VPLYV PRÍDAVKOV MnO₂ A Bi₂O₃ NA NIEKTORÉ VLASTNOSTI MIKROVLNNÉHO Li—Ti—Zn FERITU

LADISLAV MACKO, ANNA GRUSKOVÁ

Katedra elektrotechnológie EF SVŠT

Katedra teoretickej a experimentálnej elektrotechniky EF SVŠT, Vazovova 5, 880 19 Bratislava

Došlo 5. 3. 1980

Uvádza sa vplyv prídavkov MnO_2 a Bi O_3 ako tavidiel na mikrovlnné vlastnosti Li—Ti—Zn feritov. Význam tavidiel je v možnosti zníženia vypaľovacej teploty na ca 1273 K, čím sa obmedzí tvorba iónov Fe^{2+} a tým aj rast elektrickej vodivosti. Výsledkom je zníženie vložných strát pod 1 dB.

ÚVOD

Široké použitie feritových materiálov v mikrovlnnej technike je aj v súčasnosti silným stimulom pre vývoj nových materiálov. Okrem zlepšovania požadovaných fyzikálnych vlastností mikrovlnných feritov, ktoré sú dané ich konkrétnou aplikáciou, dôležitú úlohu pri ich vývoji hrá aj ekonomické hľadisko. Je snaha nahradiť drahé materiály s granátovou štruktúrou materiálmi, ktoré by boli lacnejšie a pritom by odstránili niektoré nedostatky granátových materiálov. Prednosťami granátových materiálov sú: vysoký merný elektrický odpor ($\rho \ge 10^7 \,\Omega$ m), nízke dielektrické straty (tg $\delta \leq 0.002$) a malá koercitívna sila ($H_c \leq 80$ A/m). Vďaka vysokej hustote a nízkej anizotrópii majú tieto materiály malé magnetické straty a úzku rezonančnú čiaru. Ich širokému využitiu bráni však vysoká cena a niektoré nevyhovujúce parametre, ako napr. nízka Curieho teplota ($T_c \leq 533$ K), nízka magnetizácia nasýtenia ($M_s \leq 0.2$ T) a nízka teplotná stabilita a remanentný pomer. Výskumy sa preto uberali cestou hľadania nových, lacnejších a kvalitnejších materiálov. Východiskom sa ukázal stechiometrický Li-ferit Li_{0.5}Fe_{2.5}O₄ dopovaný ďalšími iónmi, ako Ti, Zn s cieľom upraviť niektoré magnetické a fyzikálne vlastnosti. Slinovanie Li-Ti-Zn feritov prebieha intenzívne pri teplotách od 1423 do 1523 K. Pri týchto teplotách dochádza k nežiadúcim javom a to k intenzívnemu odparovaniu lítia, úniku kyslíka a tým k tvorbe dvojmocného železa, čo zvyšuje elektrickú vodivosť a tým dielektrické straty tg δ feritov do takej miery, že sú nepoužiteľné pre mikrovlnné aplikácie. Tieto javy možno potlačiť prídavkami malých množstiev MnO₂ a Bi₂O₃. Z literatúry [1, 2] je známy účinok iónov trojmocného mangánu, ktorý zabraňuje tvorbe Fe²⁺ podľa reakcie

$$\mathrm{Fe^{2+} + Mn^{3+}} \rightleftharpoons \mathrm{Fe^{3+} + Mn^{2+}}$$

Pretože rovnováha v tejto reakcii je posunutá smerom doprava, malý prídavok Mn³⁺ znižuje obsah dvojmocného železa.

Prídavok Bi_2O_3 dovoľuje znížiť teplotu výpalu asi o 200 K, čo je veľmi výhodné vzhľadom na straty kyslíka, vyparovanie lítia a tvorbu dvojmocného železa.

TEORETICKÁ ČÁST

V prácach [3], [4], [5], [6], [7] sú uvedené informácie o tom, ako vplývajú malé prídavky na vlastnosti a mikroštruktúru feritov.

Podľa vzájomného pôsobenia feritového materiálu a prídavku možno prídavky rozdeliť na [7]:

1. úplne rozpustné v kryštálovej štruktúre feritu;

2. kvapalné v podmienkach výpalu a rozpúšťajúce ferit — tzv. tavidlá. S feritom vytvárajú nízkoteplotné eutektiká;

3. nerozpustné v kryštálovej štruktúre feritu a netvoriace kvapalnú fázu v podmienkach výpalu.

