

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

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Новосибирск – 2026

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Новосибирский государственный технический университет»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Батаев Владимир Андреевич

Официальные оппоненты: **Лысенко Елена Николаевна**,
доктор технических наук, доцент, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования Национальный исследовательский Томский политехнический университет, проблемная научно-исследовательская лаборатория электроники, диэлектриков и полупроводников, главный научный сотрудник;

Алтынбаев Евгений Владимирович,
кандидат физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Санкт-Петербургский государственный университет, кафедра ядерно-физических методов исследования, старший преподаватель.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения им. В.Е. Панина Сибирского отделения Российской академии наук (г. Томск).

Защита диссертации состоится «17» декабря 2026 года в 13⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета 24.2.347.03, созданного на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Новосибирский государственный технический университет» по адресу: 630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20, корпус I, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Новосибирского государственного технического университета, а также на официальном сайте университета: www.nstu.ru.

Автореферат разослан «__» октября 2026 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, к.т.н., доцент



Андрей Геннадиевич Тюрин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Одно из приоритетных направлений современного материаловедения связано с разработкой магнитомягких материалов для силовой электроники. Увеличение рабочих частот, температуры и мощности электронных устройств 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 могут обеспечить комплексное повышение их 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 современной 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, содержащихся в марганецсодержащем сырье, является не менее значимым, чем в сырье, содержащем железо.

В промышленном производстве 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 обстоятельство 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. Третьякова, Н. Н. Шольц, С. 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 свойства $Mn-Zn$ ферритов.

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 $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$. Увеличение удельной площади поверхности порошков $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 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 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Введение 500 ppm и более диоксида циркония в Mn-Zn феррит, полученный с применением порошка высокочистого $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$, приводит к формированию на границах зёрен феррита частиц $t\text{-ZrO}_2$ 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 $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ на фазовый состав, удельную площадь поверхности и морфологию марганецсодержащих порошков, а также связь между типом марганецсодержащего сырья, характером фазовых превращений при ферритизации, формированием зёрненной 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 *ZrO₂* использовали порошки *CaCO₃* квалификации «ч.д.а.» и *ZrOCl₂·8H₂O* квалификации «х.ч.». Концентрации примесей в исходных порошках были определены методом атомно-эмиссионной спектрометрии (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 %-ным раствором аммиака из водного раствора *MnSO₄·5H₂O* со старением на воздухе после промывки водой и изопропиловым спиртом, сушки и прокали при 600 °С формируются порошки оксида марганца α -

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 среды к менее окислительной 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» (Новосибирск, 2024); Международной научно-практической конференции «Химические технологии функциональных материалов» (Новосибирск, 2025); Международной научной конференции «Моделирование синтеза и разрушения материалов» (Минск, 2025); Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2025); Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (Москва, 2025); Всероссийской научной конференции молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации» (Новосибирск, 2025); Российско-бразильском онлайн симпозиуме «*Novel complex alloys and advanced processes for optimized functional properties*»

(Новосибирск, 2025); Международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов» (Новосибирск, 2026).

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

Соответствие паспорту заявленной специальности

Тема и содержание диссертационной работы соответствуют научной специальности 2.6.17. – «Материаловедение» в части пунктов 1, 2, 4, 14 и 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении отражены актуальность и степень разработанности темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, приведены научная новизна, теоретическая и практическая значимость, положения, выносимые на защиту.

В первом разделе представлен обзор литературы по теме диссертационного исследования. Подробно рассмотрены вопросы корреляции между свойствами марганецсодержащего сырья, структурой и эксплуатационными характеристиками *Mn-Zn* ферритов. Проанализировано влияние различных микродобавок на формирование зёрненной структуры и магнитных свойств ферритов.

Во втором разделе работы описаны исходные материалы, технология получения порошков и *Mn-Zn* ферритовых сердечников, а также методы анализа их химического и фазового составов, структуры и комплекса свойств. *Mn-Zn* ферриты состава 54,5 мол. % Fe_2O_3 , 11,65 мол. % ZnO и 33,85 мол. % MnO получали из порошков $\alpha-Fe_2O_3$ (ММ-2 «ч» по ТУ 2611-022-05761270-2002), ZnO («х.ч.» по ГОСТ 10262-73). В качестве марганецсодержащего сырья использовали порошок $MnCO_3$ («ч» по ГОСТ 7205-77), полученные золь-гель синтезом $\alpha-Mn_3O_4$ и химическим осаждением $\alpha-Mn_2O_3$ с удельной площадью поверхности 1,1 - 14,3 м²/г. Порошки $\alpha-Mn_2O_3$ и $\alpha-Mn_3O_4$ получали из $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ («ч.д.а.» по ГОСТ 435-77).

На первом этапе экспериментальных работ исследовали влияние режимов химического осаждения 25 %-ным водным раствором аммиака и процесса прокали

на фазовый состав порошков оксидов марганца. Варьировали концентрацию соли, скорость введения осадителя, продолжительность старения продуктов осаждения и способ их промывки. Изучали влияние температуры прокалики на фазовый состав и дисперсность порошковых смесей марганецсодержащего сырья с оксидами $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и ZnO . На втором этапе работы исследовали структуру и фазовый состав спеченных Mn-Zn ферритов, полученных с применением различных типов марганецсодержащего сырья с добавкой ZrO_2 .

Фазовый состав порошков определяли методом рентгеновской дифракции, удельную площадь поверхности – методом адсорбции-десорбции азота. Микроструктуру образцов исследовали методами световой, растровой и просвечивающей электронной микроскопии. Плотность и открытую пористость спеченных материалов измеряли методом гидростатического взвешивания. Удельное электрическое сопротивление постоянному току, начальную магнитную проницаемость, температуру Кюри, коэрцитивную силу, максимальную магнитную индукцию и магнитные потери определяли на кольцевых сердечниках.

