

VPLIV DODATKA ZrO_2 NA MEHANSKE IN MAGNETNE LASTNOSTI $NiZn$ FERITOV

S. Beseničar, M. Drogenik, T. Kosmač

KLJUČNE BESEDE: magnetna keramika, $NiZn$ feriti, dopiranje, ZrO_2 , vplivi, dodatkov magnetne lastnosti, mehanske lastnosti, eksperimenti

POVZETEK: Z dopiranjem $NiZn$ feritov z majhnimi količinami ZrO_2 smo izboljšali mehanske in magnetne lastnosti keramičnih magnetov. Magnetne izgube pri 10 MHz se zmanjšajo na polovico, ne da bi se bistveno spremenila magnetna permeabilnost. Za faktor dva se izboljša tudi upogibna trdnost. Predpostavljamo, da so te spremembe posledica mikrostrukturnih sprememb in, da na lastnosti vzorcev, dopiranih z različnimi količinami ZrO_2 , vpliva predvsem različna sestava tekoče faze na mejah med zrni.

THE INFLUENCE OF ZrO_2 DOPANT ON MAGNETIC AND MECHANICAL PROPERTIES OF $NiZn$ FERRITES

KEY WORDS: magnetic ceramics, $NiZn$ ferrites, doping, ZrO_2 , influences of additives, magnetic properties, mechanical properties, experiments

ABSTRACT: The magnetic and mechanical properties of zirconia added $NiZn$ ferrites were studied. It was found that the addition of small amounts of ZrO_2 improves their magnetic properties to a great extent. Magnetic losses at 10 MHz decreased by a factor two, whereas the flexural strenght of the material can be improved by the same factor. It was hypothesized that the microstructural changes influence the both properties. Different amount of ZrO_2 dopant influence the changes of the liquid phase composition on the grain boundaries and consequently the magnetic and mechanical properties.

1. UVOD

Keramični mehko magnetni materiali imajo zaradi visoke električne upornosti in zaradi nizkih magnetnih izgub, ki jih povzročajo vrtničasti tokovi veliko prednosti pred kovinskimi magneti. Uporaba keramičnih magnetov - feritov v sodobni elektroniki je zaradi tega zelo pomembna. V glavnem se uporabljajo $MnZn$ feriti in $NiZn$ feriti. Uporaba prvih je omejena na frekvence do 1 MHz. Pri višjih frekvencah $MnZn$ feritov ne uporabljajo zaradi velikih magnetnih izgub, ki so posledica njihove polprevodnosti. Njihovo vlogo prevzamejo $NiZn$ feriti, ki imajo zaradi zelo majhne vsebnosti Fe^{2+} , ki je izvor električne prevodnosti, visoko električno upornost.

Uporaba $NiZn$ feritov pri frekvencah nad 1 MHz je pogojena z njihovimi relativno nizkimi izgubami, ki jih povzročajo vrtničasti tokovi.

Poleg magnetnih lastnosti so za uporabo $NiZn$ feritov v sodobnih elektronskih napravah pomembne tudi mehanske lastnosti, na katere je mogoče vplivati s postopkom priprave in z različnimi dodatki. Eden izmed uspešnih načinov za povečanje trdnosti keramike je vgrajevanje dispergiranih delcev ZrO_2 . Znano je namreč, da je možno izkoristiti martenzitno fazno transformacijo ZrO_2 iz tetragonalne v monoklinsko obliko za transformacijsko utrjevanje številnih keramičnih matrič(1). O vplivu dodatka ZrO_2 na mehanske in tudi magnetne lastnosti $MnZn$ feritov so v literaturi že poročali(2), pri $NiZn$ feritih pa tega vpliva še niso raziskali.

Z dopiranjem $NiZn$ feritov z ZrO_2 smo želeli vplivati na mehanske lastnosti teh materialov, hkrati pa smo študirali tudi vzporedne efekte, kot je morebitno vgra-

jevanje ZrO_2 v spinelno rešetko, modifikacija prehodne tekoče faze itd.. ZrO_2 smo izbrali iz več razlogov: reaktivnost ferita z ZrO_2 je sorazmerno majna, ZrO_2 lahko mehansko utrjuje matrico in vpliva na razvoj mikrostrukture, Zr^{4+} ioni, vgrajeni v mrežo ferita, lahko delujejo podobno kot Ti^{4+} , katerega vpliv na izgubne karakteristike $NiZn$ feritov je že znan (3,4). Ti^{4+} ioni ^{2+}Fe ioni tvorijo stabilne pare, ki zmanjšujejo Verweyevo prevodnost.