Prídavky prvej skupiny vplývajú na výpal tým, že menia koncentráciu vakancií v jednej alebo druhej podmriežke, alebo tiež koncentráciu intersticiálnych iónov.

Prídavky druhej skupiny umožňujú uskutočniť výpal pri nižších teplotách a súčasne podporujú rast zín.

Prídavky tretej skupiny sú vhodné na dosiahnutie maximálne pevného drobnozrnného materiálu.

Najdôležitejšie sú z nášho hľadiska prídavky druhej skupiny.

V práci [3] sa uvádza, že prídavok nízkotaviteľného Bi₂O₃ do Li-feritu umožňuje nielen zníženie vypaľovacích teplôt, ale má vplyv aj na mikroštruktúru feritu a to na veľkosť a rovnomernosť zrna, vytláčanie pórov ku hraniciam zín. Bi₂O₃ netvorí s feritom tuhý roztok [3], [4], [5], [6], [7], teda nemení zloženie feritovej fázy. V rovnovážnych systémoch Fe₂O₃—Bi₂O₃, Li₂O—Fe₂O₃—Bi₂O₃ a TiO₂—Fe₂O₃—Bi₂O₃ [3], [8], [10] sa zistili eutektické teploty v rozmedzí 873—1058 K pri obsahu Bi₂O₃ ~ ~ 85 mol %. Nad eutektickou teplotou vytvára tavenina okolo feritových zŕn súvislý kvapalný obal, ktorý má vplyv na kryštalizačné procesy. Glotov [6] sledoval Li—Mn fert a ako tavidlo pridával V₂O₅, CaO, MoO₃, NaF a Bi₂O₃. Röntgenová analýza ukázala, že tavidlá V₂O₅, CaO, MoO₃, NaF sa rozpustili v tuhej fáze, avšak Bi₂O₃ sa prakticky nerozpustil, čo vyjadruje aj hodnota mriežkového parametra, ktorá je pre ferit bez tavidla 0,8347 nm a pre ferit s Bi₂O₃ 0,8349 nm. O tom, že hodnota mriežkového parametra sa po pridaní Bi₂O₃ do stechiometrického Li-feritu temer nemení a ostáva rovná 0,8323 nm, pojednáva vo svojej práci Dugar—Žabon [9].

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

V príspevku sa uvádzajú výsledky získané pri sledovaní vplyvu prídavkov MnO₂ a Bi₂O₃ (ďalej uvádzané ako prídavky Mn a Bi) na niektoré parametre Li—Ti—Zn feritov, ako: merný elektrický odpor ϱ , koercitívna sila H_c, pomerná remanencia *b*, magnetizácia nasýtenia M_s , Curieho teplota T_c , šířka rezonančnej čiary ΔH , magnetické straty N_{2_n} , fázový posuv na jednotku dĺžky $\Delta \varphi/L$ a permeabilita μ_r . Okrem uvedených parametrov sa sledovali aj ďalšie vlastnosti, ktoré sú dôležité z hľadiska technológie prípravy vlastného feritu, ako napr. zmena hmotnosti výlisku počas výpalu, pórovitosť, mikroštruktúra, výskyt a rozloženie jednotlivých fáz.

Vplyv Mn a Bi sa sledoval na materiáli systému $L_{i_{0,625}}Fe_{1,925}Ti_{0,350}Zn_{0,100}O_4$. Na základe dosiaľ dosiahnutých poznatkov vo výskume lítnych mikrovlnných feritov sa volil konštantný prídavok Mn a to 0,05 ión/vz. j., pričom sa prídavok Bi volil 0,000., 0,002., 0,005., 0,020., 0,050 ión/vz. j.

Jednotlivé materiály boli pripravené postupom používaným v technológii feritov. Analyzované suroviny (kysličníky a uhličitany) sa vysušili, navážili a mleli ∇ attritorovom mlyne. Zmes sa kalcinovala v komorovej silitovej peci pri teplote 1123 K po dobu 1 h. Po druhom mletí sa do materiálu zapracoval ako pojidlo 10 %-ný vodný roztok polyvinylalkoholu (PVA) v množstve 10 % hmotnosti materiálu. Výlisky sa lisovali tlakom 10² MPa a vypaľovali pri teplote 1323 K 5 hodín na vzduchu. Na sledovanie jednotlivých parametrov feritového materiálu sa z výpalkov pripravili merné vzorky a to toroidy, doštičky, fuľôčky a pravouhlé toroidy.

