. Natansohn, S. *Effect of Synthesis Parameters on the Magnetic Properties of Manganese Zinc Ferrites* / S. Natansohn, D. H. Baird // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1969. – Vol. 52. – № 3. – P. 127–132.

119. Akira, C. *Study on Formation of Manganese-Zinc Ferrites* / C. Akira, K. Osamu // *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*. – 1984. – Vol. 31. – № 3. – P. 75–79.

120. Suh, J. J. *Quantitative Analysis of Zinc Vaporization from Manganese Zinc Ferrites* / J. J. Suh, Y. H. Han // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2004. – Vol. 86. – № 5. – P. 765–768.

121. ГОСТ 10262–73. Реактивы. Цинка окись. Технические условия. – Москва : Издательство стандартов, 1989.

122. Makovec, D. *Hydrothermal synthesis of manganese zinc ferrite powders from oxides* / D. Makovec, M. Drofenik, A. Znidarsic // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1999. – Vol. 82. – № 5. – P. 1113–1120.

123. Janghorban, K. *Influence of V_2O_5 addition on the grain growth and magnetic properties of Mn-Zn high permeability ferrites* / K. Janghorban, H. Shokrollahi // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2007. – Vol. 308. – № 2. – P. 238–242.

124. *Substitution of Sn in the high-permeability MnZn ferrite for wide temperature applications* / Y. Ying, H. Zheng, Z. Li [et al.] // *Ceramics International*. – 2024. – Vol. 50. – № 17. – P. 29914–29919.

125. *Fe_2O_3 composition optimization for MnZn ferrite and its magnetic noise evaluation for low-frequency magnetic shielding applications* / X. Liu, F. Wang, H. Chen [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2025. – Vol. 1035. – P. 181418.

126. *Fabrication-Specific Simulation of Mn-Zn Ferrite Core-Loss for Machine Learning-Based Surrogate Modeling With Limited Experimental Data* / M.

Choi, S. Park, E. Jang [et al.] // *IEEE Transactions on Power Electronics*. – 2025. – Vol. 40. – № 1. – P. 1519–1531.

127. *Study of the structural, magnetic and electrical properties of Gd-substituted Mn–Zn mixed ferrites* / R. Islam, M. A. Hakim, M. O. Rahman [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – Vol. 559. – P. 174–180.

128. ГОСТ 7205–77. Реактивы. Марганец (II) углекислый основной, водный. Технические условия. – Москва : ИПК Издательство стандартов, 1998.

129. ТУ 2611–022–05761270–2002. Железо (III) оксид для ферритов марок А, В, С квалификации чистый. – Алтайский край: ОАО «Михайловский завод химических реактивов», 2002.

130. Yan, M. F. *Impurity-Induced Exaggerated Grain Growth in Mn-Zn Ferrites* / M. F. Yan, D. W. Johnson // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1978. – Vol. 61. – № 7–8. – P. 342–349.

131. *Optimum power- loss and microstructure of MnZn ferrites under consideration of particle size* / C. S. Liu, J. M. Wu, M. J. Tsay, C. J. Chen // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 1996. – Vol. 32. – № 5 Part 2. – P. 4860–4862.

132. ГОСТ 435–77. Реактивы. Марганец (II) сернокислый 5-водный. Технические условия. – Москва : ИПК Издательство стандартов, 2002.

133. ГОСТ 612–75. Реактивы. Марганец (II) хлористый 4-водный. Технические условия. – Москва : ИПК Издательство стандартов, 2002.

134. ТУ 6–09–5409–88. Марганец (II) азотнокислый 6-водный для производства конденсаторов. Технические условия. – 1988.

135. ГОСТ 4470–79. Реактивы. Марганца (IV) окись. Технические условия. – Москва : ИПК Издательство стандартов, 1998.

136. Dippong, T. *Recent Advances in Synthesis and Applications of MFe_2O_4 ($M = Co, Cu, Mn, Ni, Zn$) Nanoparticles* / T. Dippong, E. A. Levei // *Nanomaterials*. – 2021. – Vol. 4. – P. 1–12.

137. *Kostishin, V. G. Radio-Absorbing Magnetic Polymer Composites Based on Spinel Ferrites: A Review* / V. G. Kostishin, I. M. Isaev, D. V. Salogub // *Polymers*. – 2024. – Vol. 16. – № 7. – P. 1003.

138. Шабанова, Н. А. Химия и технология нанодисперсных оксидов / Н. А. Шабанова, В. В. Попов, П. Д. Саркисов. – Москва : ИКЦ «Академкнига», 2006. – 309 с.

139. Особенности магнитной структуры и свойств наноразмерных порошков гексаферрита бария, полученных методом гидротермального синтеза / А. Ю. Миронович, В. Г. Костишин, С. А. Мельников [et al.] // Физика Твёрдого Тела. – 2026. – Т. 68. – № 1. – С. 121–128.

140. Rozman, M. *Hydrothermal Synthesis of Manganese Zinc Ferrites* / M. Rozman, M. Drofenik // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1995. – Vol. 78. – № 9. – P. 2449–2455.

141. *Dispersant-assisted hydrothermal synthesis of MnZn ferrites from raw oxides* / M. Drofenik, A. Znidarsic, M. Kristl [et al.] // *Journal of Materials Science*. – 2003. – Vol. 38. – № 14. – P. 3063–3067.

142. *Hydrothermal synthesis of γ -MnOOH nanorods and their conversion to MnO₂, Mn₂O₃, and Mn₃O₄ nanorods* / L. Lan, Q. Li, G. Gu [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – Vol. 644. – P. 430–437.

143. Danks, A. E. *The evolution of «sol-gel» chemistry as a technique for materials synthesis* / A. E. Danks, S. R. Hall, Z. Schnepf // *Materials Horizons*. – 2016. – Vol. 3. – № 2. – P. 91–112.

144. *Facile Synthesis and Electrochemical Studies of Mn₂O₃ / Graphene Composite as an Electrode Material for Supercapacitor Application* / G. Mustafa, G. Mehboob, S. N. Khisro [et al.] // *Frontiers in Chemistry*. – 2021. – Vol. 9. – P. 1–10.

145. *Sol-gel synthesis of manganese oxides* / S. Bach, M. Henry, N. Baffier, J. Livage // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1990. – Vol. 88. – № 2. – P. 325–333.

146. Hashemzadeh, F. *A comparative study of hydrothermal and sol-gel methods in the synthesis of MnO₂ nanostructures* / F. Hashemzadeh, M. Mehdi Kashani Motlagh, A. Maghsoudipour // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2009. – Vol. 51. – № 2. – P. 169–174.