В третьем разделе диссертационной работы представлены результаты исследования структуры и свойств марганецсодержащих порошков после химического осаждения и последующей термической обработки. Особое внимание уделяли оценке роли фазового состояния, дисперсности и морфологии синтезированного марганецсодержащего сырья в формировании фазового состава порошковых смесей в процессе ферритизации.

Порошки оксидов марганца получали осаждением из водных растворов $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 25 %-ным водным раствором аммиака. Изучали влияние концентрации соли, скорости введения осадителя, продолжительности старения осадков и способа их промывки. Последовательная промывка водой и изопропиловым спиртом предотвращала агломерацию частиц и повышала удельную площадь поверхности порошков после сушки и прокалики на $\sim 40\%$ по сравнению с промывкой только водой. При осаждении без старения из раствора с концентрацией соли 0,5 моль/л в порошках после прокалики вплоть до 800°C сохранялась фаза сульфата марганца, что связано с затруднённой отмывкой плотных осадков от сульфат-ионов. Эти порошки характеризовались минимальными значениями удельной площади поверхности. Осаждение со старением осадков в течение 16 ч при 25°C обеспечивало формирование однофазного оксида $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$ после сушки при 160°C независимо от режима осаждения. В результате прокалики при 600°C и выше он переходил в фазу $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$.

Наиболее существенные изменения морфологии зафиксированы при снижении концентрации соли $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ от 0,5 до 0,1 моль/л и скорости введения осадителя от 0,6 до 0,2 л/мин. В обоих случаях возникали пластинчатые продукты осаждения толщиной 50 – 100 нм, однако при меньших значениях концентрации соли и скорости подачи аммиака на поверхности пластин формировались скопления равноосных частиц размером менее 100 нм (рисунок 1). Появление этой фракции сопровождалось увеличением удельной площади поверхности $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ до 50 %. Зависимость удельной площади поверхности порошков от концентрации соли и скорости введения осадителя после прокалики при 600°C показана на рисунке 2.

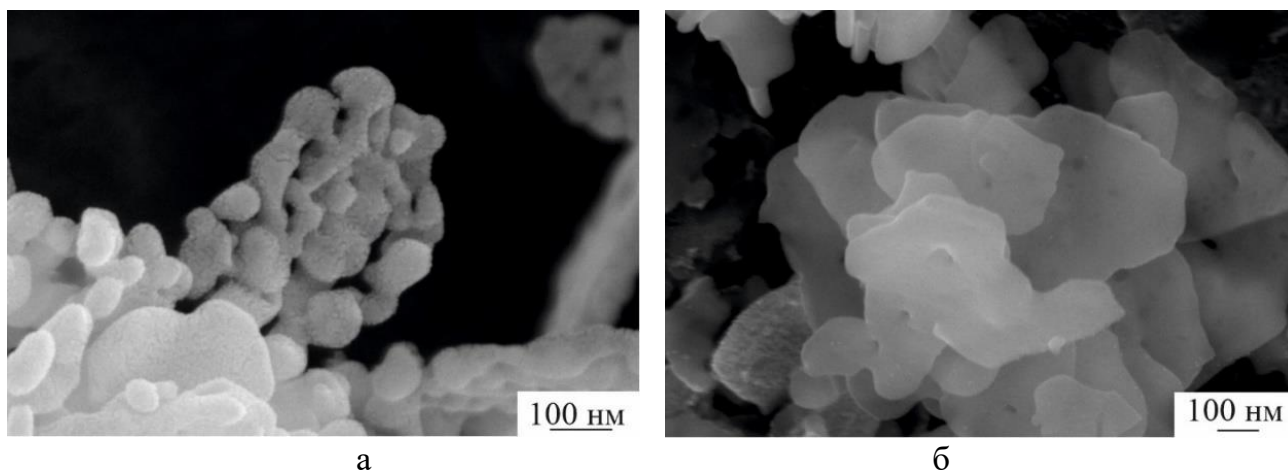


Рисунок 1 – Морфология порошков $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$, полученных при различных режимах химического осаждения: а – при концентрации соли 0,1 моль/л и скорости введения осадителя 0,2 л/мин, б – при концентрации соли 0,5 моль/л и скорости введения осадителя 0,6 л/мин

Для изучения роли марганецсодержащего сырья в процессе ферритизации подготовлены порошковые смеси $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и ZnO с коммерческим порошком MnCO_3 , золь-гель синтезированным оксидом $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$ и химически осаждёнными порошками $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ с удельной площадью поверхности $S_{\text{уд}}$ 1,1 - 14,3 м²/г. Ферритизацию порошковых смесей проводили в воздушной среде при 400 – 1000 °С в течение 2 ч с последующей закалкой при комнатной температуре для сохранения фазового состава, соответствующего температуре выдержки.