Élektrický odpor do hodnoty 10^8 Ω sa meral Wheatstonovým mostíkom, vyššie hodnoty Teraohmmetrom Tesla BM-283. Z nameranej hodnoty odporu a z geometrických rozmerov vzorky sa vypočítal merný elektrický odpor. Ultrazvukovou vrtačkou sa zhotovili vzorky v tvare toroidu. Na toroidoch sa merala veľkosť koercitívnej sily H_c, pomená remanencia b. Na meranie sa použil hysterézigraf zhotovený na Katedre teoretickej a experimentálnej elektrotechniky EF SVŠT.



Obr. 1. Gra/ická závislost parametrov T_{c} , M_{s} , b, H_{c} , μ_{r} , ΔH , ϱ , $N_{2:r}$, $\Delta \varphi/L$ materiálov Bi-0,000, Bi-0,002, Bi-0,002, Bi-0,0050

Magnetizácia nasýtenia M_s sa merala kyvadlovou metódou na vzorkách v tvare guľôčok zhotovených v Bondovom mlynku. Táto metóda využíva silové účinky nehomogénneho magnetického poľa, ktoré vyvolávajú zmeny doby kyvu kyvadla.

Curieho teplota sa zisťovala na vzorke v tvare guľôčky o priemere 1-1.5 mm vo vertikálnej rúrkovej piecke. Gulôčka bola až do Curieho teploty držaná silovými účinkami magnetického poľa permanentného magnetu, po dosiahnutí T_c zmenou magnetických vlastností feritu z piecky vypadla.

Silikáty č. 2, 1981

$zový$ suv p/L n^{-1}]	0,0 0,0 0,0 0,0 0,0		Prídavok Bi	0,050	<i>ل</i> %]	$\begin{array}{c} 12,92\\ 12,97\\ 13,96\\ 13,38\\ 15,26\end{array}$
Fá Cc ⊳ Do	יי סי סי סי זי סי סי				[%]	9,78 7,74 9,78 10,80 11,00
Magnet. straty $N_{2\pi}^{2\pi}$ [dB/360°]	$\begin{array}{c} 1,636\\ 0,588\\ 0,772\\ 1,745\\ 3,340\end{array}$				$[kg/m^3]$	$\begin{array}{c} 4,43 \cdot 10^3 \\ 4,53 \cdot 10^3 \\ 4,43 \cdot 10^3 \\ 4,38 \cdot 10^3 \\ 4,37 \cdot 10^3 \end{array}$
ه. ۲. آ	104 104 104	-		0,020	₩ [%]	12,60 13,28 14,48 14,01 14,02
Šírk Šírk rezon AH [A/m	$3,04 \\ 2,77 \\ 2,96 \\ 3,16 \\ 3,32 \\ .$	Å			[%]	7,586,116,956,956,957,16
rmea- bilita μr	51,99 58,46 61,04 75,73 11,79	mraštenia ; Bi-0,050			$\gamma_0^{\gamma_0}$ [kg/m ³]	$\begin{array}{c} 4,39 & 10^3 \\ 4,46 & 10^3 \\ 4,42 & 10^3 \\ 4,42 & 10^3 \\ 4,41 & 10^3 \\ 4,41 & 10^3 \end{array}$
Namerané hodnoty parametrov $T_c, M_s, b, H_c, \mu_r, \Delta E$ Materiálov Bi-0,000; Bi-0,005; Bi-0,005; Bi-0,005; Bi-0,005;MernýKoereitýnaMernýRoereitýnaMernýRoereitýnaNagneti-CuriehoPecktrickýLanderiálOdporII M_s I M_s I M_s Pecktrický M_s I M_s IIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIII<	1	sti p a 2 3i-0,020 ote		0,005	ψ [%]	11,41 13,38 13,44 12,81 12,81 13,90
	693 693 695 699 699	I Srovitos 0,005; I Sej tepl			$\begin{bmatrix}p\\ \%\end{bmatrix}$	8,14 4,93 5,35 5,35
	40 32 38 38 38 38	Tabulka I. 10sti 70, p 0,002; Bi- vypalova			γ^{0} [kg/m ³]	$\begin{array}{c} 4,29 & 10^3 \\ 4,44 & 19^3 \\ 4,42 & 10^3 \\ 4,42 & 10^3 \\ 4,42 & 10^3 \\ 4,42 & 10^3 \end{array}$
	0,21(0,211(0,211(0,212(0,212(ej hmotı 000; Bi		0,002	<i>ل</i> [%]	$11,46\\12,97\\13,96\\12,60\\12,60\\14,01$
	15 09 01 72	bjemove ov Bi-0,			$\begin{bmatrix} p \\ [\%] \end{bmatrix}$	5,16 4,95 5,38 4,95
	0,9 0,9 0,9	Iodnoty ol materiál			$[\mathrm{kg/m^3}]$	$\begin{array}{c} 4,41 & 10^3 \\ 4,42 & 10^3 \\ 4,42 & 10^3 \\ 4,42 & 10^3 \\ 4,40 & 10^3 \\ 4,42 & 10^3 \end{array}$
	237 189 197 191	H .		0,000	w [%]	3,70 7,39 12,92 12,66 14,01
)2 5 5 9 4 7 7	¥			$\begin{bmatrix} p \\ [\%] \end{bmatrix}$	6,25 8,41 6,47 4,96 5,60
	9,26.1(4,91.1(1,81.1(1,93.1(4,85.1(70 [kg/m ³]	$\begin{array}{c} 4,35 \cdot 10^3 \\ 4,25 \cdot 10^3 \\ 4,34 \cdot 10^3 \\ 4,41 \cdot 10^3 \\ 4,38 \cdot 10^3 \end{array}$
Materiál	Bi-0,000 Bi-0,002 Bi-0,005 Bi-0,020 Bi-0,050			Teplota výpalu	শ	1173 1223 1273 1323 1373
	$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	$ \begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$