147. Pudukudy, M. *Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Performance of Mesoporous α - Mn_2O_3 Microspheres Prepared via a Precipitation Route* / M. Pudukudy, Z. Yaakob // *Journal of Nanoparticles*. – 2016. – Vol. 2016. – P. 1–7.

148. *Statistical optimization of experimental parameters for synthesis of manganese carbonate and manganese oxide nanoparticles* / S. M. Pourmortazavi, M. Rahimi-Nasrabadi, A. A. Davoudi-Dehaghani [et al.] // *Materials Research Bulletin*. – 2012. – Vol. 47. – № 4. – P. 1045–1050.

149. Yadav, P. *Manganese Oxide Nanoparticles: An Insight into Structure, Synthesis and Applications* / P. Yadav, A. Bhaduri, A. Thakur // *ChemBioEng Reviews*. – 2023. – Vol. 10. – № 4. – P. 510–528.

150. *Physicochemical properties of different crystal forms of manganese dioxide prepared by a liquid phase method and their quantitative evaluation in capacitor and battery materials* / P. Yang, J. Wang, H. Wang [et al.] // *Nanoscale Advances*. – 2023. – Vol. 5. – № 12. – P. 3396–3413.

151. *Research Progress on the Preparation of Manganese Dioxide Nanomaterials and Their Electrochemical Applications* / C. Xie, Z. Xu, Y. Zheng [et al.] // *Nanomaterials*. – 2024. – Vol. 14. – № 15. – P. 1–28.

152. Kanha, P. *Effect of stirring time on morphology and crystalline features of MnO_2 nanoparticles synthesized by co-precipitation method* / P. Kanha, P. Saengkwamsawang // *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*. – 2017. – Vol. 47. – № 8. – P. 1129–1133.

153. *Formation of α - Mn_2O_3 nanorods via a hydrothermal-assisted cleavage-decomposition mechanism* / Y. Chen, Y. Zhang, Q. Z. Yao [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2007. – Vol. 180. – № 4. – P. 1218–1223.

154. *Structural and morphological control of manganese oxide nanoparticles upon soft aqueous precipitation through MnO^4^- / Mn^{2+} reaction* / D. Portehault, S. Cassaignon, E. Baudrin, J. P. Jolivet // *Journal of Materials Chemistry*. – 2009. – Vol. 19. – № 16. – P. 2407–2416.

155. Zhao, Q. *Effects of processing parameters on the surface area of Mn_2O_3 at elevated temperatures* / Q. Zhao, W. H. Shih // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2002. – Vol. 53. – № 1–3. – P. 81–86.
156. *The effect of precipitants on developing Mn_2O_3 nanopowder for NIR reflective pigmentation study* / S. A. Ashika, S. Balamurugan, T. K. S. Fathima // *ChemPhysMater*. – 2026. – Vol. 5. – № 2. – P. 175–184.
157. Pattanayak, J. *Preparation and thermal stability of manganese oxides obtained by precipitation from aqueous manganese sulphate solution* / J. Pattanayak, V. S. Rao, H. S. Maiti // *Thermochimica Acta*. – 1989. – Vol. 153. – № C. – P. 193–204.
158. Chen, Z. W. *Shape-controlled synthesis and nanostructure evolution of single-crystal Mn_3O_4 nanocrystals* / Z. W. Chen, J. K. L. Lai, C. H. Shek // *Scripta Materialia*. – 2006. – Vol. 55. – № 8. – P. 735–738.
159. *Characterization of Copper-Manganese Oxide Catalysts and Their Precursors: Effect of Precipitate Aging upon the Structure and Morphology of Precursors and Catalysts* / L. Maleki, M. Haghshenas Fard, M. Khoshnoodi [et al.] // *Iranian Journal of Chemical Engineering*. – 2004. – Vol. 1. – № 2. – P. 11–18.
160. Zhao, Q. *Effects of processing parameters on the morphology of precipitated manganese oxide powders* / Q. Zhao, W. Y. Shin, W. H. Shih // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2009. – Vol. 48. – № 3. – P. 1490–1494.
161. *Recent Advances in Manganese Oxide Nanocrystals: Fabrication, Characterization, and Microstructure* / Z. Chen, Z. Jiao, D. Pan [et al.] // *Chemical Reviews*. – 2012. – Vol. 112. – P. 3833–3855.
162. Chen, Z. W. *An analysis of the grain growth kinetics in Mn_2O_3 nanocrystals* / Z. W. Chen, C. H. Shek, J. K. L. Lai // *Applied Physics A: Materials Science and Processing*. – 2005. – Vol. 80. – № 4. – P. 703–707.
163. *Synthesis and long-term phase stability of Mn_3O_4 nanoparticles* / M. Ristić, S. Musić, S. Popović [et al.] // *Journal of Molecular Structure*. – 2013. – Vol. 1044. – P. 255–261.

164. Tang, Y. *Synthesis of Micro-Nano-assembled Manganese Carbonate via Aqueous Precipitation Assisted by Ethanol* / Y. Tang, Y. Lu, G. Luo // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2017. – Vol. 56. – № 36. – P. 10036–10043.

165. *Synthesis of mesoporous Al_2O_3 with large surface area and large pore diameter by improved precipitation method* / W. Wang, K. Zhang, Y. Yang [et al.] // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2014. – Vol. 193. – P. 47–53.

166. Kaliszewski, M. S. *Alcohol Interaction with Zirconia Powders* / M. S. Kaliszewski, A. H. Heuer // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1990. – Vol. 73. – № 6. – P. 1504–1509.

167. Patil, S. B. *Influence of ethanol amount during washing on deagglomeration of co-precipitated calcined nanocrystalline 3YSZ powders* / S. B. Patil, A. K. Jena, P. Bhargava // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. – 2013. – Vol. 10. – P. E247-E257.

168. *Manganese oxide phases and morphologies: A study on calcination temperature and atmospheric dependence* / M. Augustin, D. Fenske, I. Bardenhagen [et al.] // *Beilstein Journal of Nanotechnology*. – 2015. – Vol. 6. – № 1. – P. 47–59.

169. Shokrollahi, H. *Magnetic properties and densification of Manganese-Zinc soft ferrites ($Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$) doped with low melting point oxides* / H. Shokrollahi // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2008. – Vol. 320. – № 3–4. – P. 463–474.

170. *Influences of Bi_2O_3 on microstructure and magnetic properties of MnZn ferrite* / Z. Yu, K. Sun, L. Li [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2008. – Vol. 320. – № 6. – P. 919–923.