В интервале температур закали 400 – 600 °С порошковые смеси, полученные с применением $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$, сохраняли исходный фазовый состав. При 700 °С во всех смесях формировались фаза феррита и манганат цинка (ZnMn_2O_4). Количество ZnMn_2O_4 возрастало с ростом значений $S_{\text{уд}}$ $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$. При нагреве до 800 °С доля фазы ZnMn_2O_4 снижалась, а после закали от 900 - 1000 °С манганат цинка не обнаруживался. После закали от 1000 °С содержание фазы феррита в порошковых смесях, полученных с применением исходного порошка $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ составляло 55,8 – 58,0 масс. % и практически не зависело от $S_{\text{уд}}$ исходного порошка. Таким образом, влияние дисперсности порошка $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ наиболее явно выражено на стадии образования промежуточной фазы ZnMn_2O_4 при 700 – 800 °С. При использовании

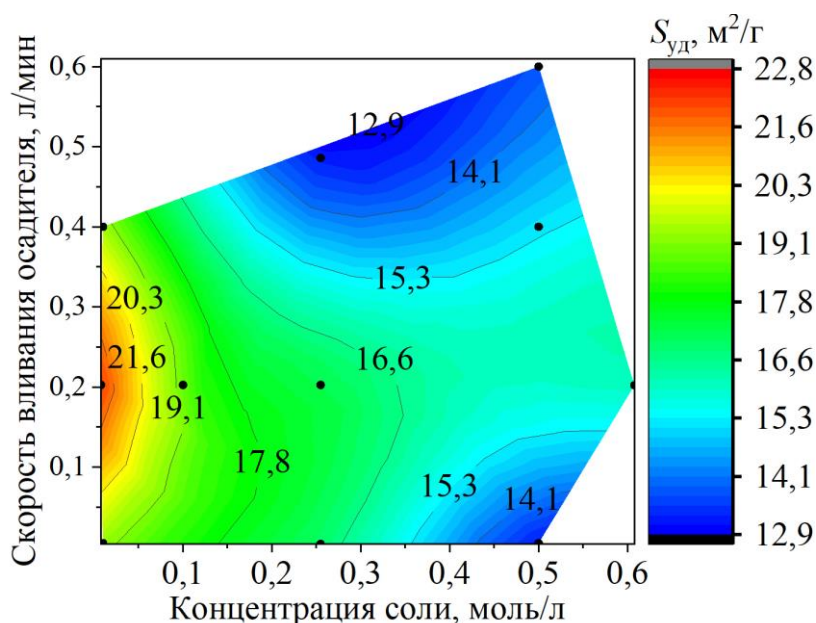


Рисунок 2 – Зависимость удельной площади поверхности осадков, полученных со старением, от скорости введения осадителя и концентрации соли после прокали при 600 °С

порошка $MnCO_3$ для получения порошковой смеси концентрация феррита при 1000 °C достигала 60 масс. %, тогда как в смеси, полученной с применением исходного порошка $\alpha-Mn_3O_4$ она составляла 51 масс. %.

В промышленной технологии ферритизацию порошковых смесей часто проводят в установках непрерывного действия, таких как вращающиеся печи. В связи с этим в работе исследовали фазовый состав порошковых смесей после медленного охлаждения от 1000 °C. Во всех сериях образцов после медленного охлаждения содержание фазы феррита уменьшалось, а доля фазы $\alpha-Fe_2O_3$ возрастала. В смесях, полученных с применением порошка $\alpha-Mn_2O_3$, содержание феррита снижалось до 17 - 24 масс. %, одновременно в количестве 6 - 10 масс. % возникала фаза $ZnMn_2O_4$. Наиболее интенсивный распад феррита наблюдался при использовании золь-гель синтезированного порошка $\alpha-Mn_3O_4$: доля феррита уменьшалась с 51 до 8 масс. %. Порошок $MnCO_3$ обеспечивал наибольшую устойчивость феррита (его содержание снизилось с 60 до 51 масс. %). В порошковой смеси, полученной с применением $MnCO_3$, фаза $ZnMn_2O_4$ после охлаждения не зафиксирована.

Полученные данные показывают, что фазовый состав и удельная площадь поверхности марганецсодержащего сырья определяют дисперсность ферритизированного порошка, температуру появления промежуточных фаз и устойчивость фазы феррита при охлаждении. Применение высокодисперсных порошков $\alpha-Mn_2O_3$ и порошка $\alpha-Mn_3O_4$ ускоряет распад фазы феррита при медленном охлаждении. Применение порошка $MnCO_3$ обеспечивает сохранение наибольшей доли фазы феррита.

В четвертом разделе исследованы закономерности формирования микроструктуры, плотности и магнитных свойств спечённых сердечников в зависимости от фазового и химического состава (таблица 1), дисперсности марганецсодержащего сырья, а также способа введения и концентрации добавки ZrO_2 .

Таблица 1 – Содержание примесей в использованных марганецсодержащих порошках

Марганецсодержащий порошок	Ca, ppm	Ba, ppm	Si, ppm	Cr, ppm	S, масс. %*
$MnCO_3$	920	700	110	0	0
$\alpha-Mn_2O_3$	100	0	70	0	< 0,1
$\alpha-Mn_3O_4$	270	0	140	770	5

*измерено методом EDX

Тип марганецсодержащего порошка определял характер роста зёрен при спекании материала. Феррит, полученный с применением порошка $MnCO_3$, характеризуется наличием мелкозернистой матрицы со средним размером зёрен $2,6 \pm 1,1$ мкм и около 3 об. % аномально крупных зёрен. Кажущаяся плотность составляла 4,60 г/см³, открытая пористость – 4,9 %. Применение высокочистого порошка $\alpha-Mn_2O_3$ обеспечивало равномерную структуру без признаков вторичной рекристаллизации: при температуре спекания 1340 °C средний размер зёрен составлял $9,5 \pm 3,6$ мкм, плотность 4,81 г/см³, открытая пористость 0,2 %.

В ферритах, полученных с применением фазы $\alpha-Mn_3O_4$, после спекания при 1300 °C весь объём материала был представлен зёрнами со средним размером 120 ± 70 мкм. Плотность материала составила 4,82 г/см³, открытая пористость – 0,01 %.