2. EKSPERIMENTALNO DELO

Vzorci $NiZn$ feritov z osnovno sestavo $(NiO)_{28}(ZnO)_{13}(Fe_2O_3)_5$ so bili pripravljene iz osnovnih oksidnih komponent: Fe_2O_3 (Bayer), ZnO (Cinkarna Celje - Zlati pečat) in NiO (Kalichemie). Zmes oksidov smo mokro homogenizirali, sušili in kalcinirali na zraku pri $T = 1150^\circ C$ 3 ure. Drobljen kalcinat, ki smo mu dodali različne količine ZrO_2 (MEL) od 0,1 do 5 ut.%, smo mokro mleli v vodi, do povprečne velikosti delcev $d_{FSSS} = 1,2 \mu m$, ga posušili in granulirali z 2 ut.% PVA ter 0,5 ut.% Mullrexa. Za magnetne meritve smo pripravili vzorce v obliki obročev, za meritve mehanske trdnosti v obliki pravokotnih ploščic in za električne meritve v obliki okroglih ploščic. Vzorce smo sintrali na zraku pri različnih temperaturah od $1210^\circ C$ do $1280^\circ C$ dve uri. Sintranim vzorcem smo pregledali mikrostrukturo in izmerili nekatere magnetne lastnosti (permeabilnost pri sobni temperaturi in magnetne izgube v frekvenčnem področju od 1 - 50 MHz). Feritnim vzorcem v obliki ploščic smo izmerili mehanske lastnosti po standardni tritočkovni metodi za testiranje upogibne trdnosti. Poleg običajnih mikrostrukturnih preiskav z optičnim mikroskopom SEM in TEM (Jeol 2000xS) opremljenim z EDS (Link), smo

analizirali vzorce tudi z Augerjevo spektroskopijo (PHI, Model 55 Scanning Auger Microprobe, Physical Electronic Industries Dev., Perkin Elmer) - premer elektronskega snopa je bil 1 μm. Vzorce smo karakterizirali tudi z električnimi meritvami in sicer z merjenjem kompleksne impedance s HP impedančnim analizatorjem 419 ALF v frekvenčnem območju do 13 MHz.

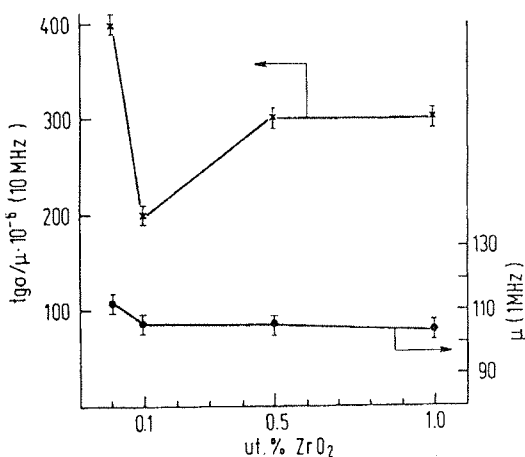
3. REZULTATI IN DISKUSIJA

Slika 1 prikazuje magnetne lastnosti (permeabilnost in magnetne izgube) vzorcev, ki so bili sintrani pri T_S = 1250°C in sicer v odvisnosti od dodanega ZrO₂. Izmerjene upogibne trdnosti v odvisnosti od količine dopanta za isto skupino vzorcev prikazuje slika 2. Iz obeh diagramov je mogoče ugotoviti, da majhne količine dodanega ZrO₂ zmanjšajo magnetne izgube za faktor dva in hkrati prav tako za faktor dva povečajo mehansko trdnost. Prelomne površine dopiranih in nedopiranih vzorcev prikazuje slika 3, ki kaže transgranularen lom pri dopiranih vzorcih z 0,5 ut.% ZrO₂, medtem ko je za nedopirane vzorce karakterističen intergranularen lom. Da bi dobili natančnejše informacije glede vpliva dodanega ZrO₂ na dogajanje na mejah med zrni, smo vzorce analizirali z Augerjevo spektroskopijo. Analizirali smo tudi vzorce z večjo vsebnostjo ZrO₂.