 $\dots \Delta H$. H р. Teiulte INamerané hodnotv parametrov T_{c} . M_{c}

Silikáty č. 2, 1981

L. Macko, A. Grusková:

120

Šírka rezonančnej čiary lineárnej feromagnetickej rezonancie ΔH pri nízkych výkonoch bola určená z merania závislosti koeficientu odrazu dutinového rezonátora, obsahujúceho meranú vzorku v tvare guľôčky, ako funkcie predmagnetujúceho poľa.

Vložné straty, ktoré sú mierou výkonových strát vo vzorke, sa merali substitučnou metódou.

Nereciproký fázový posuv sa meral pomocou mostíka so stojatou vlnou (mostík interferenčného typu).

Meranie posledných dvoch parametrov sa robilo na funkčnej vzorke, t. j. na pravouhlom toroide.

Namerané hodnoty sú uvedené v tabuľke I a graficky znázornené na obr. 1.

Na základe poznatkov o úzkom súvise medzi vnútornou stavbou feritového materiálu a jeho vlastnosťami sa sledovali nicktoré fyzikálne a štrukturálne vlastnosti na hotovom materiáli ako aj v priebehu technologického procesu.



Obr. 2. Úbytok hmotnosti materiálov Bi-0,000, Bi-0,005, Bi-0,050 počas vypalovacieho procesu.

Pre objasnenie procesov prebiehajúcich počas výpalu sa zhotovili termogravimetrické záznamy materiálov Bi-0,000, Bi-0,005, Bi-0,050 (obr. 2) na termováhach s týmto teplotným režimom: vzrast teploty 120 K/h, izotermická výdrž 5 hodín na teplote 1323 K, pokles teploty 60 K/h.

Pre bližšie objasnenie vplyvu prídavku bizmutu na mikroštruktúru materiálu sa pripravili mikronábrusy vzoriek sledovaných materiálov Bi 0,000, Bi-0,005, Bi-0,050 (obr. 3, 4, 5 v príl.).

Silikáty č. 2, 1981

121

Nábrusy sa leptali pri teplote 353 až 373 K v leptadle o zložení:

1 v. d. kyselina solná

1 v. d. kyselina dusičná

3 v. d. kyselina šťavelová

5 v. d. destilovaná voda

Čas leptania 15 až 30 min, zväčšenie snímok $500 \times$.

Ako sme uviedli v úvode príspevku, prídavok Bi umožňuje zhutňovanie feritu pri nižších vypaľovacích teplotách. Sledovali sme vplyv doby výpalu na objemovú hmotnosť γ_0 , zmraštenie a pórovitosť vzorky. Objemovú hmotnosť sme vypočítali z váženia vo vode a na vzduchu

$$\gamma_0 = \frac{G}{V} = \frac{G}{(G - G_1) \cdot \gamma_{\text{vody}}^{-1}}, \quad [\text{kg/m}^3]$$

G — hmotnosť vzorky na vzduchu [kg],

 G_1 — hmotnosť vzorky vo vode [kg],

V — objem vzorky [m³].