Для феррита, полученного с применением порошка $MnCO_3$, максимальная магнитная индукция B_m не превышала 420 мТл, а коэрцитивная сила H_c достигала 44 А/м вследствие высокой пористости и малого размера зёрен. Материал, полученный с применением оксида $\alpha-Mn_3O_4$, после спекания при 1300 °C имел значение $B_m = 536$ мТл, однако величина H_c достигала 35 А/м из-за развитой внутризёренной пористости в аномально крупных зёрнах.

Равномерная зёрненная структура ферритов, полученных с использованием порошка $\alpha-Mn_2O_3$, обеспечивала сочетание высокой максимальной магнитной индукции 525 мТл и низкой коэрцитивной силы 20 А/м. По сравнению с материалами, полученными с применением порошков $MnCO_3$ и $\alpha-Mn_3O_4$, использование высокочистого $\alpha-Mn_2O_3$ привело к увеличению начальной магнитной проницаемости μ_i на 30 – 80 %. Одновременно с этим зафиксировано снижение значений H_c на 20 – 45 % и гистерезисных потерь при 500 кГц и 100 мТл на 40 – 60 % (рисунок 3).

Для установления влияния дисперсности марганецсодержащего сырья на структуру и свойства $Mn-Zn$ ферритов использовали порошки $\alpha-Mn_2O_3$ с $S_{уд} = 1,1 - 14,3$ м²/г. Увеличение значений $S_{уд}$ порошка оксида марганца способствовало уплотнению керамики при более низких температурах спекания и уменьшало средний размер зёрен мелкозернистой матрицы. Одновременно возрастала склонность материала к вторичной рекристаллизации. Аномально крупные зёрна не обнаруживались в ферритах, полученных с применением порошка $\alpha-Mn_2O_3$ с величиной $S_{уд} = 1,1$ м²/г. Методом просвечивающей электронной микроскопии на межзёренных границах и внутри аномально крупных зёрен обнаружены кристаллы фазы $CaSiO_3$ с размером менее 100 нм. Следовательно, аномальный рост зёрен обусловлен совместным влиянием

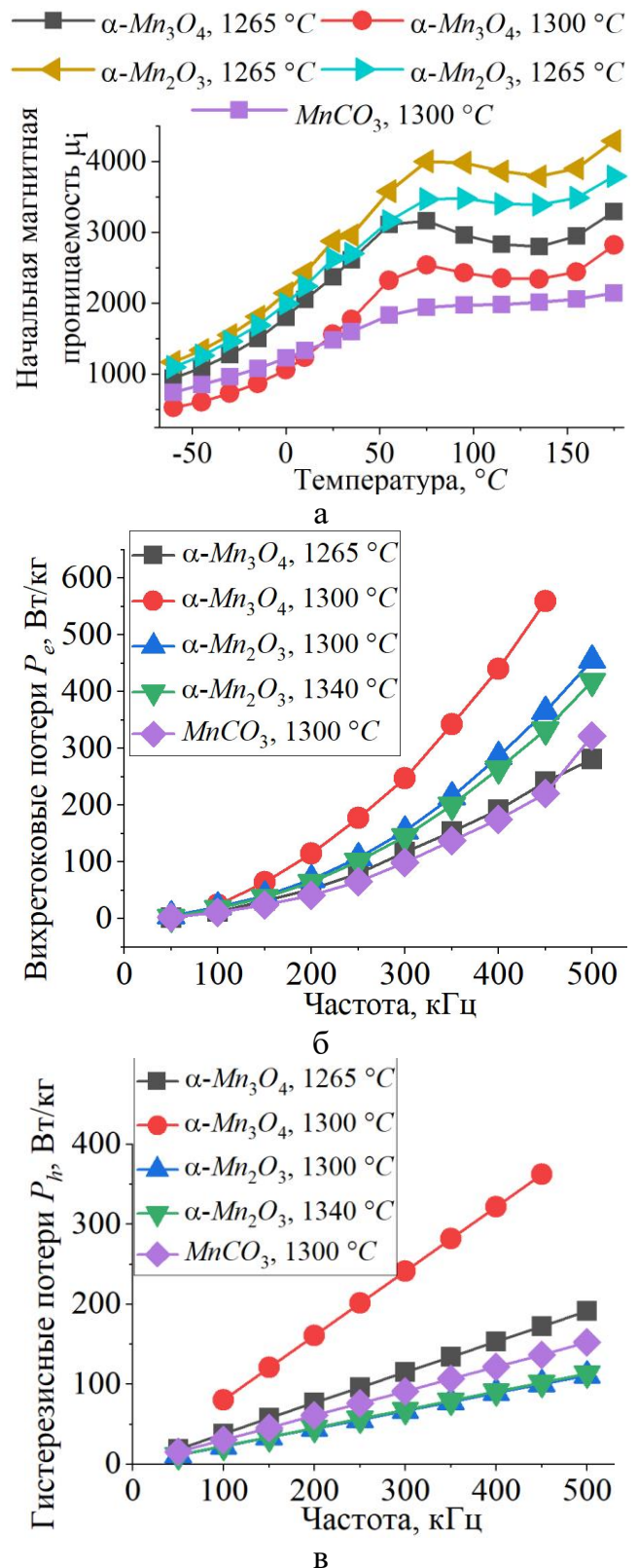


Рисунок 3 – Начальная магнитная проницаемость (а) и магнитные потери (б, в) при 100 мТл ферритов, полученных с применением $MnCO_3$, $\alpha-Mn_3O_4$ и $\alpha-Mn_2O_3$. б – вихрековые, в – гистерезисные потери

морфологии порошка и локального торможения границ примесными фазами.