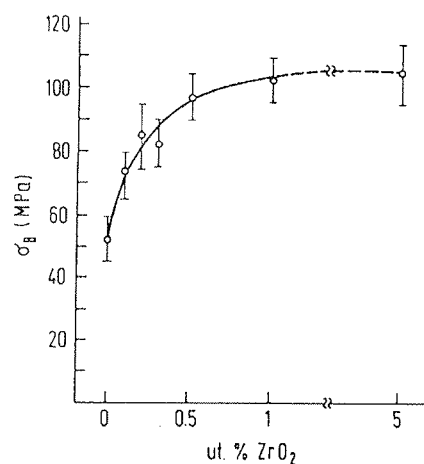
Rezultati te analize so so bili že objavljeni (5). Pokazali so, da se ZrO₂ nahaja povečini na mejah med zrni, le majhna količina Zr⁴⁺ ionov se vgrajuje v spinelno rešetko. To smo v nadaljevanju raziskav potrdili tudi z analizo na TEM. V vzorcih smo vzdolž mej med zrni našli amorfno fazo, ki je vsebovala mikro-kristalite ferita, kot smo pozneje ugotovili z EDS analizo. Amorfnna faza je vsebovala tudi znatno količino ZrO₂. Slika 4 prikazuje TEM posnetek in pripadajočo uklonsko sliko tekoče faze na mejah med zrni, ki vsebuje mikro-kristalite ferita .

Diagrami na sliki 5, ki prikazujejo kompleksno impedanco (6) nedopiranih in dopiranih vzorcev kažejo, da je upornost mej med zrni vzorca z 0,1 ut.% dodanega ZrO₂, dvakrat višja kot upornost mej vzorca brez dopanta, medtem ko se upornost osnovnega materiala poveča le zelo malo. Na podlagi tega sklepamo, da amorfnna plast verjetno poveča upornost mej med zrni, prisotni Zr⁴⁺ ioni v kristalni mreži ferita pa po analogiji z vgrajenimi Ti⁴⁺ ioni tvorijo stabilne pare s Fe²⁺ ioni (3,4), kar ima za posledico zmanjšano prevodnost. Prisotnost Zr⁴⁺ ionov v kristalni mreži vpliva na upornost na enak način kot je bilo ugotovljeno za Ti⁴⁺ ione (3,4). V feritnih zrnih Zr⁴⁺ ioni z Fe²⁺ ioni tvorijo stabilne pare, ki zmanjšajo Verweyevo prevodnost (3, 4). Tako povečana upornost v samih zrnih kot na mejah med zrni prispevajo k zmanjšanju magnetnih izgub kot posledice manjših izgub zaradi vrtničastih tokov. Impedančne meritve vzorcev z različno množino dodatka ZrO₂ kažejo, da povečana vsebnost ZrO₂ v vzorcih povzroči ponoven padec upornosti na mejah med zrni (Slika 5) in pri večji množini ZrO₂ se znova povečajo magnetne izgube.