Hutnosť materiálu h sme vypočítali podľa vzťahu:

$$h=\frac{\gamma_0}{\gamma}.100\%,$$

resp. pórovitosť p:

$$p = \left(1 - \frac{\gamma_0}{\gamma}\right). 100 \%,$$

kde γ — merná hmotnosť (teoretická) bola vypočítaná podľa vzťahu:

$$\gamma = \frac{8M}{N_{\rm A} \epsilon^3}, \qquad [\rm kg/m^3]$$

kde M — molekulová hmotnosť,

 $N_{\rm A}$ — Avogadrovo číslo (6,023 . 10²⁶ kmol⁻¹),

a — mriežkový parameter určený z rtg. analýzy (nm).

Zmraštenie ψ sme zisťovali podľa vzťahu:

$$\psi = \frac{l_0 - l}{l_0} . 100 \%,$$

 l_0 — rozmer pred výpalom [m],

l — rozmer po výpale [m].

Hodnoty objemovej hmotnosti γ_0 , pórovitosti p a zmraštenia ψ v závislosti od vypaľovacej teploty uvádzame v tab. II.

Keďže sa ukázali sľubné výsledky dosiahnuté prídavkami Mn a Bi, bola snaha zistiť rozmiestnenie týchto prídavkov v materiáli, najmä z hľadiska toho, či prídavky vstupujú do feritovej štruktúry alebo vytvárajú samostatnú fázu.

Pre tento účel sa použil elektrónový mikroanalyzátor JXA-5A, ktorým sa sledovala interakcia elektrónového lúča so skúmanou vzorkou. Obraz sa získal pomocou späť rozptýlených elektrónov, vhodnou úpravou signálu z oboch detektorov. Na obr. 6 (príl.) je takto získané chemické zloženie (kompozícia) materiálu Bi-0,050 pri zväčšení $1200 \times$, dĺžka strany obrázku je $40 \ \mu$ m. Svetlé miesta odpovedajú prvkom

s vyššími a tmavé miesta prvkom s nižšími atómovými číslami. Kvantitatívnu analýzu sme robili na piatich svetlých a piatich tmavých miestach. Priemerné hodnoty výsledkov analýzy sú uvedené v tab. III.

Aby sa overilo tvrdenie uvádzané v [6], že tavidlo Bi_2O_3 nevchádza do feritovej štruktúry, boli naše vzorky v práškovom stave snímkované Fe—K_z žiarením na odraz v Debye—Scherrerovej komôrke priemeru 114 mm. Boli kontrolované medzirovinné vzdialenosti osnov mriežkových rovín s Millerovými indexami (642), (731, 553), (800) a (660, 822).

Bi-0),000; Bi-(0,002; Bi	-0,005; E	Bi-0,020;	Bi-0,050	v hmoti	iostnýc	h perce	ntách	
Materiál	Hmotn. % Fe		Hmotn. % Ti		Hmotn. % Zn		Hmotn. % Mn		Hmotn. % Bi	
	s	т	s	Т	s	т	s	т	s	Т
Bi-0,000		47,4		8,6	_	2,8		1,4	<u> </u>	_
Bi-0,002	37,4	47,7	10,3	9,1	1,9	2,8	1,1	1,4	6,1	_
Bi-0,005	35,4	46,6	7,9	8,8	2,1	2,5	1,1	1,5	13,4	
Bi-0,020	22,8	46,3	11,1	8,8	1,5	2,6	0,8	1,4	33,7	
Bi-0,050	19,1	47,1	11,0	8,3	1,1	2,9	0,7	1,4	37,6	

Tabułka III Výskyt Fe, Ti, Zn, Mn a Bi vo svetlých (S) a tmavých (T) fázach materiálov Bi-0,000; Bi-0,002; Bi-0,020; Bi-0,020; Bi-0,050 v hmotnostných percentách

S — svetlá fáza T — tmavá fáza

Potvrdenie predpokladu uvedeného v práci [3], že Bi_2O_3 nevchádza do feritovej fázy, ale umiestňuje sa po hraniciach feritových zŕn, je na obr. 7 (príl.). Pred analýzou bola vzorka materiálu čiastočné leptaná spôsobom ako pre optickú mikroskópiu, aby sa zviditeľnili hranice zŕn materiálu.