Увеличение значений $S_{уд}$ марганецсодержащих порошков сопровождается снижением начальной магнитной проницаемости, ростом коэрцитивной силы и гистерезисных потерь $Mn-Zn$ ферритов, что обусловлено снижением среднего размера зёрен мелкозернистой матрицы. Потери на вихревые токи от дисперсности порошков зависят незначительно (рисунок 4).

Наилучший комплекс магнитных свойств - начальной магнитной проницаемости (2200) при 25 °C, коэрцитивной силы (21 A/м) и магнитных потерь (350 Вт/кг) при частоте перемагничивания 500 кГц и магнитной индукции 50 мТл обеспечивается применением оксида $\alpha-Mn_2O_3$ с удельной площадью поверхности 1,1 м²/г.

В третьей части раздела описано влияние добавки ZrO_2 и способа её введения на структуру и свойства $Mn-Zn$ ферритов, полученных с применением марганецсодержащих порошков $\alpha-Mn_2O_3$ и $MnCO_3$. В серии образцов, полученных с применением карбоната марганца $MnCO_3$, диоксид циркония вводили намолот при использовании мелющих тел из ZrO_2 до и/или после ферритизации либо добавлением 500 ppm ZrO_2 перед повторным помолот порошковых смесей стальными мелющими телами. Присутствие добавки ZrO_2 независимо от формы введения сопровождалось двойникованием части зёрен феррита. При этом методом *EBSD* установлено увеличение количества границ с углом разориентировки 60 °, характерным для двойников в материалах с кристаллической решеткой типа шпинели (*Fd3m*).

Применение мелющих тел из диоксида циркония для помола порошковой смеси после ферритизации

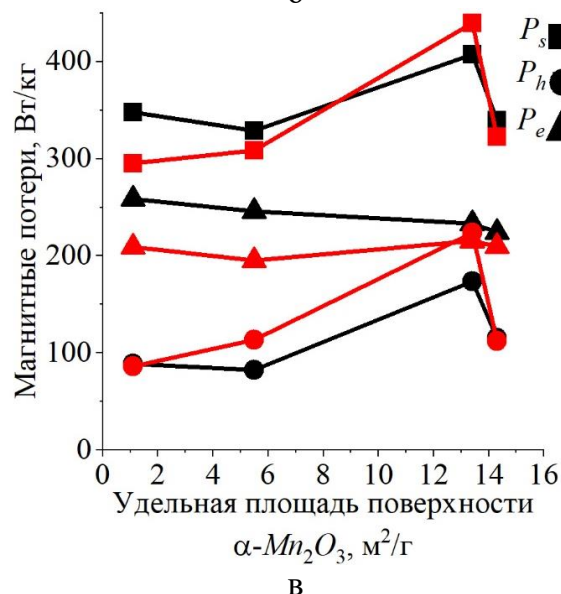
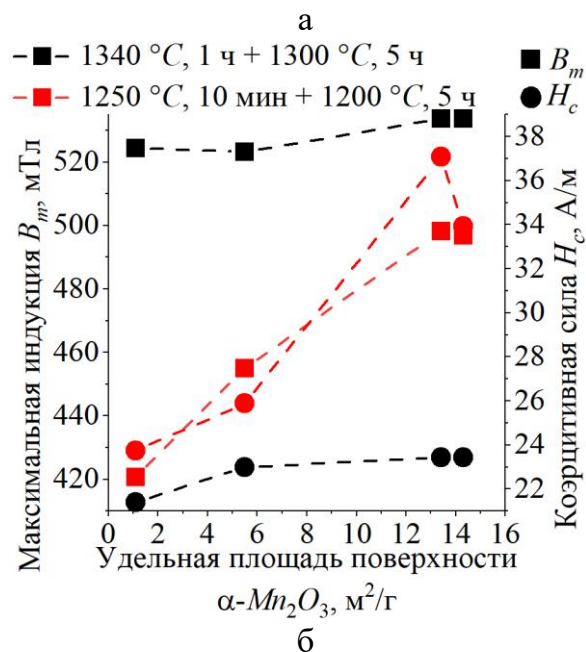
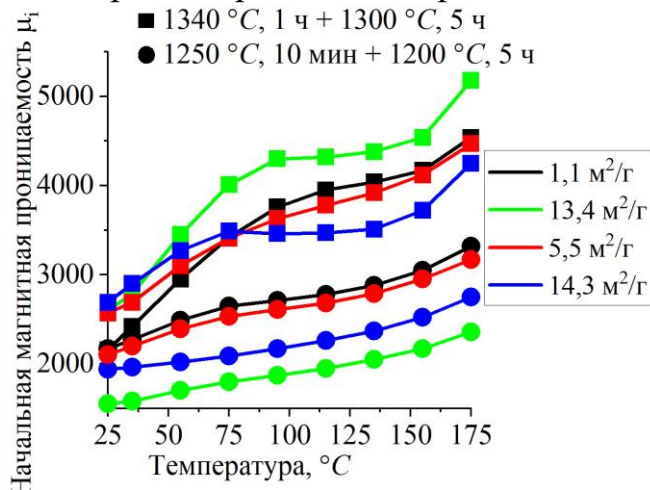


Рисунок 4 – Магнитные свойства ферритов, полученных из $\alpha-Mn_2O_3$ с $S_{уд}$ 1,1 – 14,3 м²/г: а – μ_i , б – B_m и H_c , в – магнитные потери при 500 кГц, 50 мТл

способствовало формированию однородной зёрненной структуры, увеличению плотности от 88 до 95 % от теоретической, снижению магнитных потерь при максимальной магнитной индукции 100 мТл и частоте перемагничивания 400 кГц с 450 до 200 Вт/кг по сравнению с ферритом, полученным с применением порошка $MnCO_3$, без добавки ZrO_2 . При введении в порошковую смесь перед вторым помолом 500 ppm добавки ZrO_2 и использовании стальных мелющих тел доля аномально крупных зёрен возрастает, увеличиваются потери на магнитный гистерезис.