171. *Low temperature sintered MnZn ferrites for power applications at the frequency of 1 MHz* / Y. Ying, X. Xiong, N. Wang [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2021. – Vol. 41. – № 12. – P. 5924–5930.

172. *Effective reduction of sintering temperature for high-performance Mn-Zn ferrites via synergistic doping of V_2O_5 and Al_2O_3 sintering aids* / Y. C. Yang, X. C. Zhong, K. W. Long [et al.] // *Ceramics International*. – 2025. – Vol. 51. – № 24. – P. 41430–41444.

173. *Effect of Sintering Atmosphere on Characteristics of Grain Boundaries in MnZn Ferrites* / T. Kuroda, H. Saita, N. Sato, T. Nomura // *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*. – 2000. – Vol. 47. – № 7. – P. 763–767.
174. *Magnetic loss, permeability, and anisotropy compensation in CoO-doped Mn-Zn ferrites* / C. Beatrice, S. Dobák, V. Tsakaloudi [et al.] // *AIP Advances*. – 2018. – Vol. 8. – № 4. – P. 047803.
175. *Magnetic aging in TiO₂-doped Mn-Zn ferrites* / C. Beatrice, S. Dobák, V. Tsakaloudi [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2020. – Vol. 502. – P. 166576.
176. *Effects of TiO₂ and Co₂O₃ combination additions on the elemental distribution and electromagnetic properties of Mn-Zn power ferrites* / W. D. Yang, Y. G. Wang // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2015. – Vol. 384. – P. 13–17.
177. *Vacancy contents and phase equilibria of Ti-substituted MnZn ferrite* / D. W. Johnson, P. K. Gallagher, M. F. Yan, H. Schreiber // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1979. – Vol. 30. – № 3. – P. 299–310.
178. *Development of high-temperature high-permeability MnZn power ferrites for MHz application by Nb₂O₅ and TiO₂ co-doping* / S. Yi, G. Bai, X. Wang [et al.] // *Ceramics International*. – 2020. – Vol. 46. – № 7. – P. 8935–8941.
179. *Effects of nano-TiO₂ and normal size TiO₂ additions on the microstructure and magnetic properties of manganese-zinc power ferrites* / B. Sun, F. Chen, W. Yang [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2014. – Vol. 349. – P. 180–187.
180. *Correlating the microstructure with magnetic properties of Ti-doped high-frequency MnZn ferrite* / X. Fan, G. Bai, Z. Zhang [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2023. – Vol. 43. – № 13. – P. 5540–5547.
181. *Effects of SnO₂ addition on the magnetic properties of manganese zinc ferrites* / H. Aiping, H. Huahui, F. Zekun // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2006. – Vol. 301. – № 2. – P. 331–335.

182. *Influence of Sn-substitution on temperature dependence and magnetic disaccommodation of manganese-zinc ferrites* / H. Ji, Z. Lan, Z. Yu [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2009. – Vol. 321. – № 14. – P. 2121–2124.
183. *Co₂O₃ and SnO₂ doped MnZn ferrites for applications at 3–5 MHz frequencies* / A. Hussain, G. Bai, H. Huo [et al.] // *Ceramics International*. – 2019. – Vol. 45. – № 9. – P. 12544–12549.
184. *The Influence of Doping Both NiO and CoO on the Properties of Low-Loss and High Bs MnZn Ferrites* / S. Q. Yang, P. F. Yu, T. H. Liang [et al.] // *Advanced Materials Research*. – 2015. – Vol. 1096. – P. 309–314.
185. *Effect of a small amount addition of many different oxides on the magnetic property of Mn-Zn soft ferrite* / H. Takechi, T. Ohsaki, N. Shikatani, M. Morita // *Funtai Oyobi Fummatsu Yakin / Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*. – 1996. – Vol. 43. – № 8. – P. 966–971.
186. *Microstructure and properties of commercial grade manganese zinc ferrites* / H. Tsunekawa, A. Nakata, T. Kamijo [et al.] // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 1979. – Vol. 15. – № 6. – P. 1855–1857.
187. *Dissolution-segregation behavior of Ca during the sintering process of MnZn ferrite* / S. Che, M. Watanabe, K. Mori [et al.] // *Funtai Oyobi Fummatsu Yakin / Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*. – 2009. – Vol. 56. – № 3. – P. 111–115.
188. *Calcium behaviors in MnZn ferrite at different temperatures* / Y. Cai, Y. Lin, X. Li [et al.] // *Key Engineering Materials*. – 2012. – Vols. 512–515. – P. 1412–1415.
189. *Magnetic loss versus temperature and role of doping in Mn-Zn ferrites* / V. Tsakaloudi, C. Beatrice, F. Fiorillo, V. Zaspalis // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2024. – Vol. 603. – P. 172228.
190. *Magnetic properties and the grain boundary structure of Mn-Zn ferrites with the addition of Nb₂O₅* / H. Inaba, T. Abe, Y. Kitano, J. Shimomura // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1994. – Vol. 133. – № 1–3. – P. 487–489.

191. *Mechanism of core loss and the grain-boundary structure of niobium-doped manganese-zinc ferrite* / H. Inaba, T. Abe, Y. Kitano, J. Shimomura // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1996. – Vol. 121. – № 1. – P. 117–128.
192. *Grain boundary impedance of doped Mn-Zn ferrites* / D. Arcos, M. Vázquez, R. Valenzuela, M. Vallet-Regí // *Journal of Materials Research*. – 1999. – Vol. 14. – № 3. – P. 861–865.
193. *The effect of Nb₂O₅ dopant on the structural and magnetic properties of MnZn-ferrites* / V. T. Zaspalis, E. Antoniadis, E. Papazoglou [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2002. – Vol. 250. – P. 98–109.
194. *Lin, Y. C. Microstructure of zirconia- (MnZn ferrite) composites* / Y. C. Lin, D. Gan, P. Shen // *Materials Science and Engineering: A*. – 1994. – Vol. 188. – № 1–2. – P. 327–334.
195. *A large domain wall pinning effect on the magnetic properties of ZrO₂ added Mn-Zn ferrites* / B. Sun, F. Chen, D. Xie [et al.] // *Ceramics International*. – 2014. – Vol. 40. – № 4. – P. 6351–6354.
196. *Microstructure and physical properties of Mn-Zn ferrites for high-frequency power supplies* / E. Otsuki, S. Yamada, T. Otsuka [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 1991. – Vol. 69. – № 8. – P. 5942–5944.
197. *Microstructure, Electrical, and Magnetic Properties of ZrO₂ Added MnZn Ferrites* / L. Li, Z. Lan, Z. Yu [et al.] // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 2008. – Vol. 44. – № 9. – P. 2107–2112.
198. *Magnetic and mechanical properties of ZrO₂ doped NiZn ferrites* / S. Besenicar, M. Drofemik, T. Kosmac, V. Krasevec // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 1988. – Vol. 24. – № 2. – P. 1838–1840.
199. *Fabrichnaya, O. Assessment of Experimental Data and Thermodynamic Modeling in the Zr-Fe-O System* / O. Fabrichnaya, D. Pavlyuchkov // *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*. – 2016. – Vol. 47. – № 1. – P. 152–159.