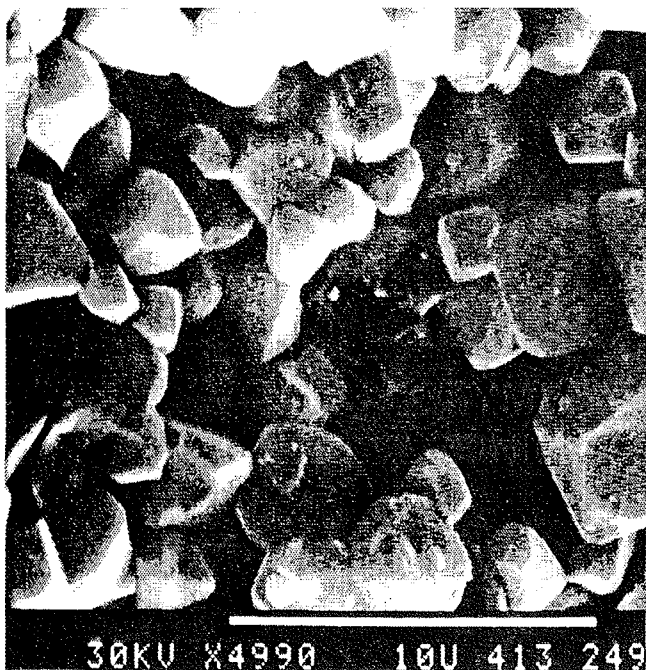
Predpostavljamo, da je naraščanje magnetnih izgub pri višji vsebnosti ZrO₂ je posledica sprememb na mejah med zrni. Da bi pojasnili ta pojav, smo pri obeh vzorcih z različno količino vsebovanega ZrO₂ (0,1 ut.% in 0,5 ut.%) z EDS analizirali sestavo tekoče faze na mejah. Iz analize sestave mej med zrni ferita je razvidno, da so pri obeh vzorcih meje bogate na SiO₂, ki kot je splošno znano, tvori visokoomsko izolacijsko plast, visoka upornost mej med zrni pa zmanjša magnetne izgube ferita. Po drugi strani pa kaže analiza, da imajo vzorci z večjo množino ZrO₂ na tromejeh med zrni poleg ZrO₂ in SiO₂ tudi precipitate ferita. Posnetki področja mej med zrni so prav tako potrdili, da je v steklasti fazi teh vzorcev veliko precipitativ ferita.



Slika 1: permeabilnost in magnetne izgube kot funkcija količine dodanega ZrO₂.

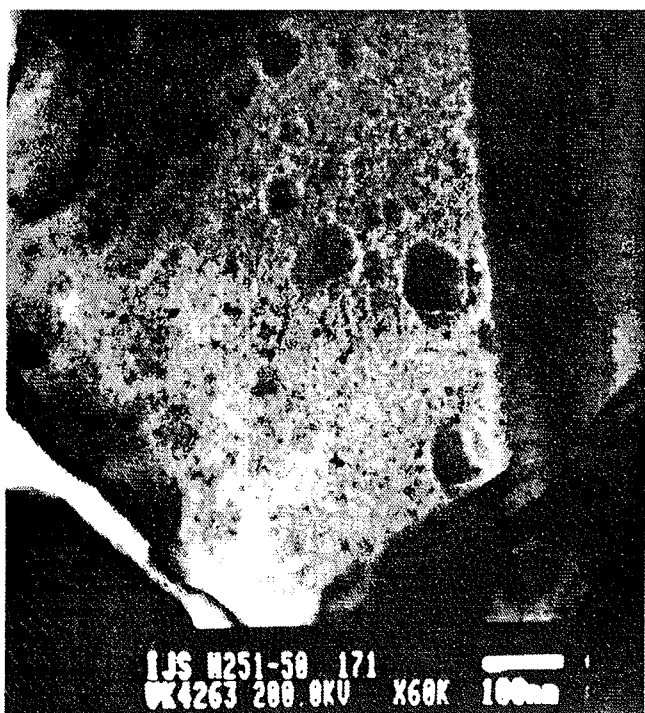


Slika 2: mehanska trdnost v odvisnosti od količine dopanta.