Результатом использования мелющих тел из ZrO_2 на обеих стадиях помола являлось формирование пластинчатых кристаллов магнитотвёрдой фазы $BaFe_{12}O_{19}$, содержащих цирконий (рисунок 5). Присутствие этой фазы сопровождалось снижением магнитной проницаемости и увеличением магнитных потерь.

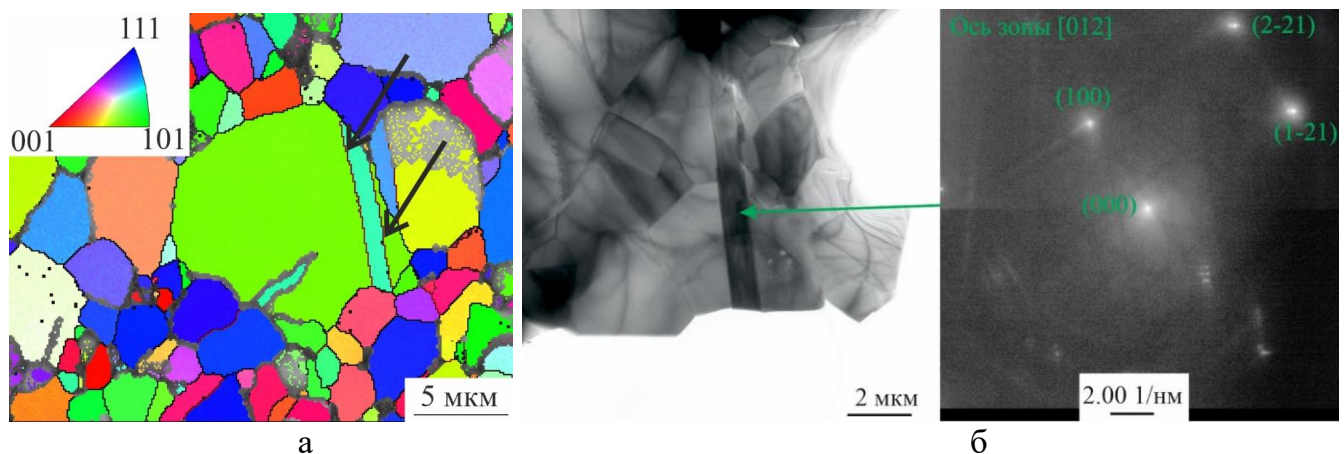


Рисунок 5 – Двойники (а) и пластинчатые кристаллы $BaFe_{12}O_{19}$ (б) в ферритах, полученных с применением карбоната марганца и добавки диоксида циркония

В ферритах с добавкой ZrO_2 , полученных с применением высокочистого порошка $\alpha-Mn_2O_3$, аномально крупные зёрна, двойники и частицы $BaFe_{12}O_{19}$ не зафиксированы. При этом введение 200 – 1000 ppm ZrO_2 приводит к снижению плотности с 93 до 90 % от теоретической и увеличению на 6 - 7 °C температуры Кюри. В материалах с добавкой 500 и 1000 ppm диоксида циркония на границах зёрен зафиксированы частицы $t-ZrO_2$ размером ~ 50 нм (рисунок 6).

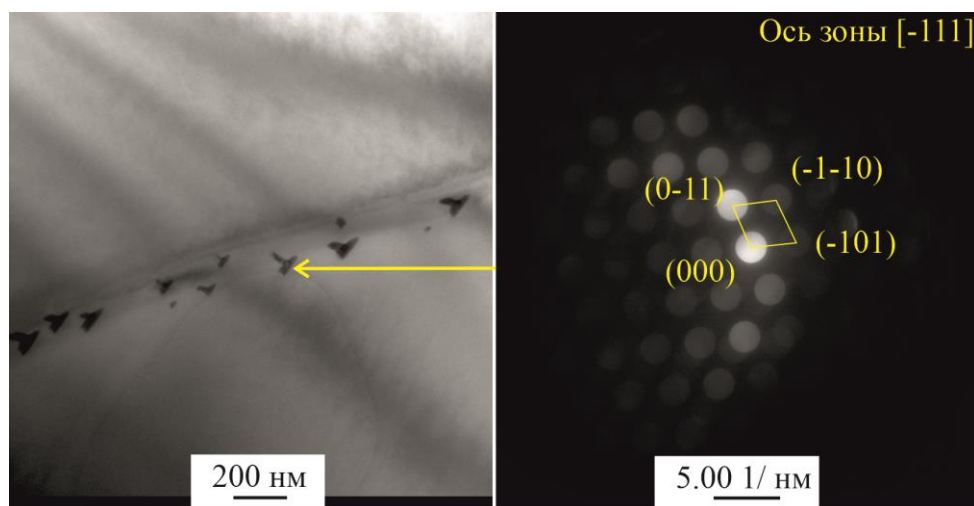


Рисунок 6 – Кристаллы $t-ZrO_2$ на границах зёрен феррита, полученного с использованием порошка $\alpha-Mn_2O_3$ и добавки 500 ppm ZrO_2

Влияние добавки ZrO_2 на средний размер зёрен ферритов определялось составом газовой среды на этапе охлаждения в процессе спекания. Для создания требуемой газовой среды в печи регулировали давление воздуха, что позволяло обеспечить соответствие парциального давления кислорода pO_2 соотношению $\log(pO_2) = C + (-14500/T)$, где C – коэффициент, значение которого составляло 7 для более восстановительного режима охлаждения или 7,38 для более окислительного режима. При охлаждении в более окислительной газовой среде ($C = 7,38$) средний размер зёрен снижается.