DISKUSIA VÝSLEDKOV

Výsledky sledovania vplyvu Bi_2O_3 na elektrické a magnetické vlastnosti sú súhrnne uvedené v tab. I a na obr. 1. Najsilnejšiu závislosť od prídavku Bi_2O_3 prejavili merný elektrický odpor ϱ , vložené straty $N_{2_{\pi}}$, fázový posuv $\Delta \varphi/\text{cm}$ a permeabilita $\mu_{\rm r}$. Prídavok Bi_2O_3 umožňuje znížiť vypaľovaciu teplotu o ca 200 K, čím sa zabráni tvorbe iónov Fe²⁺, ktoré sú zdrojom zvýšených vložených strát feritového materiálu. Ako je vidieť z priebehu jednotlivých parametrov, optimálnym materiálom je Li—Ti—Zn ferit s množstvom prídavku Bi-0,005.

Na priebehu termogravimetrického záznamu možno vidieť štyri typické oblasti. V teplotnom intervale od 293 do 413 K sa odparuje voda, ktorá sa do vzoriek dostala s vodným roztokom PVA ako pojidlom. Potom až do teploty 673 K nastáva prudký pokles hmotnosti, ktorý je vyvolaný únikom splodín vzniknutých spálením PVA. Pokles hmotnosti až na teplotu výdrže je pri rôznom obsahu bizmutu rôzny. U zloženia Bi-0,000, Bi-0,005 v rozmedzí teplôt 673 až 843 K nedochádza k úbytku hmotnosti. Pokles hmotnosti od teploty 843 K je spôsobený úbytkom kyslíka, ktorý vznikol redukciou mangánu Mn⁴⁺ na Mn³⁺ [12]. Vo všetkých troch prípadoch je monotónne zväčšovanie úbytku hmotnosti až do teploty izotermickej výdrže 1323 K/5h. K úbytku hmotnosti dochádza aj počas izotermickej výdrže (0,08 %). Počas

programového chladnutia dochádza u vzoriek Bi-0,000 a Bi-0,005 k miernemu (0,03 %) dosycovaniu materiálu kyslíkom a u vzorky Bi-0,050 k výraznejšiemu (0,09 %) zvyšovaniu hmotnosti.

Pri pozorovaní mikrosnímok materiálov Bi-0,000, Bi-0,005, Bi-0,050 je nápadný vplyv prídavku Bi na rovnomernosť zrna. Je tiež vidieť, že nedochádza k uzatváraniu pórov vo vnútri zŕn. Hoci z hľadiska magnetických parametrov, ako H_{c} , b sa žiada čo najväčšie a rovnomerné zrno, ako je v materiáli Bi-0,050, nedosiahli sa u neho očakávané mikrovlnné parametre a to pre vznik značných pórov a bublín viditeľných aj na povrchu vypálených vzoriek. Závislosť pórovitosti a zmraštenia od vypaľovacej teploty je v tab. II. Predpokladáme, že bubliny vznikli tým, že vypaľovacia teplota 1323 K je už dostatočná na to, aby dochádzalo k vyparovaniu bizmutu. Predpoklad je podopretý aj javom, ktorý sme pozorovali po výpale. Vzorky vypaľované v keramickom puzdre boli podsypané práškovým Al_2O_3 . Po výpale sa v blízkom okolí vzoriek pozorovalo žlté sfarbenie Al_2O_3 , ktorého intenzita bola úmerná prídavku Bi₂O₃.

Z tabuľky III možno urobiť jednoznačný uzáver, že bizmut nevchádza do tmavej feritovej fázy a je len vo fáze svetlej, čo podopiera správnosť tvrdenia autorov [3], [4], [5], [6], [7], že Bi₂O₃ nevytvára s feritom tuhý roztok. Nameraná hodnota mriež. kového parametra bola 0,8530 nm. V rámci chyby v určovaní mriežkového parametra sa nepozorovali rozdiely v mriežkových parametroch medzi jednotlivými vzorkami Bi-0,000 až Bi-0,050. Na snímke obr. 7 je jednoznačne vidieť, že svetlá fáza sa vyskytuje len po hraniciach zŕn.