200. Szczerba, J. *Synthesis of spinel-calcium zirconate materials* / J. Szczerba, Z. Pedzich, D. Madej // *Ceramic Materials*. – 2011. – Vol. 63. – № Synthesis of Spinel. – P. 27–33.

201. *Ablation behavior and mechanisms of Cf / (CrZrHfNbTa)C–SiC high-entropy composite at temperatures up to 2450 °C* / Y. Hu, D. Ni, B. Chen [et al.] // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2024. – Vol. 107. – № 12. – P. 8661–8675.

202. Lee, J. *Phase diagram study and thermodynamic modeling of the Na₂O–Al₂O₃–ZrO₂ system* / J. Lee, I. H. Jung // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2023. – Vol. 106. – № 12. – P. 7812–7828.

203. *Liquid immiscibility phenomena in melts of the ZrO₂–FeO–Fe₂O₃ system* / Y. B. Petrov, Y. P. Udalov, J. Slovak, Y. G. Morozov // *Glass Physics and Chemistry*. – 2002. – Vol. 28. – № 3. – P. 139–146.

204. Lutterotti, L. *Total pattern fitting for the combined size-strain-stress-texture determination in thin film diffraction* / L. Lutterotti // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2010. – Vol. 268. – № 3–4. – P. 334–340.

205. ГОСТ 2409–2014. Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения. – Москва : Стандартинформ, 2015.

206. *DLgram cloud service for deep-learning analysis of microscopy images* / A. V. Matveev, A. V. Nartova, N. N. Sankova [et al.] // *Microscopy Research and Technique*. – 2024. – Vol. 87. – № 5. – P. 991–998.

207. Ibrahim, M. *Advanced testing and modeling of magnetic materials including a new method of core loss separation for electrical machines* / M. Ibrahim, P. Pillay // *IEEE Transactions on Industry Applications*. – 2012. – Vol. 48. – № 5. – P. 1507–1515.

208. Bertotti, G. *General Properties of Power Losses in Soft Ferromagnetic Materials*. / G. Bertotti // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 1987. – Vol. 24. – № 1. – P. 621–630.

209. *Determination of the Curie temperature of structural alloys by analyzing the electrical characteristics of wires* / A. L. Goncharov, I. S. Chulkov, K. M. Kozyrev [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2024. – Vol. 589. – P. 171560.

210. *Peng, T. Preparation and characterization of high specific surface area Mn₃O₄ from electrolytic manganese residue* / T. Peng, L. Xu, H. Chen // *Central European Journal of Chemistry*. – 2010. – Vol. 8. – № 5. – P. 1059–1068.

211. *Peng, T. Leaching of manganese residue for the preparation of trimanganese tetroxide with a high surface area* / T. Peng, L. Xu, X. Wang // *Chinese Journal of Geochemistry*. – 2013. – Vol. 32. – № 3. – P. 331–336.

212. *Preparation and characterization of nanostructured Mn oxide by an ethanol-based precipitation method for pseudocapacitor applications* / N. D. Kim, H. J. Yun, I. Kyu Song, J. Yi // *Scripta Materialia*. – 2011. – Vol. 65. – № 5. – P. 448–451.

213. *Stichert, W. Influence of Crystallite Size on the Properties of Zirconia* / W. Stichert, F. Schuth // *Chem. Mater.* – 1998. – Vol. 10. – P. 2020–2026.

214. Вассерман, И. М. Химическое осаждение из растворов / И. М. Вассерман. – Л. : Химия, 1980. – 208 с.

215. *Reverse micelle synthesis of oxide nanopowders: Mechanisms of precipitate formation and agglomeration effects* / O. A. Graeve, H. Fathi, J. P. Kelly [et al.] // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2013. – Vol. 407. – P. 302–309.

216. *Hem, J. D. Rates of manganese oxidation in aqueous systems* / J. D. Hem // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1981. – Vol. 45. – № 8. – P. 1369–1374.

217. *Harvey, D. Modern Analytical Chemistry* / D. Harvey. – New York : McGraw-Hill, 2000. – 816 p.

218. *Unravelling the growth mechanism of the co-precipitation of iron oxide nanoparticles with the aid of synchrotron X-Ray diffraction in solution* / A. P. Lagrow, M. O. Besenhard, A. Hodzic [et al.] // *Nanoscale*. – 2019. – Vol. 11. – № 14. – P. 6620–6628.

219. *Tuning the size and composition of manganese oxide nanoparticles through varying temperature ramp and aging time* / C. M. de la Torre, J. H. Grossman, A. A. Bobko, M. F. Bennewitz // *PLOS ONE*. – 2020. – Vol. 15. – № 9. – P. 1–23.

220. *Oxidation of Mn(II): Initial mineralogy, oxidation state and ageing* / J. W. Murray, J. G. Dillard, R. Giovanoli [et al.] // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1985. – Vol. 49. – № 2. – P. 463–470.

221. *LaMer, V. K. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols* / V. K. LaMer, R. H. Dinegar // *Journal of the American Chemical Society*. – 1950. – Vol. 72. – № 11. – P. 4847–4854.

222. *Facile fabrication of plate-shaped hydrohausmannite as electrode material for supercapacitors* / J. Liang, Y. Chai, D. Li [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2017. – Vol. 414. – P. 68–72.

223. *Influence of annealing temperature on structural and morphological properties of manganese oxide (Mn₂O₃)* / N. R. Chandar, S. Agilan, N. Muthukumarasamy, R. Ganesh // *Journal of Ovonic Research*. – 2018. – Vol. 14. – № 6. – P. 441–447.

224. *Topochemical Oxidation Preparation of Regular Hexagonal Manganese Oxide Nanoplates with Birnessite-Type Layered Structure* / J. Wang, G. Zhang, L. Ren [et al.] // *Crystal Growth & Design*. – 2014. – Vol. 14. – № 11. – P. 5626–5633.