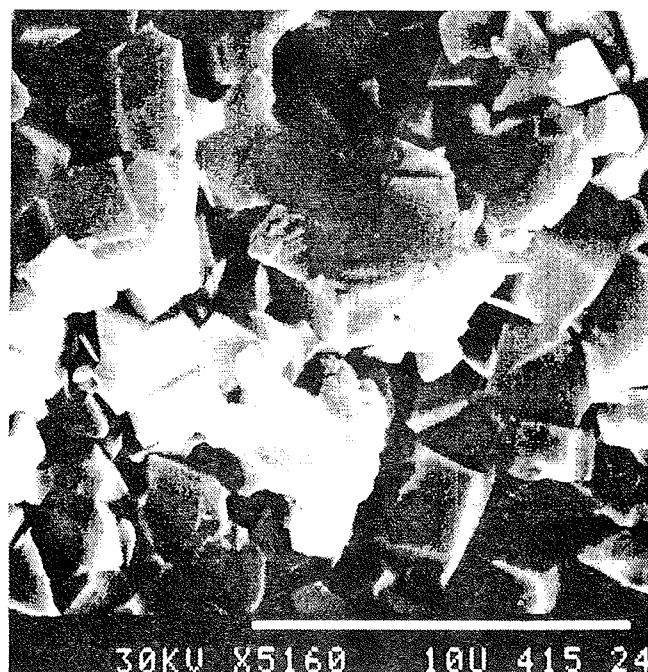


Slika 3a: Posnetki prelomnih površin nedopiranega vzorca (A) in vzorca dopiranega 0,5 ut.% (B) ZrO₂.

Bistvena razlika med obema vzorcema je sestava tekoče faze, ki loči zrna ferita. V prvem primeru imamo homogeno steklasto fazo, ki izolira zrna med tem ko imamo v drugem primeru, to je takrat, ko vsebujejo vzorci več ZrO₂, poleg steklaste faze še precipitate polprevodnega ferita. Taka zgradba področja mej med zrnji ima v primeru s homogeno steklasto fazo, pri vzorcih z manj ZrO₂, zelo verjetno zaradi feritnih precipitativ, nižjo električno upornost in s tem povezane večje magnetne izgube.



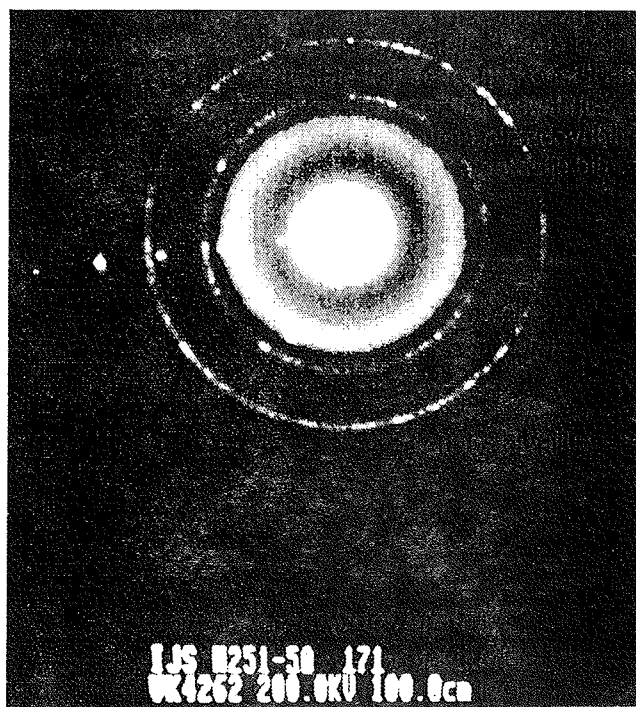
Slika 4: Posnetek amorfne faze na mejah med zrnji z mikrokristaliti ferita in pripadajoča uklonska slika (vzorec z 0,5 ut.% ZrO₂).



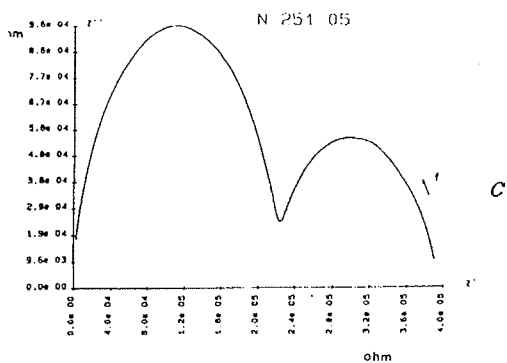
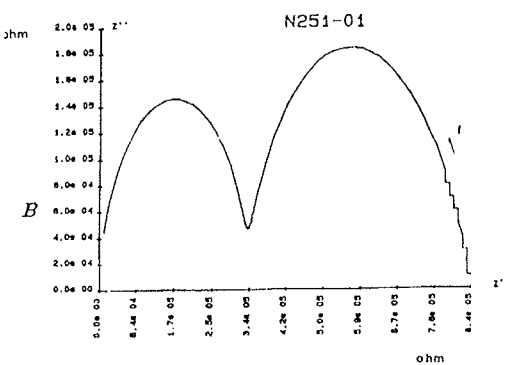
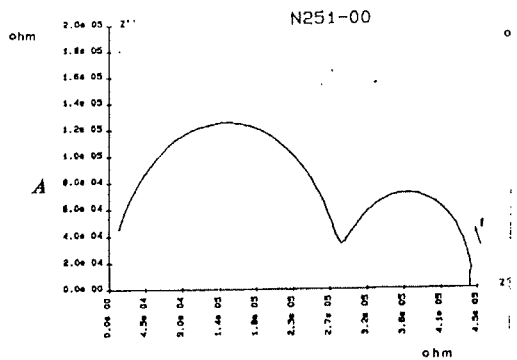
Slika 3b:

4. SKLEPI

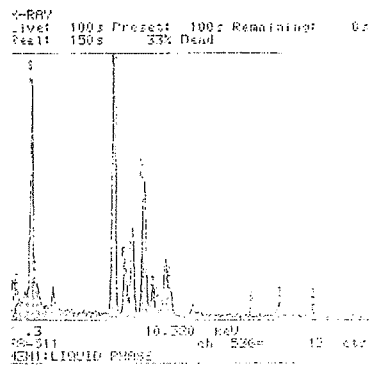
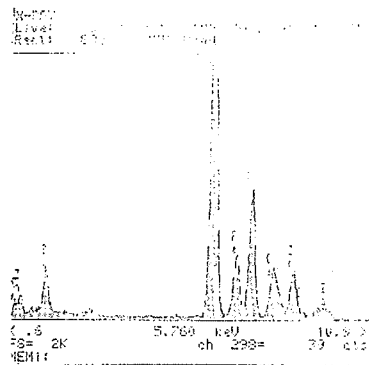
Dodatek ZrO₂ NiZn feritom izboljša magnetne lastnosti, to je magnetne izgube za faktor dva, ne da bi se bistveno spremenila magnetna permeabilnost, hkrati pa se poveča mehanska trdnost prav tako za faktor dva. Kot se je izkazalo, je vzrok za tako drastično izboljšanje obeh karakteristik dogajanje na mejah med zrnji. Povečana upornost mej med zrnji zaradi nastanka tanke plasti amorfne faze in delno tudi vgrajevanje Zr⁴⁺ ionov v spinelno rešetko, preprečita zmanjšanje vrtinčastih



Slika 4b:



Slika 5: Krivulje poteka kompleksne impedance, ki prikazujejo vpliv količine dodanega ZrO₂ na dogajanje na mejah med zrnji in v kristalni



Slika 6: Posnetka spektrov analizirane tekoče faze na mejah med zrnji pri vzorcu z 0,1 ut.% ZrO₂ a) in vzorcu z 0,5 ut.% ZrO₂ b).

tokov in s tem tudi magnetnih izgub. Sprememba preloma iz intergranularnega pri vzorcih brez ZrO₂ v pretežno transgranularnega v dopiranih vzorcih kot posledica okrepljenih mej med zrnji pa se odraža v izboljšani mehanski trdnosti.

5. LITERATURA

1. N. Clausen, M. Ruhle, *Advances in Ceramics* 3, 1981, 137.
2. K. Hirota et al, *Proc. 4th Int. Conf.on Ferrites*, San Francisco, *Advances in Ceramics* 15 (1985), 385.
3. T.G.W. Stijntjes, *Proc. Int. Conf. on Ferrites*, Kyoto, 1790, University of Tokyo Press, Tokyo 1971, 194.
4. C. Prakash, J.S. Bajjal, *J. Less-Common Metals*, 106, (1985), 257.
5. S. Beseničar, M. Drogenik, T. Kosmač, V. Kraševc, *IEEE Trans. on Magn.*, MAG-24, 2 (1988), 1838.
6. R. Gerhardt, A.S. Nowiek, *J. Am. Cer. Soc.*, 69 (1986), 641.

mag. Spomenka Beseničar, dipl.ing.
 Dr. Miha Drogenik, dipl.ing.
 Dr. Tomaž Kosmač, dipl.ing.
 Inštitut Jožef Stefan
 Ljubljana, Jamova 39
 Sprejeto: 28.08.1989

Prispelo: 24.08.1988