ZÁVER

Vplyvom MnO₂ a Bi₂O₃ na Li—Ti—Zn ferit sa dosiahli: vyšší merný elektrický odpor $\rho \sim 10^{\circ} \Omega$ m, straty $N_{2\pi}$ pod 1 dB a zvýšil sa fázový posuv $\Delta \varphi$ /cm na hodnotu $\sim 56^{\circ}$. Pozorovaním vzoriek elektrónovým mikroanalyzátorom sa potvrdil mechanizmus malého prídavku Bi₂O₃ ako tavidla a vznik novej fázy bohatej na bizmut. Priebeh tepelného spracovania sa sledoval termogravimetrickou analýzou. Prídavok Bi₂O₃ umožňuje výpal okolo 1273 K, kedy dochádza k dostatočnému zhusteniu Li-Ti-Zn feritu. Ukázala sa možnosť dosiahnuť väčšiu rovnomernosť zrna prídavkami Bi₂O₃. Otázku vhodnosti Bi₂O₃ ako tavidla nepokladáme za uzavretú a bude potrebné skúmať možnosť použitia aj iných tavidiel.

Literatúra

- [1] Dione C. F.: J. appl. Phys., 40, 4486 (1969).
- [2] Van Uitert L. G., Proc. IRE, 44, 1294 (1956).
- [3] Durag-Žabon K. D.: Izv. AN SSSR, Neorganičeskije materialy, 8, 505 (1972).
- [4] Sitidze J., Sato Ch.: Ferrity, red. Petrov J. J., str. 144. Izd. ,,Mir", Moskva 1964.
- [5] Glotov V. G.: Poroškovaja metallurgija, 74, 124 (1969).
- [6] Glotov V. G., Pivovarov L. Z.: AN SSSR, Neorganičeskije materiály 5, 2133 (1969).
- [7] Tretjakov J. D., Olejnikov N. N., Granin V. A.: Fizikochijmičeskije osnovy termičeskoj obrabotki ferritov, str. 32. IMU Moskva 1973.
- [8] Viting L. M., Golubkova G. J.: Vestnik Moskovskovo universiteta, Chimija, 6, 60 (1965).

[9] Dugar-Žabon K. D., Ščerbakova A. N., Chutoreckaja N. H.: Ferrity, red. Sirota N. N., str. 312. IZD. "Nauka i technika", Minsk 1968.

- [10] Levin E. M., Robbin, C. R., Mc Murdie: Phase Diagrams for Ccramists, s. 125. Columbus Ohio: American Ceramic Society, 1964. [11] Remy H.: Anorganická chemie, I. diel, 2. vyd., str. 228. SNTL, Praha 1971.
- [12] Remy H.: Anorganická chemie, II. diel, 2. vyd., str. 233. Praha 1971.

ВЛИЯНИЕ ЛОБАВОК MnO2 И Ві2O3 НА НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА МИКРОВОЛНОВОГ● Li—Ti—Zn ФЕРРИТА

Ладислав Мацко. Анна Грускова

Каведра электротехнологии ЭФ Словаикого политехнического инститита Кафедра теоретической и экспериментальной электротехники ЭФ Слованкого политехнического инститита. В ратислава

В работе приводятся результаты, полученные при исследовании влияния небольших добавок Мп ионов 0,050/отн. единиц и Ві ионов 0,002, 0,005, 0,020, 0,050/отн. единиц на свойства замещенного Li-феррита системы Li0,625 Те1,925 Тi0,350 Zn0,100 О4. Измерялись следующие параметры: удельное электрическое сопротивление g, коэрцитивное поле Hc, отношение $b = B_r/B_m$, магнетизация насыщения M_s , температура Кюри T_c , ширина резонансной линиц ΔH , микроволновые магнитные потери N_{2n} , фазовый сдвиг на единицу длины $\Delta \varphi/L$, магнитная проницаемость.

Отдельные материалы получены керамическим методом. Измеренные величины приводятся в табл. І и графически изображаются на рис. 1. Для объяснения физических процессов, протекающих во время обжига, были приготовлены термогравиметрические записи материалов Ві-0,000, Ві-0,005, Ві-0,050. (рис. 2)

На рис. 3, 4, и 5 иллюстрируется влияние добавки Ві2О3 на микроструктуру исследуемого материала.

В табл. II приводится объемный вес у₀, пористость р и усалка и материалов Bi-0,000, Bi-002, Bi-0,005, Bi-0,020, Bi-0,050 при разных температурах обжига. Взаимодействием Ві2O3 со шпинельной фазой достигается интенсивная усадка и уплотнение уже вблизи 1200 K.

Розмещение небольших добавок в объеме материала исследовалось с помощью электронного микроанализатора JXА-5А.