225. *Tegua Doumbi, R. Dip coating deposition of manganese oxide nanoparticles on graphite by sol gel technique for the indirect electrochemical oxidation of methyl orange dye: Parameter's optimization using box-behnken design* / R. Tegua Doumbi, G. B. Noumi, Domga // *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*. – 2021. – Vol. 3. – P. 100068.

226. *Subramanian, V. Nanostructured MnO₂: Hydrothermal synthesis and electrochemical properties as a supercapacitor electrode material* / V. Subramanian, H. Zhu, B. Wei // *Journal of Power Sources*. – 2006. – Vol. 159. – № 1 SPEC. ISS. – P. 361–364.

227. Mason, B. *Mineralogical aspects of the system FeO—Fe₂O₃—MnO—Mn₂O₃* / B. Mason // *Geologiska Föreningen i Stockholm Förhandlingar*. – 1943. – Vol. 65. – № 2. – P. 97–180.

228. *Effect of calcination temperature on Indian Ocean manganese nodules: Mössbauer, XRD, FT-IR and TG-DTA studies* / K. Parida, A. Samal, D. Das, S. N. Chintalpudi // *Thermochimica Acta*. – 1999. – Vol. 325. – № 1. – P. 69–76.

229. Gabal, M. A. *Concerning the cation distribution in MnFe₂O₄ synthesized through the thermal decomposition of oxalates* / M. A. Gabal, S. S. Ata-Allah // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2004. – Vol. 65. – № 5. – P. 995–1003.

230. *Solid-state synthesis of ZnMn₂O₄ spinel: Sequence of phase transformations, thermal stability, localization and charge state of manganese ions in the intermediate and final reaction products* / I. V. Ivanova, N. A. Zaitseva, R. F. Samigullina, T. I. Krasnenko // *Solid State Sciences*. – 2023. – Vol. 136. – P. 107110.

231. *Synthesis, phase transformation, and morphology of hausmannite Mn₃O₄ nanoparticles: photocatalytic and antibacterial investigations* / A. Sukhdev, M. Challa, L. Narayani, A. Somashekar // *Heliyon*. – 2020. – Vol. 6. – № 1. – P. e03245.

232. *Thermally activated structural transformations in manganese oxide nanoparticles under air and argon atmospheres* / B. Deljoo, H. Tan, S. L. Suib, M. Aindow // *Journal of Materials Science*. – 2020. – Vol. 55. – P. 7247–7258.

233. *Surfactant-free porous nano-Mn₃O₄ as a recyclable Fenton-like reagent that can rapidly scavenge phenolics without H₂O₂* / Z. Weng, J. Li, Y. Weng [et al.] // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2017. – Vol. 5. – № 30. – P. 15650–15660.

234. *Incorporation of thermally induced shaped and phases of manganese oxide nanoparticles into zein / PVA fiber blends* / N. S. M. Kubheka, M. J. Moloto // *Heliyon*. – 2023. – Vol. 9. – № 9. – P. e19595.

235. *Formation of Hollow Nanocrystals Through the Nanoscale Kirkendall Effect* / Y. Yin, R. M. Rioux, C. K. Erdonmez [et al.] // *Science*. – 2004. – Vol. 304. – № 5671. – P. 711–714.

236. *Temperature-dependent solid-state reactions with and without Kirkendall effect in Al_2O_3 / ZnO , Fe_2O_3 / ZnO , and Co_xO_y / ZnO oxide thin film systems* / A. Zolotaryov, S. Goetze, R. Zierold [et al.] // *Advanced Engineering Materials*. – 2010. – Vol. 12. – № 6. – P. 509–516.

237. *Characterisation of $\text{Mn}_{0.6}\text{Zn}_{0.37}\text{Fe}_2\text{O}_4$ powders after intensive milling and subsequent thermal treatment* / N. Labus, Z. Vasiljević, O. Aleksić [et al.] // *Science of Sintering*. – 2017. – Vol. 49. – № 4. – P. 455–467.

238. *Mechanisms of phase formation along the synthesis of Mn-Zn ferrites by the polymeric precursor method* / M. L. Martins, A. O. Florentino, A. A. Cavaleiro [et al.] // *Ceramics International*. – 2014. – Vol. 40. – № 10. – P. 16023–16031.

239. *Magnetic Property Enhancement of Spinel Mn-Zn Ferrite through Atomic Structure Control* / J. Hölscher, M. Petrecca, M. Albino [et al.] // *Inorganic Chemistry*. – 2020. – Vol. 59. – № 15. – P. 11184–11192.

240. *Effects of heating processing on microstructure and magnetic properties of Mn-Zn ferrites prepared via chemical co-precipitation* / S. Chen, J. Xia, J. Dai // *Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition*. – 2015. – Vol. 30. – № 4. – P. 684–688.

241. Каранский, В. В. Модификация изделий из Mn-Zn ферритов в слабоокислительной среде с помощью плазменного источника низкоэнергетических электронов: дис. ... канд. техн. наук: 1.3.5 / В. В. Каранский. – Томск, 2021. – 134 с.

242. *Thermal stability of the solvothermal-synthesized MnFe_2O_4 nanopowder* / M. Stoia, C. Pacurariu, E. C. Muntean // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2017. – Vol. 127. – № 1. – P. 155–162.

243. *Facile solvothermal synthesis of mesoporous manganese ferrite (MnFe_2O_4) microspheres as anode materials for lithium-ion batteries* / Z. Zhang, Y. Wang, Q. Tan [et al.] // *Journal of Colloid And Interface Science*. – 2013. – Vol. 398. – P. 185–192.

244. *Investigation of the thermal stability of Mn ferrite particles synthesized by a modified co-precipitation method* / C. Dong, G. Wang, L. Shi [et al.] // *Science China: Physics, Mechanics and Astronomy*. – 2013. – Vol. 56. – № 3. – P. 568–572.

245. *Heat treatment effects on microstructure and magnetic properties of Mn-Zn ferrite powders* / P. Hu, H. bo Yang, D. an Pan [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2010. – Vol. 322. – № 1. – P. 173–177.

246. Такэси, Т. Ферриты / Т. Такэси. – Москва : Металлургия, 1964. – 195 с.

247. *Kinetics of Mn_2O_3 - Mn_3O_4 and Mn_3O_4 - MnO redox reactions performed under concentrated thermal radiative flux* / E. Alonso, C. Hutter, M. Romero [et al.] // *Energy and Fuels*. – 2013. – Vol. 27. – № 8. – P. 4884–4890.

248. *Westerdahl, R. P. Thermal decomposition of manganese carbonate* / R. P. Westerdahl, P. J. Leader // *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters*. – 1969. – Vol. 5. – № 3. – P. 199–201.