Независимо от изменения размера зёрен введение 200 - 500 ppm ZrO_2 приводит к росту начальной магнитной проницаемости при температуре 100 °C на 10 - 20 % и снижению магнитных потерь $Mn-Zn$ ферритов на 25 % (рисунок 7). Снижение магнитных потерь на вихревые токи происходит одновременно с уменьшением удельного сопротивления материалов постоянному току на 70 - 77 %.

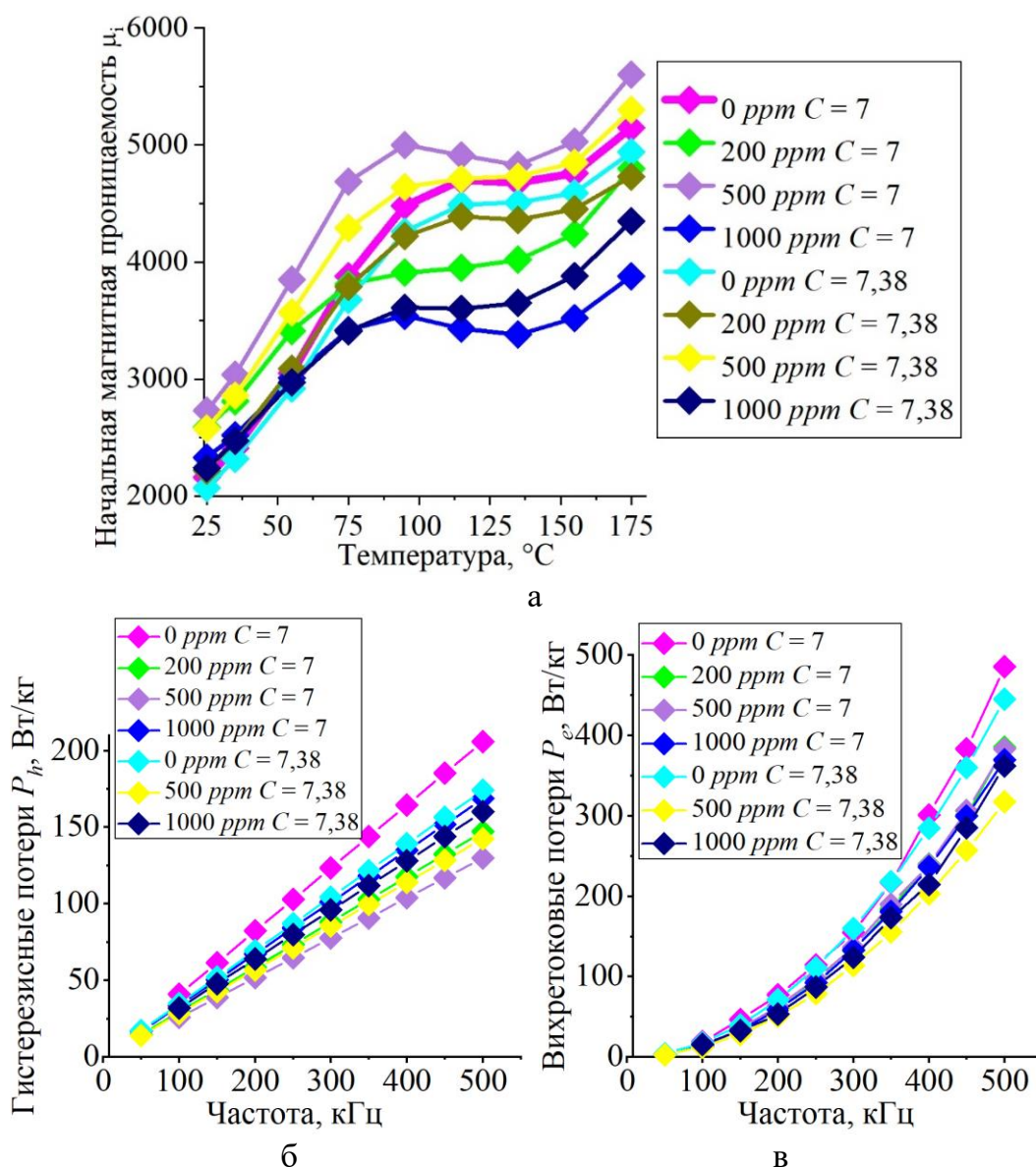


Рисунок 7 – Магнитные свойства ферритов, полученных с применением порошка $\alpha-Mn_2O_3$ с добавкой ZrO_2 . а – начальная магнитная проницаемость, б – гистерезисные магнитные потери при 100 мТл, в – вихревые магнитные потери при 100 мТл

Пятый раздел диссертационной работы посвящен практическому использованию разработанных материалов. Для сопоставления свойств использовали *Mn-Zn* феррит N87 *Epcos*. В диапазоне 25 – 100 °С максимальная магнитная индукция разработанного материала не уступала ферриту N87. При 100 кГц в диапазоне 20 – 80 °С магнитные потери разработанных в диссертации сердечников были ниже, чем у промышленного материала. При частотах до 500 кГц значения потерь сопоставимы. Введение в разработанные мелкозернистые ферриты диоксида циркония ZrO_2 обеспечило снижение магнитных потерь при 500 кГц и 100 мТл на 25 % по сравнению с промышленным материалом. Разработанные материалы рекомендованы для магнитопроводов изделий силовой электроники, эксплуатирующихся при температурах до 100 °С и частотах до 500 кГц. Результаты переданы в АО «НИИ «Октава»» и используются в учебном процессе НГТУ.