Результаты количественного анализа проволятся в табл. III. Из этого определённо вытекает, что висмут не вступает в ферритовую фазу. Как следует из рис. 6 и 7 висмут находится только в светлой фазе. Измерение параметра решетки показывает, что Ві2Оз не вступает в ферритовую фазу. Параметр решетки с повышающимся содержанием Ві2О, не изменяется.

- Рис. 1. Графическая зависимость параметров T_c, M_s, b, H_c, µ_r, ΔH, \varrho, N_{2π}, Δφ/L материалов Bi-0,000, Bi-0,002, Bi-0,005, Bi-0,020, Bi-0,050. Рис. 2. Убыль массы материалов Bi-0,000, Bi-0,005, Bi-0,050 во время процесса обжига.
- Рис. 3. Микросъемка структуры материала Bi-0,000.
- Рис. 4. Микросъемка структуры материала Ві-0,005.
- Рис. 5. Микросъемка структуры материала Bi-0,050.
- Рис. 6. Композиция материала Bi-0,050.
- Рис. 7. Композиция материала Ві-0,020. Перед экспонированием образец травился, чтобы лучше проявились границы зерен.

THE EFFECT OF ADDITIVES MnO2 AND Bi2O3 ON SOME PROPERTIES OF THE MICROWAVE Li-Ti-Zn FERRITE

Ladislav Macko, Anna Grusková

Department of Electrotechnology

Department of Theor. and exp. electrotechnics SVŠT, Elektrotechnické fakulte, Bratislava

The results of the observation of the influence of small additions of manganese ions 0,050 ions per formula unit and of bismuth ions 0,002, 0,005, 0,020, 0,050 per formula unit on the properties of composed Li-ferrite system.

Lio, 525 Fe1, 925 Tio, 350 Zno, 100 O4 are reported. The following parameters were measured: specific electrical resistance ρ , coercitive force H_c , the ratio $b = B_r/B_m$, saturation magnetisation M_s , Curie temperature T_{c} , resonance line width ΔH , microwave magnetic losses $N_{2\pi}$, phase shift per length unit $\Delta \varphi / L$ magnetic permeability μ_r . Particular materials were prepared by the ceramic method.

The results of the measurement are summarized in Table No I and depicted in Fig. No 1. In order to explain the physical processes taking place during the sintering temperature the thermogravimetrical records of the materials Bi-0,000, Bi-0,005, Bi-0,050 were performed.

The Figs No 3, 4 and 5 illustrate the influence of the addition of Bi_2O_3 on the microstructure of, the observed material.

Table II shows the bulk density γ_0 , porosity p and shrinkage ψ of Bi-0,000, Bi-0,002, Bi-0,005 Bi-0,020, Bi-0,050 materials at the various sintering temperature. The reaction of Bi₂O₃ with spinel phase induce sufficient densification at about 1200 K.

The distribution of the small ion additions in the bulk material were observed by the X-ray microanalyser JXA-5A.

The results of quantitative analysis are in Table No III. It can be unambiguously concluded that bismuth does not form the ferrite phase. It occurs as can be seen in the Fig. No 6 and No 7, only in the light intergranular Bi-rich second phase. The measurement of the lattice parameter has confirmed as well that Bi_2O_3 does not form the ferrite phase. The lattice parameter is not sensitive to the change of Bi_2O_3 contents.

Fig. 1. The graphic dependence of parameters of parameters, T_c , M_s , b, H_c , μ_r , ΔH , ϱ , $N_{2\pi}$, $\Delta \varphi | L$ of Bi-0,000, Bi-0,002, Bi-0,005, Bi-0,020, Bi-0,050 materials.

Fig. 2. Mass loss of materials Bi-0,000, Bi-0,005, Bi-0,050 during temperature processes.

Fig. 3. Photomicrograph structure of material Bi-0,000.

Fig. 4. Photomicrograph structure of material Bi-0,005.

Fig. 5. Photomicrograph structure of material Bi-0,050.

Fig. 6. Composition of material Bi-0,050.

Fig. 7. Composition of material Bi-0,020. The specimen was etched before exposition to pick up the boundary of grains.







- Obr. 3. Mikrosnímka štruktúry materiálu Bi-0,000. Obr. 4. Mikrosnímka štruktúry materiálu Bi-0,005.
- Obr. 5. Mikrosnímka štruktúry materiálu Bi-0,050.

Obr. 6. Kompozícia materiálu Bi-0,050.

7

Obr. 7. Kompozícia materiálu Bi-0,020. Pred exponovaním vzorka leptaná, aby sa prejavili hranice zín.



20 μт