249. *Perrot, P. Iron – Manganese – Oxygen* / P. Perrot // *Landolt-Börnstein – Group IV Physical Chemistry. Vol. 11D4. Selected Systems from Cu-Fe-Si to Fe-N-U* / eds. G. Effenberg, S. Ilyenko. – Berlin; Heidelberg: Springer, 2008. – P. 235–261.

250. Кристаллохимия и магнитные свойства гексаферрита $BaFe_{12}O_{19}$ при гетеровалентном замещении железа цирконием / В. Г. Костишин, В. В. Коровушкин, И. М. Исаев [и др.] // *Физика твердого тела*. – 2022. – Т. 64. – № 2. – С. 179–185.

251. *Chemical homogeneity enables long-term stability of cobalt-free high-voltage spinel cathode materials* / C. Zeng, G. Chen, Q. Zhang [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2025. – Vol. 515. – P. 163384.

252. *Chemical Homogeneity of Nanocrystalline Zn-Mn Spinel Ferrites Obtained by High-Energy Ball Milling* / D. Arcos, R. Valenzuela, M. Vázquez, M. Vallet-Regí // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1998. – Vol. 141. – № 1. – P. 10–16.

253. *Low loss and tailored high-frequency performances of BaO-doped NiZnCo magneto-dielectric ferrites* / Z. Zheng, X. Wu, Q. Feng, V. G. Harris // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2020. – Vol. 103. – № 2. – P. 1248–1257.
254. *Paulus, M. Croissance des cristaux de ferrite de manganese* / M. Paulus, A. Hamelin // *Journal of Crystal Growth*. – 1968. – Vol. 3. – № 4. – P. 500–503.
255. *Takama, E. High density ferrites with large grain size* / E. Takama, S. Mishima, S. Kawahara // *Journal De Physique*. – 1977. – № 4. – P. 349–352.
256. *Synthesis of sulphur doped CoFe_2O_4 by calcination process in air and their photocatalytic activity in the presence of visible light* / S. Nalina, K. Kavya, M. Srinivas, K. B. Ramesh, K. Munirathnam [et al.] // *Results in Surfaces and Interfaces*. – 2024. – Vol. 14. – P. 100153.
257. *Hareendran, A. Nitrogen- and sulfur-doped zinc ferrite nanoparticles as efficient heterogeneous catalysts in advanced oxidation processes* / A. Hareendran // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2022. – Vol. 161. – P. 110398.
258. *Partial sulfur doping induced variation in morphology of MnFe_2O_4 with enhanced electrochemical performance for energy storage devices* / M. Abdullah, F. F. Alharbi, R. Y. Khosa [et al.] // *Korean Journal of Chemical Engineering*. – 2023. – Vol. 40. – № 6. – P. 1518–1528.
259. *Nonmetal sulfur-doped coral-like cobalt ferrite nanoparticles with enhanced magnetic properties* / D. Cao, X. Wang, L. Pan [et al.] // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2016. – Vol. 4. – № 5. – P. 951–957.
260. *Development of Mn-Zn power ferrite with low losses over a broad temperature range for applications in the high frequency region of 0.5–3 MHz* / N. Wang, Y. Ying, J. Zheng [et al.] // *Ceramics International*. – 2021. – Vol. 47. – № 15. – P. 21425–21432.
261. *Effect of chromium ions on the structural, magnetic, and optical properties of manganese–zinc ferrite nanoparticles* / A. Sharma, K. M. Batoo, E. H. Raslan, G. Kumar // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2020. – Vol. 31. – № 19. – P. 16959–16967.

262. Журавлев, Г. И. Химия и технология ферритов / Г. И. Журавлев. – Ленинград: Химия, 1970. – 192 с.

263. Водорастворимые связующие вещества в технологии порошковых ферритовых материалов / В. Н. Анциферов, А. В. Гончар, В. Г. Андреев [и др.]. – Пермь: Пермский государственный технический университет, 1996. – 416 с.

264. *Nanograin Mn-Zn ferrite smart cores to miniaturize electronic devices / H. Waqas, A. H. Qureshi, K. Subhan, M. Shahzad // Ceramics International.* – 2012. – Vol. 38. – № 2. – P. 1235–1240.

265. *Fast densification mechanism of bimodal powder during pressureless sintering of transparent ALON ceramics / Y. Shan, Z. Zhang, X. Sun [et al.] // Journal of the European Ceramic Society.* – 2016. – Vol. 36. – № 3. – P. 671–678.

266. *Further experimental investigation on fast densification mechanism of bimodal powder during pressureless sintering of transparent ALON ceramics / Y. Shan, Z. Zhang, X. Sun [et al.] // Ceramics International.* – 2017. – Vol. 43. – № 11. – P. 8195–8201.

267. *Chol, G. Influence of the Sintering Conditions on the Densification of Manganese-Zinc Ferrites / G. Chol, J. Auradon, F. Damay // IEEE Transactions on Magnetics.* – 1969. – Vol. 5. – P. 281–285.

268. *Samieemehr, M. Influence of two-step sintering on power loss and permeability dispersion of MnZnNi ferrite / M. Samieemehr, A. Arab, E. Kiani // Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* – 2022. – Vol. 553. – P. 169269.

269. *Jung, S. H. An explanation for the formation of polyhedral abnormal grains in single-phase systems / S. H. Jung, S. J. L. Kang // Scripta Materialia.* – 2014. – Vol. 82. – P. 49–52.

270. *Effect of grain orientation on abnormal grain growth in Ba-hexaferrite / Y. Lee, S. Park, M. Choi, S. Yoon // Ceramics International.* – 2001. – Vol. 27. – P. 215–218.

271. *Exaggerated grain growth during the sintering of E-Ba-Cu-O superconducting ceramics / I. Jeong, D. Kim, Z. G. Khim, S. J. Kwon // Materials Letters.* – 1989. – Vol. 8. – № 3, 4. – P. 91–94.