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 прокалики по сравнению с промывкой водой. Уменьшение концентрации соли в растворе до значений 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 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 $\alpha-Fe_2O_3$ 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 $\alpha-Mn_2O_3$ и $\alpha-Mn_3O_4$. 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 $\alpha-Mn_2O_3$ 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 $\alpha-Mn_3O_4$, 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 $\alpha-Mn_2O_3$ 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 $\alpha-Mn_2O_3$ с удельной площадью поверхности $1,1 \text{ м}^2/\text{г}$ обеспечило сочетание высокого уровня начальной магнитной проницаемости (2200) при 25°C , 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 перемангничивания 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 перемангничивания 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 ОСНОВНЫХ НАУЧНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ

Статьи в рецензируемых научных журналах, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней кандидата наук:

1. Особенности формирования структуры и свойств *Mn-Zn* ферритов, полученных методом золь-гель синтеза / **Р. Р. Хабиров**, А. В. Масс, Р. И. Кузьмин, А. А. Руктуев, Н. Ю. Черкасова, М. Ю. Агафонов, В. А. Королева, А. А. Миллер // Письма в Журнал технической физики. – 2024. – Т. 50, № 9. – С. 21–26.

2. Влияние способа синтеза оксида марганца на структуру и свойства *MnZn* ферритов / **Р. Р. Хабиров**, Р. И. Кузьмин, А. В. Масс, А. А. Миллер, М. Ю. Агафонов, Н. С. Александрова, В. А. Батаев // Металлург. – 2025. – № 9. – С. 48–53.

3. Influence of the powders phase composition and sintering atmosphere on the structure and magnetic properties of *Mn-Zn* ferrites / R. Kuzmin, **R. Khabirov**, A. Mass, E. Lozhkina // *Chimica Techno Acta*. – 2023. – Vol. 10, iss. 3. – Art. 202310316 (9 p.)

Статьи в научных изданиях, индексируемых базами Scopus / Web of Science:

4. *Mn-Zn ferrites with high Fe_2O_3 content obtained by the nitrate–citrate sol–gel auto-combustion method* / **R. R. Khabirov**, R. I. Kuzmin, A. V. Mass, M. Y. Agafonov, A. A. Miller, N. Y. Cherkasova, N. S. Aleksandrova, Y. N. Malyutina // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. – 2025. – Vol. 22, iss. 5. – Art. e15193.

В прочих изданиях:

5. **Хабилов Р. Р.** Спекание Mn-Zn ферритов с использованием золь-гель синтезированных порошков / Р. Р. Хабилов, Р. И. Кузьмин, А. В. Масс // Горячие точки химии твердого тела: ориентированные фундаментальные исследования: тез. докл. 4-й Междунар. конф., посвящ. 80-летию Ин-та химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, 2024 г. – Новосибирск, 2024. – С. 273–274.

6. **Хабилов Р. Р.** Влияние свойств оксида марганца, полученного химическим осаждением, на формирование Mn-Zn ферритов / Р. Р. Хабилов, А. А. Миллер, М. Ю. Агафонов, А. В. Масс, Р. И. Кузьмин; науч. рук. Р. И. Кузьмин // Химические технологии функциональных материалов: мат. 11-й Межд. Рос.-Казахстан. науч.-практ. конф., Новосибирск, 2025 – Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2025. – С. 152–154.

7. **Хабилов Р. Р.** Влияние фазового состава марганецсодержащего порошка на структуру и свойства Mn-Zn ферритов // Физико-химия и технология неорганических материалов : сб. тр. XXII Рос. ежегод. конф. молодых науч. сотрудников и аспирантов, Москва, 11–14 нояб. 2025 г. – Москва, 2025. – С. 167–168.

8. **Хабилов Р. Р.** Влияние удельной поверхности порошка оксида марганца на структуру и свойства Mn-Zn ферритов / Р. Р. Хабилов, А. А. Миллер, М. Ю. Агафонов // Международная конференция огнеупорщиков и металлургов : тез. докл. // Новые огнеупоры. – 2025. – № 3. – С. 45.

9. **Khabirov R. R.** Effect of ZrO_2 additive on structure and magnetic properties of Mn-Zn ferrites / R. R. Khabirov, A. V. Mass, M. Y. Agafonov, A. A. Miller // 2nd Russia-Brazil online symposium «Novel complex alloys and advanced processes for optimized functional properties»: book of abstracts, Novosibirsk, 2025. – Novosibirsk, 2025. – P. 15.

10. **Хабилов Р. Р.** Влияние дисперсности оксида марганца на структуру и свойства Mn-Zn ферритов / Р. Р. Хабилов, А. А. Миллер, М. Ю. Агафонов // Наука. Технологии. Инновации : сб. науч. тр. 19-й Всерос. науч. конф. молодых ученых, Новосибирск, 8–12 дек. 2025 г. : в 9 ч. – Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2026. – Ч. 2. – С. 193–197.

11. **Хабилов Р. Р.** Микроструктура и магнитные свойства Mn-Zn ферритов с добавкой ZrO_2 / Р. Р. Хабилов, А. В. Масс, М. Ю. Агафонов, А. А. Миллер // Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов : сб. ст. XXVIII Междунар. науч.-техн. Урал. шк. металлослов-термистов, посвящ. 100-летию со дня рождения Л. И. Тушинского, Новосибирск, 2–6 февр. 2026 г. – Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2026. – С. 80–83.

Отпечатано в типографии

Новосибироского государственного технического университета

630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20,

Тел./факс: (383)346-08-57

формат 60x84 1/16, объем 1,25 п.л., тираж 100 экз.

заказ № 5669 подписано в печать 31.08.2026 г.