272. Liu, Y. *Phase field modelling of abnormal grain growth* / Y. Liu, M. Militzer, M. Perez // *Materials*. – 2019. – Vol. 12. – № 24. – P. 4048.
273. *Two-step doping of SiO₂ and CaO for high-frequency MnZn power ferrites* / J. Xu, G. Bai, X. Fan [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2023. – Vol. 43. – № 6. – P. 2469–2478.
274. *Microstructures and magnetic properties of sintering Mn-Zn ferrites with additive of different nanosized SiO₂ particles* / J. Mao, C. Hua, Y. Liu, M. J. Tu // *Advances in Applied Ceramics*. – 2007. – Vol. 106. – № 4. – P. 171–174.
275. *Effect of multi-additives on the microstructure and magnetic properties of high permeability Mn–Zn ferrite* / K. Jiang, K. Li, C. Peng, Y. Zhu // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2012. – Vol. 541. – P. 472–476.
276. *Effects of Zn content on microstructure and magnetic properties of MnZn ferrite* / Y. Zhang, Y. Yang, D. Chen [et al.] // *Ceramic Processing Research*. – 2023. – Vol. 24. – № 2. – P. 342–347.
277. Nakamura, T. *Low-temperature sintering of Ni-Zn-Cu ferrite and its permeability spectra* / T. Nakamura // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1997. – Vol. 168. – № 3. – P. 285–291.
278. Rafferty, A. *Sintering behaviour of cobalt ferrite ceramic* / A. Rafferty, T. Prescott, D. Brabazon // *Ceramics International*. – 2008. – Vol. 34. – P. 15–21.
279. Barba, A. *Sintering of (Cu_{0.25}Ni_{0.25}Zn_{0.50})Fe₂O₄ Ferrite* / A. Barba, C. Clausell, C. Feli // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2004. – Vol. 87. – № 4. – P. 571–577.
280. *A Novel Approach to Sintering Nanocrystalline Barium Titanate Ceramics* / A. Polotai, K. Breece, E. Dickey [et al.] // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2005. – Vol. 88. – № 11. – P. 3008–3012.
281. Кринчик, Г. С. *Физика магнитных явлений* / Г. С. Кринчик. – Москва : Изд-во Московского университета, 1976. – 367 с.
282. Igarashi, H. *Effects of Porosity and Grain Size on the Magnetic Properties of NiZn Ferrite* / H. Igarashi, K. Okazaki // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1977. – Vol. 60. – № 1–2. – P. 51–54.

283. *Soft Ferrite Material by Powder Injection Molding Process for Power Electronics* / U. Soupremanien, J. S. Ngoua-Teu, P. Sallot [et al.] // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 2020. – Vol. 56. – № 12. – P. 1–7.

284. *Magnetic, structural and dc electrical resistivity studies on the divalent cobalt substituted Ni-Zn ferrite system* / M. Siva Ram Prasad, B. B. V. S. V. Prasad, B. Rajesh Babu // *International Journal of Modern Physics B*. – 2015. – Vol. 29. – № 12. – P. 1550067.

285. *Karansky, V. V. Structural transformations in Mn-Zn ferrite under low-energy electron beam treatment* / V. V. Karansky, A. S. Klimov, S. V. Smirnov // *Vacuum*. – 2020. – Vol. 173. – P. 109115.

286. *Wörner, C. H. On the grain growth inhibition by second phases particles* / C. H. Wörner, A. Cabo // *Acta Metallurgica*. – 1987. – Vol. 35. – № 11. – P. 2801–2804.

287. *Mackenzie, J. K. Some statistics associated with the random disorientation of cubes* / J. K. Mackenzie, M. J. Thomson // *Biometrika*. – 1957. – Vol. 44. – № 1–2. – P. 205–210.

288. *Structure and chemistry of (111) twin boundaries in MgAl₂O₄ spinel crystals from Mogok* / N. Daneu, A. Rečnik, T. Yamazaki, T. Dolenec // *Physics and Chemistry of Minerals*. – 2014. – Vol. 41. – № 4. – P. 233–247.

289. *Drev, S. Twinning and epitaxial growth of taaffeite-type modulated structures in BeO-doped MgAl₂O₄* / S. Drev, N. Daneu // *CrystEngComm*. – 2013. – Vol. 15. – № 14. – P. 2640–2647.

290. *Tabata, H. Spinel twin formation in flux grown MgAl₂O₄ crystals* / H. Tabata, E. Ishii // *Journal of Crystal Growth*. – 1980. – Vol. 49. – P. 753–756.

291. *Dopant-impurity interactions on grain boundary segregation in alumina* / C. Yang, B. Feng, J. Wei [et al.] // *Journal of Materials Science & Technology*. – 2024. – Vol. 181. – P. 58–62.

292. *Tatarchuk, T. Studying the Defects in Spinel Compounds: Discovery, Formation Mechanisms, Classification, and Influence on Catalytic Properties* / T. Tatarchuk // *Nanomaterials*. – 2024. – Vol. 14. – № 20. – P. 1640.

293. Kempshall, B. W. *Effects of bismuth grain boundary impurity segregation on the grain boundary diffusion of nickel into copper symmetric twist grain boundaries: PhD thesis* / B. W. Kempshall. – Orlando : University of Central Florida. – 2001. – P. 105.

294. *The effects of dislocations on crystallographic twins and domain wall motion in magnetite at the Verwey transition* / A. K. Lindquist, J. M. Feinberg, R. J. Harrison [et al.] // *Earth, Planets and Space*. – 2019. – Vol. 71. – P. 5.

295. *A comprehensive review of synthesis, properties, and applications of BaFe₁₂O₁₉ hexaferrites* / S. Kumar, J. Prakash, A. Verma, R. Jasrotia // *Materials Today: Proceedings*. – 2023.

296. *Unraveling cation distribution and defect roles in substituted ferrite performance: An atomistic DFT study* / J. Li, K. K. Cheepurupalli, N. J. English [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2025. – Vol. 138. – № 12. – P. 125001.

297. *High-frequency MnZn soft magnetic ferrite by engineering grain boundaries with multiple-ion doping* / M. Yan, S. Yi, X. Fan [et al.] // *Journal of Materials Science and Technology*. – 2021. – Vol. 79. – P. 165–170.

298. Salje, E. *Ferroelastic Twinning in Minerals: A Source of Trace Elements, Conductivity, and Unexpected Piezoelectricity* / E. Salje // *Minerals*. – 2021. – Vol. 11. – № 5. – P. 478.

299. *Twin-Domain Formation in Epitaxial Triangular Lattice Delafossites* / J. M. Ok, S. Yoon, A. R. Lupini [et al.] // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2021. – Vol. 13. – № 18. – P. 22059–22064.

300. Eerenstein, W. *Diffusive motion of antiphase domain boundaries in Fe₃O₄ films* / W. Eerenstein, T. T. M. Palstra, T. Hibma // *Physical Review B*. – 2003. – Vol. 68. – P. 014428.

301. *Correlation Between Composition and Electrodynamics Properties in Nanocomposites Based on Hard / Soft Ferrimagnetics with Strong Exchange Coupling* / M. A. Almessiere, A. V Trukhanov, Y. Slimani, K. Y. You // *Nanomaterials*. – 2019. – Vol. 9. – № 2. – P. 202.

302. *Tuning the Structure, Magnetic, and High Frequency Properties of Sc-Doped $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Sc_xFe_{12-x}O_{19}$ / $NiFe_2O_4$ Hard / Soft Nanocomposites* / M. A. Almessiere, Y. Slimani, N. A. Algarou [et al.] // *Advanced Electronic Materials*. – 2022. – Vol. 8. – № 2. – P. 2101124.

303. *Das, A. R. Lattice parameter variation and magnetization studies on titanium-, zirconium-, and tin-substituted nickel-zinc ferrites* / A. R. Das, V. S. Ananthan, D. C. Khan // *Journal of Applied Physics*. – 1985. – Vol. 57. – № 8. – P. 4189–4191.

304. *Magnetic Properties of Zr / Ti Substituted Mn-Zn Ferrites* / B. Ramesh, A. D. P. Rao, K. Sai Lakshmi [et al.] // *Journal of the Magnetism Society of Japan*. – 1998. – Vol. 22. – № S1. – P. 32–34.

305. *Carter, C. B. Growth of spinel particles on alumina thin films-I. Orientation relationships and shape of the particles* / C. B. Carter, Y. K. Rasmussen // *Acta Metallurgica Et Materialia*. – 1994. – Vol. 42. – № 8. – P. 2729–2740.

306. *Carter, C. B. Growth of spinel particles on alumina thin films-II. Morphology and crystallography of the interface* / C. B. Carter, Y. K. Rasmussen // *Acta Metallurgica Et Materialia*. – 1994. – Vol. 42. – № 8. – P. 2741–2752.

307. *Grujters, J. T. Orientation of segregated phase in Mn-Fe-spinels* / J. T. Grujters, G. D. Rieck // *Journal of Crystal Growth*. – 1971. – Vol. 10. – P. 207–212.

308. *Grain-boundary-engineered MnZn ferrites with suppressed power loss and enhanced temperature stability* / Q. Li, X. Liu, H. Wang [et al.] // *Ceramics International*. – 2025. – Vol. 51. – № 15. – P. 20813–20821.

309. *Andalib, P. Concurrent core loss suppression and high permeability by introduction of highly insulating intergranular magnetic inclusions to MnZn ferrite* / P. Andalib, Y. Chen, V. G. Harris // *IEEE Magnetics Letters*. – 2017. – Vol. 9. – P. 1–5.

310. *Modern Advances in Magnetic Materials of Wireless Power Transfer Systems: A Review and New Perspectives* / D. Wang, J. Zhang, S. Cui [et al.] // *Nanomaterials*. – 2022. – Vol. 12. – № 20. – P. 1–44.

ПРИЛОЖЕНИЕ «А» Акт использования результатов научно-исследовательской работы в АО «Научно-исследовательский институт «Октава»»

«Согласовано»
Генеральный директор
АО «НИИ «Октава»
Сидоров Д.Ю.
06 2026г.



«Утверждаю»
Первый проректор
Новосибирского государственного
технического университета, к.т.н., доцент
Янпольский В.В.
06 2026г.



АКТ

использования результатов научно-исследовательской работы

Научно-исследовательская работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Новосибирский государственный технический университет».

В рамках проведенных научных исследований сотрудником кафедры материаловедение в машиностроении к.т.н. Р.И. Кузьминым, аспирантом Р.Р. Хабировым, лаборантами М.Ю. Агафоновым, А.А. Миллером и старшим преподавателем кафедры проектирования технологических машин А.И. Насоновым были разработаны составы порошковых смесей и режимы технологического процесса получения силовых ферритовых сердечников.

Разработанные материалы предназначены для изготовления магнитопроводов изделий силовой электроники: импульсных трансформаторов, дросселей, индуктивных элементов. Требованиями, предъявляемыми к этим изделиям, являются высокие значения магнитной проницаемости и магнитной индукции насыщения, температурная стабильность свойств и низкие магнитные потери в рабочем диапазоне частот.

В ходе выполнения работы получены ферритовые сердечники различной геометрии, включая кольцевые образцы и магнитопроводы фасонной формы. Разработанные материалы характеризуются высоким уровнем магнитных свойств и пригодны для изготовления сердечников, работающих при температурах до 100 °С и частотах перемагничивания до 500 кГц.

В ходе сравнительных испытаний установлено, что разработанные материалы не уступают промышленному аналогу марки N87 производства компании Epcos по величине максимальной магнитной индукции в диапазоне температур 25 - 100 °С и по величине магнитных потерь при частоте перемагничивания до 500 кГц. Полученные результаты представляют практический интерес для создания магнитомягких материалов, применяемых в элементах силовой электроники, и могут быть использованы при разработке магнитопроводов для высокочастотных преобразовательных устройств.

Доктор технических наук,
главный научный сотрудник центра
коллективного пользования
"Структура, механические и
физические свойства материалов"
Новосибирского государственного
технического университета,
профессор  Батаев В.А.

ПРИЛОЖЕНИЕ «Б» Акт использования результатов диссертационной работы в учебном процессе

УТВЕРЖДАЮ

Проректор Новосибирского государственного
технического университета
по научной работе и инновациям, к.т.н.



 А. И. Отто

«22» января 2026 г.

АКТ

использования результатов диссертационной работы
аспиранта Р. Р. Хабирова в учебном процессе

При выполнении диссертационной работы Хабировым Романом Рафаэловичем проведен комплекс теоретических и экспериментальных исследований, посвященных анализу влияния режимов химического синтеза на морфологию порошков оксидов марганца. Изучены особенности формирования микроструктуры и свойств Mn-Zn ферритов, полученных из различных марганецсодержащих порошков с добавкой ZrO_2 . Результаты работы опубликованы в журналах, входящих в список ВАК, в изданиях, индексируемых в базах Web of Science и Scopus, а также представлены на всероссийских и международных конференциях.

Результаты диссертационной работы Р. Р. Хабирова используются в учебном процессе, реализуемом на механико-технологическом факультете Новосибирского государственного технического университета при подготовке бакалавров, обучающихся по направлениям «Материаловедение и технологии материалов» и «Наноинженерия» (в лекционных курсах и при выполнении лабораторных работ по дисциплинам «Основы технической керамики», «Физические, механические и эксплуатационные свойства материалов», «Методы формирования наноструктуры в металлах и сплавах»).

Декан механико-технологического
факультета, к.т.н., доцент



А. Г. Тюрин